

ПРОБООТБИРАНИЕ И АНАЛИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Справочник

Под редакцией
И. Ф. БАРЫШНИКОВА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Г. Ф. БАРЫШНИКОВ
И. Ф. БАРЫШНИКОВ



Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1978

Рецензенты: проф. М. Д. Ивановский, канд. техн. наук В. Н. Петренко,
канд. хим. наук Н. В. Прокофьева

И. Ф. БАРЫШНИКОВ, Н. Н. ПОПОВА,
В. А. ОРОБИНСКАЯ, В. П. ХРАПАЙ,
Е. А. МАРЕНКОВ, Л. А. ВЫСОЦКИЙ,
С. Н. ГИНЗБУРГ, В. Г. ЛЕВИАН, М. П. ЮФА,
А. А. КУРАНОВ, А. П. АДАХОВСКИЙ,
В. М. КАРБОЛИН, Г. И. САТАРИНА,
С. М. АНИСИМОВ, М. П. БУРМИСТРОВ,
Н. Л. ФИШКОВА, Э. Е. МАЙЗИЛЬ

УДК 669.21/23 : 620.113 + 543.062/061

Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник.
2-е изд. М., «Металлургия», 1978. 432 с. с ил. Барышников И. Ф., Попова Н. Н., Оробинская В. А. и др.

Приведены главнейшие физико-химические свойства благородных металлов, подробно изложены основные методы и схемы пробоотбирания и анализа их в рудах, россыпях, продуктах обогащения и металлургической обработки.

При определении низких содержаний благородных металлов особое внимание уделено современным методам их предварительного концентрирования с использованием ионного обмена, экстракции, соосаждения и других приемов аналитической химии. Даны практические рекомендации по оценке качества выполняемых анализов и применения для этих целей методов математической статистики.

Справочник рассчитан на специалистов-аналитиков, работающих в горно-металлургической промышленности и других отраслях народного хозяйства, использующих благородные металлы в сфере промышленного производства. Может быть полезен студентам металлургических и химических факультетов высших учебных заведений. Ил. 143. Табл. 93. Список лит.: 284 назв.

© Издательство «Металлургия», 1978

П 31008—147 4—78
040 (01)—78

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Раздел первый	
ПРОБООТБИРАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	9
Глава I. ОСНОВЫ ОПРОБОВАНИЯ	9
1. Общие принципы пробоотбирания	15
2. Выбор схемы сокращения проб	18
3. Контроль процессов пробоотбирания	22
4. Контроль обработки проб	23
5. Контроль анализов	26
6. Некоторые приемы математической статистики, используемые при обработке текущих результатов анализа	32
7. Общий контроль опробования	32
8. Отбор и подготовка проб для технологических испытаний	34
Глава II. МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ	34
1. Методы пробоотбирания	36
2. Механические пробоотбиратели	42
3. Области применения механических пробоотбирателей	42
Глава III. ПРАКТИКА ПРОБООТБИРАНИЯ РУД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	42
1. Общие принципы отбора и разделки проб	44
2. Методы сокращения проб и применяемая аппаратура	51
3. Отбор проб от флюсовых руд и концентратов	56
4. Отбор проб от товарных медных и полиметаллических концентратов	58
5. Отбор проб от продуктов металлургического производства	63
6. Отбор проб от металлов и сплавов	66
7. Отбор проб от цинковых осадков	68
8. Отбор проб от медьэлектролитных шламов	70
9. Отбор проб от солей благородных металлов	70
10. Отбор проб от богатых и бедных промышленных растворов	70
11. Отбор проб от рудных пульп	72
12. Отбор проб от бытовых вод	72
13. Отбор проб пыли отходящих газов	73
14. Отбор проб от изделий и полуфабрикатов, содержащих благородные металлы	73
Глава IV. ОПРОБОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ОБРАБОТКИ	81
1. Общие сведения о россыпях	81
2. Эксплуатационное опробование россыпей	82
3. Контроль процессов обогащения и обработка первичных проб	88
4. Отбор проб от галл	90
5. Схемы отбора проб при обогащении россыпей	91
6. Опробование самородного золота	92
7. Особенности состава и опробования шлиховых концентратов	98

Глава V. ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ЛАБОРАТОРНЫХ ПРОБ	101
1. Техническая документация проб	101
2. Определение влажности проб руд и продуктов, поступающих в лабораторию	102
3. Дробление и измельчение проб	103
<i>Раздел второй</i>	
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	109
Глава VI. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	109
1. Золото и серебро	109
2. Платина и металлы платиновой группы	111
3. Изотопы благородных металлов	113
4. Сплавы благородных металлов	114
Глава VII. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ	116
1. Общие сведения	116
2. Классификация руд	117
3. Реактивы, применяемые в пробирном анализе	118
4. Основы тигельной плавки	120
5. Тигельная плавка руд I класса	125
6. Тигельная плавка руд II класса	131
7. Тигельная плавка руд III класса	137
8. Тигельная плавка руд IV класса	138
9. Специальные методы пробирной плавки на золото и серебро	143
10. Области применения пробирного анализа для определения золота и серебра	145
Глава VIII. ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА	148
1. Химизм процесса	148
2. Практика шерберования	149
Глава IX. КУПЕЛИРОВАНИЕ И РАЗВАРИВАНИЕ	151
1. Основы купелирования	151
2. Потери золота и серебра при купелировании	153
3. Разделение и квартование золото-серебряных королек	156
Глава X. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	158
1. Анализ хвостов золотонизвлекательных фабрик	158
2. Анализ концентратов и продуктов металлургических заводов	162
3. Анализ обогащенных продуктов золотодобывающей, медной и ювелирной промышленности	172
4. Анализ сплавов, полуфабрикатов и изделий ювелирного производства	179
Глава XI. ОБОРУДОВАНИЕ ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ	183
1. Пробирная посуда	183
2. Печи для тигельной плавки	191
3. Печи для купелирования	201
4. Весы и взвешивание	207
5. Весовая комната	211

Глава XII. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ	212
1. Характеристика токсических веществ, применяемых в пробирных лабораториях	212
2. Меры предупреждения профессиональных заболеваний	213
Глава XIII. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	215
1. Пробирные методы анализа	215
2. Титриметрические методы анализа	222
3. Спектральные методы анализа	226
Глава XIV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	237
1. Титриметрические методы	237
2. Гравиметрические методы анализа	252
3. Спектральный анализ продуктов аффинажного производства	260
4. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	280
5. Физические методы анализа	296
6. Комбинированные методы анализа	305
<i>Раздел третий</i>	
АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	314
Глава XV. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ	314
1. Общая характеристика руд и продуктов, содержащих металлы платиновой группы	314
2. Коллектирование металлов платиновой группы в пробирном анализе	315
3. Пробирное коллектирование металлов платиновой группы в свинцово-серебряном коллекторе	316
4. Пробирное коллектирование металлов платиновой группы в медном и медно-никелевом коллекторах	317
5. Роль серебра при анализе металлов платиновой группы	318
6. Шерберование и купелирование серебряносвинцового сплава, содержащего металлы платиновой группы	319
7. Пробирный метод анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы	320
8. Пробирный анализ продуктов, содержащих осмий и рутений	321
9. Процессы обжига серусодержащих материалов	322
10. Пробирная плавка огарков	323
Глава XVI. КОМБИНИРОВАННЫЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	323
1. Пробирно-химический метод анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы	325
2. Атомно-абсорбционное определение металлов платиновой группы, золота и серебра	328
3. Спектральный анализ	340
4. Химико-спектральный анализ	344
5. Физико-химические методы анализа	344

Глава XVII. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ 358

1. Химические методы вскрытия руд и продуктов их переработки 358
2. Методы концентрирования благородных металлов 361
3. Химические и некоторые физико-химические методы разделения платиновых металлов и их конечного определения 364
4. Схема полного химического анализа благородных металлов в различных природных и промышленных продуктах 370
5. Анализ шликовой платины 374

Глава XVIII. АНАЛИЗ ЗАВОДСКИХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ 379

1. Химические и комбинированные методы анализа 379
2. Спектральные методы анализа 388
3. Анализ бинарных сплавов методом т. э. д. с. 394

Глава XIX. АНАЛИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВАХ, ИЗДЕЛИЯХ И ПРОДУКТАХ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА 399

1. Пробирный метод анализа 399
2. Титриметрические методы 402
3. Гравиметрические методы определения металлов платиновой группы 404

Глава XX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ 410

1. Основы метода, применяемые материалы и реактивы 410
2. Анализ самородного золота и изделий 412
3. Анализ с помощью хлорного золота 412
4. Определение пробы серебра 414
5. Анализ серебряных изделий и сплавов с применением железосинеродистого калия $[K_2Fe(CN)_6]$ 415
6. Анализ платиновых изделий 415
7. Анализ палладиевых сплавов и изделий 416

Список литературы 418

Предметный указатель 428

Светлой памяти
В. Г. Агеевкова, С. М. Анисимова,
О. Е. Звягинцева, В. Я. Мостовича,
А. В. Николаева, И. Н. Плаксина,
Н. К. Пишеницына, И. И. Черняева
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1968 г. издательство «Металлургия» выпустило в свет книгу «Справочное руководство по пробоотбиранию и анализу благородных металлов».

За период, прошедший со дня издания этой книги до настоящего времени, прошло около 10 лет. В течение этого времени научно-исследовательскими институтами и лабораториями специализированных отраслей народного хозяйства проведена значительная работа по совершенствованию процессов пробоотбора руд и продуктов, содержащих благородные металлы, и разработаны новые прогрессивные методы их количественного определения в пробах различного и часто весьма сложного физико-химического состава.

В практике аналитической химии для определения низких содержаний благородных металлов получили большое распространение методы их предварительного концентрирования с последующим анализом обогащенных продуктов с помощью современной инструментальной аппаратуры.

Растущие с каждым годом масштабы переработки минерального сырья и рост потребления благородных металлов в народном хозяйстве в целом настоятельно требуют непрерывного качественного совершенствования методов отбора и анализа проб с учетом специфической ценности опробуемых продуктов, их минералогического и вещественного состава и физико-химических свойств.

При подготовке настоящего справочника авторы использовали современные научные разработки в этой области, выполненные многими академическими и отраслевыми институтами и специализированными фабрично-заводскими лабораториями и изложенные в последние годы в трудах всесоюзных совещаний и семинаров по химии и анализу благородных металлов и в специальной технической литературе.

Были учтены также критические замечания и пожелания инженерно-технической общественности, высказанные в 1968 г. при обсуждении первого издания книги на читательской конференции в г. Иркутске, а также рекомендации, полученные от разных учреждений и лиц по обновлению ранее опубликованных материалов с учетом последних достижений аналитической химии и современной инструментальной аппаратуры.

Авторы выражают надежду, что предлагаемая читателю книга будет содействовать дальнейшему росту деловой квалификации пробиреров и аналитиков различных отраслей народного хозяйства и улучшению технического уровня контроля производственных процессов. Это будет способствовать в свою очередь более полному и комплексному извлечению благородных металлов и достижению более высоких показателей эффективности производства, предусмотренных в решениях XXV съезда КПСС.

В составлении справочника принимали участие следующие авторы: И. Ф. Барышников (гл. I—V, X, XIII, XIV, XVI, XVII, XX), Н. Н. Попова (гл. V—IX, XI, XII), В. А. Орбинская (гл. XV, XVI), В. П. Храпай (гл. XIV),

[Е. А. Маренков], Л. А. Высоцкий (гл. III, X, XIII, XIV, XVI, XIX), С. И. Гинзбург (гл. XVI, XVII), В. Г. Левнин (гл. XVIII), М. П. Юфа (гл. XVIII), А. А. Куранов (гл. XVIII), А. П. Адаховский (гл. XVIII), В. М. Карболин (гл. XVIII), Г. И. Сатарина (гл. XIII), С. М. Анисимов (гл. XV), М. П. Бурмистров (гл. I), Н. Л. Фишкова (гл. XIII и XIV), и Э. Е. Майзель (гл. XIV).

Авторы пользуются случаем сердечно поблагодарить рецензентов книги проф. М. Д. Ивановского, канд. техн. наук В. И. Петренко и канд. хим. наук И. В. Прокофьеву за ценные замечания и советы, сделанные ими при просмотре рукописи.

Полезные советы и рекомендации были также получены от канд. техн. наук О. Б. Фальковой, канд. физ.-матем. наук В. Д. Малых, Л. И. Чечулиной, М. А. Лупаковой и от ряда других специалистов-аналитиков, в связи с чем авторы выражают им свою глубокую признательность.

* Раздел первый

ПРОБООТБИРАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Глава I. ОСНОВЫ ОПРОБОВАНИЯ

1. Общие принципы пробоотбирания

Систематическое опробование руд, продуктов обогащения и металлургического производства — важнейшее звено контроля технологического процесса при добыче сырья и последующей переработки его с целью максимального извлечения полезных компонентов [1]. Процесс опробования состоит, как известно, из двух последовательно осуществляемых операций¹:

1) пробоотбирания, или взятия средней пробы от определенного количества опробуемого продукта;

2) анализа вещества (химического, пробирного и др.), выполняемого с конечной средней пробой.

В процессе пробоотбирания в зависимости от поставленных целей могут быть выделены:

а) первоначальная или генеральная проба, отбираемая от большой массы исходного вещества или материала; отбор такой пробы — наиболее трудоемкая и сложная часть процесса пробоотбирания;

б) частичные, или промежуточные, пробы, отбираемые при сокращении первой пробы;

в) средняя лабораторная (паспортная) или конечная проба, поступающая в лабораторию для анализа.

На горнодобывающих предприятиях, обогатительных фабриках, металлургических заводах, а также в случае проведения геологоразведочных работ пробы часто приходится отбирать от больших масс руд, концентратов и металлургических продуктов, между тем как для последующих анализов в лабораторию направляют лишь среднюю пробу этих материалов массой не более 1—2 кг.

К средней лабораторной (паспортной) пробе в связи с этим предъявляются следующие требования:

а) по количеству и распределению содержащихся в ней компонентов она должна соответствовать среднему составу опробуемого материала;

б) масса этой пробы должна обеспечить необходимое количество и точность последующих анализов или намеченных при технологических исследованиях опытов.

В зависимости от назначения пробы конечная масса ее может быть различной. Так, для физико-химического и инструментальных методов анализа масса средней лабораторной пробы может составлять от 1 до 200 г.

Для пробирного анализа на благородные металлы масса средней пробы должна быть не менее 250—2000 г с тем, чтобы в зависимости от содержания в ней ценных металлов можно было бы отобрать несколько параллельных навесок (от 3 до 8) по 25, 50, 100 или даже по 200 г. Указанная проба для анализа должна быть измельчена до крупности 0,074 мм.

Для лабораторного исследования массу конечной пробы определяют в зависимости от объема и целей исследования, обычно она составляет 50—2000 кг.

Для получения представительной средней пробы исходную руду подвергают стадийному дроблению, перемешиванию и сокращению до минимально допустимой массы при данной крупности измельчения. Необходимая и достаточная

¹ В современной практике наметилась тенденция одновременного проведения этих двух операций непосредственно в потоке целого ряда технологических продуктов.

масса материала, отбираемого для получения представительной пробы от руд, содержащих благородные и цветные металлы, зависит от ряда факторов, главнейшими из которых являются:

- 1) крупность кусков опробуемого материала;
- 2) содержание полезного компонента в материале, подлежащем опробованию;
- 3) равномерность распределения полезного компонента в массе материала или продукта.

Зависимость между массой пробы, до которой допускается вести сокращение, и крупностью составляющего ее материала длительное время изучали различные исследователи. Везин (1886 г.) считал [2, 3], что при одинаковом размере и правильной кубической или шарообразной форме кусков, составляющих пробу, число кусков будет оставаться постоянным на всех стадиях дробления и сокращения пробы, если массы ее на различных стадиях разделки будут находиться в пропорции

$$W_1/W_2 = d_1^3/d_2^3 \quad (1)$$

где d_1 и d_2 — размеры частиц материала, составляющего отбираемую или сокращаемую пробу;

W_1 — необходимая масса пробы при размере частиц материала d_1 ;

W_2 — то же, при размере частиц d_2 .

Вводя коэффициент пропорциональности K , зависимость (1) можно представить в виде уравнения

$$W = Kd^3 \quad (2)$$

Так как масса пробы, согласно формуле Везина, определяется в виде функции третьей степени от диаметра кусков, то расчеты по максимальному размеру кусков приводили на практике к получению очень больших значений W .

Брантон [2, 3] предложил другую формулу, определяющую зависимость массы проб, получаемых в процессе сокращения, не только от величины кусков руды, степени ее однородности и содержания элемента, но и от целого ряда других факторов. Формула, предложенная Брантоном, имела следующий вид:

$$W = \frac{D^3 \delta \beta}{1000 \rho} \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1 \right), \quad (3)$$

где W — масса пробы, кг;

D — диаметр максимальных частиц (кусков), до которого измельчена руда в данной пробе, мм;

δ — плотность частиц наиболее богатого минерала, г/см³;

β — содержание металла в данной пробе, %;

α — содержание металла в наиболее богатом минерале, %;

n — число наибольших частиц (кусков) наиболее богатого минерала, находящихся в избыточном или недостаточном количестве в данной пробе;

f — отношение действительной массы наибольшей частицы наиболее богатого минерала, прошедшего через сито с размером отверстий D , мм, к массе в кубической степени этого минерала со стороны, равной отверстию того же сита;

p — допустимая ошибка опробования, равная ошибке химического анализа, % (отн.).

Теоретически более обоснованная формула Брантона повторяет, однако, спорное положение Везина о зависимости массы пробы от диаметра максимальных частиц в кубической степени и, кроме того, вносит в методику опробования ряд субъективных элементов, затрудняющих получение достоверных результатов.

Ричардс на основе анализа работы многих горнорудных предприятий пришел к выводу, что изменение массы проб, обеспечивающих надежную точность опробования, приблизительно пропорционально изменению квадрата диаметра максимальных частиц. Положения Ричардса впоследствии были проверены Чечоттом применительно к ряду типичных золотосодержащих руд, что позволило ему

с достаточной надежностью для практики предложить следующее уравнение для расчета необходимой массы пробы:

$$W = Kd^2 \quad (4)$$

где W — масса первоначальной пробы, кг;

d — диаметр куска максимального размера, мм;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от характера руды.

В формуле Ричардса—Чечотта (4) показатель степени, равный двум, в значительной степени погашает превышение масс проб вследствие определения их по максимальному, а не по среднему диаметру.

Анализ практического опыта многих горнорудных предприятий и ряд теоретических предположений позволили Ричардсу и Чечотту предложить известную в теории опробования таблицу, определяющую зависимость коэффициента K от крупности руды, неоднородности ее состава и ценности определяемого компонента (табл. 1).

Дальнейшие исследования показали, что величина показателя степени в уравнении, определяющем зависимость массы пробы от диаметра частиц со-

Т а б л и ц а 1
Предельная масса проб, кг, в зависимости от диаметра наибольшего куска, и ценности опробуемой руды (по Ричардсу—Чечотту)

Диаметр наибольшего куска, мм	Очень убогие или очень однородные руды ($K = 0,2$)	Убогие или однородные руды ($K = 0,7$)	Средние руды (полиметаллические)		Богатые или неоднородные руды ($K = 9$)	Золото-, содержащие руды
			$K = 1,6$	$K = 3,5$		
203,2	8 720	29 060	—	—	—	—
152,4	4 900	16 340	36 320	—	—	—
127,0	3 400	11 350	25 520	—	—	—
101,6	2 180	7 260	16 140	36 320	—	—
76,2	1 225	4 080	9 000	20 400	—	—
63,5	850	2 840	6 300	14 190	36 320	—
50,8	544	1 820	4 030	9 080	23 340	4 540
38,1	306	1 020	2 270	5 110	13 075	2 270
31,8	212	710	1 580	3 550	9 080	—
25,4	136	455	1 010	2 270	5 811	908
19,0	76	255	570	1 280	3 270	454
15,9	53	180	400	890	2 270	—
12,7	34	110	250	570	1 450	192
9,52	19	65	140	320	820	136
7,95	13	45	100	220	570	—
6,35	8,5	28	63	140	360	90,8
4,76	4,8	16	35	80	200	45,4
3,33	2,34	7,80	17	40	100	34,1
2,36	1,18	3,9	8,7	19,5	50	22,7
1,65	0,58	1,9	4,3	9,8	25	—
1,17	0,30	1,0	2,2	4,9	12,5	11,65
0,83	0,15	0,5	1,1	2,5	6,25	4,54
0,59	0,07	0,25	0,54	1,20	3,10	—
0,42	0,04	0,12	0,27	0,61	1,6	0,82
0,295	0,02	0,06	0,136	0,30	0,80	0,454
0,208	0,01	0,03	0,07	0,15	0,40	—
0,147	0,005	0,015	0,03	0,08	0,20	—
0,104	0,003	0,008	0,017	0,038	0,100	—
0,074	0,002	0,004	0,009	0,009	0,050	—

Т а б л и ц а 2. Надежная масса пробы золотосодержащей руды для различной крупности частиц (по К. Л. Пожарицкому)

Диаметр кусков, мм	Надежная масса пробы, кг	Коэффициент К	Диаметр кусков, мм	Надежная масса пробы, кг	Коэффициент К
50,8	4500	1,7	4,8	45	2,2
38,7	3250	2,2	3,2	34	2,5
25,4	950	1,5	—	—	—
19,1	450	1,2	1,65	11	4,1
12,7	180	1,1	0,85	4,5	6,2
9,7	135	1,5	0,57	1,8	5,6
6,4	90	2,2	0,20	0,45	10,0

* Рассчитан по формуле $W = Kd^2$.

ставляющего ее материала, не может быть величиной постоянной для руд различных типов и требует соответствующей корректировки.

Демонд и Хальфердаль предложили для определения массы первоначальной пробы W формулу следующего вида [2, 3]:

$$W = Kd^\alpha, \quad (5)$$

где α — принимают равным 1,5—2,6 для руд различного состава.

Величина коэффициента K в формуле (5) зависит прежде всего от содержания определяемого компонента в руде, размеров вкрашенности рудных минералов и характера их распределения в массе материала, т. е., в конечном счете, от неоднородности рудного материала при постоянном диаметре частиц, равном единице.

Значение показателя степени α в формуле (5) определяется при этом двумя положениями. Во-первых, он отражает изменение неоднородности пробы и количество частиц в пробе по мере ее измельчения (учитывая фактор вкрашенности). Во-вторых, он корректирует соотношение крупности частиц в пробе и превышение массы проб, происходящее за счет вычисления их по максимальному, а не по среднему диаметру. Таким образом, α зависит главным образом от механических свойств рудного материала: крупности, вязкости, трещиноватости, спайности и прочих особенностей, определяющих средний размер и форму частиц.

Демонд и Хальфердаль, предложив свою формулу для расчета сокращения проб, не дали конкретных указаний относительно методов экспериментального определения величины коэффициентов K и α .

Советские исследователи (К. Л. Пожарицкий, И. В. Барышев, П. Л. Каллистов и др.) опытными работами (1934—1939 гг.) показали, что пробы можно отбирать при значительно меньших значениях K , чем это рекомендовалось ранее [4—12]. По данным К. Л. Пожарицкого, надежные результаты при сокращении проб золоторудных месторождений достигаются при условиях, когда коэффициент K не является постоянным и возрастает по мере измельчения пробы (табл. 2).

При разведке и эксплуатации золоторудных месторождений, когда содержание золота в блоке подсчитывают не по одной, а по значительному количеству проб (выборок), К. Л. Пожарицкий допускает возможность использования более простой схемы сокращения проб без ущерба для точности опробования. Он рекомендует в этом случае пользоваться данными, приведенными в табл. 3.

Учитывая, что в формуле Демонда и Хальфердаля показатель степени дробный, что затрудняет ее использование, К. Л. Пожарицкий предложил с помощью логарифмирования выразить эту формулу в виде уравнения прямой:

$$\lg W = \lg K + \alpha \lg d. \quad (6)$$

Т а б л и ц а 3. Надежная масса пробы золотосодержащей руды, при разведке и эксплуатации золоторудных месторождений

Диаметр кусков, мм	Масса пробы, кг		Диаметр кусков, мм	Масса пробы, кг	
	руды с тонким невидимым золотом*	неравномерные руды с видимым золотом		руды с тонким невидимым золотом*	неравномерные руды с видимым золотом
12,7	22	45	3,2	4,2	8,5
9,7	15	30	1,65	1,3	2,7
6,4	11	22	0,85	0,5	1,1
4,8	5,5	11	0,1—0,15	0,025	0,05

* Или с золотом и сульфидами.

На графике по оси абсцисс откладывают массу пробы, а по оси ординат — величины соответствующих им кусков руды в миллиметрах. Точки пересечения обеих координат характеризуют при этом необходимые соотношения между диаметрами кусков руды и массами отвечающих им проб. Логарифмические диаграммы обработки проб различных руд, по К. Л. Пожарицкому, представлены на рис. 1.

При геологическом опробовании золотосодержащих руд, как показали работы П. Л. Каллистова [9—13], главнейшим фактором, определяющим степень неравномерности содержания золота в рудном материале, от которого зависит величина коэффициента K , а с ней и величина отбираемой массы пробы, является размер золотинок, часто широко изменяющийся даже в пределах одного месторождения. Указанные особенности позволяли П. Л. Каллистову распределить золотосодержащие руды по сложности опробования на три группы.

К первой группе отнесены руды месторождений или их зон, в которых относительно количество крупных золотинок весьма мало по отношению к мелким. Это преимущественно руды с невидимым золотом. Ко второй группе отнесены руды, в которых наряду с мелкими золотишками в относительно большем количестве содержатся золотишки среднего размера (от 0,1 до 0,6 мм). В третью группу

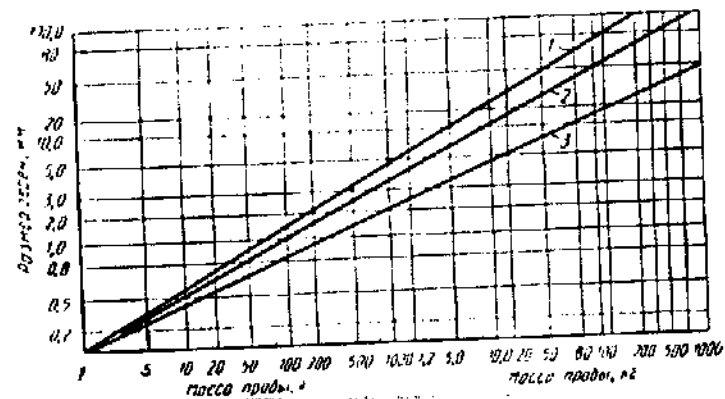


Рис. 1. Логарифмические диаграммы обработки проб по К. Л. Пожарицкому:

1 — пробы весьма равномерных руд ($\alpha = 1,8$); 2 — пробы равномерных руд ($\alpha = 2,0$); 3 — пробы неравномерных руд ($\alpha = 2,25$)

Таблица 4. Значения коэффициентов K и α в уравнении $W = Kd^\alpha$, по данным Н. В. Барышева и П. Л. Каллистова

Руды черных, цветных и редких металлов					Руды благородных металлов				
категория	технологическая характеристика руд	значения коэффициентов			категория	технологическая характеристика руд	значения коэффициентов		
		K	α				K	α	
			для проб малой массы	для валовых проб				для проб малой массы	для валовых проб
1	Весьма однородные	0,05	2,0	—	3	Весьма равномерные с тонким дисперсным золотом	0,1—0,2	2,0	1,8
2	С равномерным распределением компонентов	0,10	2,0	—	4	Неравномерные с мелким и средним по крупности золотом	0,3—0,5	2,0	1,8
3	Неравномерные	0,20	2,0	1,8	5	Весьма неравномерные с наличием крупного золота	0,5—1,0	2,0	1,8

Таблица 5. Оптимальные массы проб, подсчитанные при разных значениях K и α

Измельчение, мм	Значение α	Масса пробы руды, кг			
		первая группа, $K = 0,2$	вторая группа, $K = 0,4$	третья группа	
				$K = 0,8$	$K = 1,0$
—50	1,8	230	460	920	1150
—40	1,8	150	300	600	750
—30	1,8	92	184	368	460
—20	1,8	44	88	176	220
—15	1,8	26	52	104	130
—10	1,8	12,5	25	50	62
—8	1,8	8,5	17	34	42
—5	2,0	5,0	10	20	25
—3	2,0	1,8	3,6	7,2	9,0
—2,35 (меш)	2,0	1,1	2,2*	4,4*	5,6*
—2	2,0	0,8*	1,6	3,2	4,0
—0,15±0,07	Конечная проба	0,8	0,8	1,6	2,0

Примечание. Для руд крупностью 8 мм и более, при которой бороздовые пробы и значительная часть задиrkовых проб еще не сокращаются, массы последних подсчитаны по уравнению $W = Kd^{1,8}$.

* Сокращать пробы далее без доизмельчения не рекомендуется. Эту операцию следует проводить лишь после измельчения пробы до 0,15—0,07 мм.

включаются руды, содержащие наряду с мелким и средним золотом крупное золото.

Для обработки геологоразведочных проб золотосодержащих руд рекомендовано принимать следующие значения коэффициента K :

Группа руд	1-я	2-я	3-я
Значение K	0,2	0,4	0,8—1,0

Небольшие по массе разведочные бороздовые и задиrkовые пробы целесообразно обрабатывать по уравнению (4). Для проб со значительной первоначальной массой (например, валовые пробы, или пробы товарных руд), состоящих из большого количества крупного материала, следует пользоваться уравнением (5) при $\alpha = 1,8$.

По сложности обработки проб металлосодержащие руды в целом могут быть подразделены на пять категорий, представленных в табл. 4.

Оптимальные массы проб золотосодержащих руд, подсчитанные при указанных в табл. 4 значениях K и α , можно определить по табл. 5.

Приведенные в табл. 5 значения показателя степени α в уравнении $W = Kd^\alpha$ можно применять только при вычислении масс проб, взятых от материалов, не разделенных по крупности. Для руд, из которых мелочь предварительно удалена грохочением (при первой стадии сокращения), эти значения будут недостаточны.

2. Выбор схемы сокращения проб [2]

Выбор схемы сокращения пробы определяют следующие факторы:

- 1) вещественный (минерало-петрографический) состав материала;
- 2) характеристика его крупности;
- 3) объем выполняемых операций (масса опробуемого материала);
- 4) условия пробоотбирания (поток движущегося материала, перегрузка, отвал и т. д.).

Вещественный состав материала влияет на выбор коэффициента K и показателя степени α в формуле (5). Характеристика крупности показывает, какова должна быть степень измельчения e при переходе от большой массы первой пробы W_1 к малой массе конечной пробы W_m при степени сокращения $S = W_1/W_m$:

$$e = d_1/d_m.$$

где d_1 — первоначальный диаметр кусков, мм;

d_m — конечный диаметр кусков, мм;

W_1 — масса первоначальной пробы, кг;

W_m — масса конечной пробы, кг.

При сокращении пробы руды возможны два случая:

- а) исходный диаметр кусков руды настолько велик, что требуется дробление или измельчение пробы в две или несколько стадий;
- б) куски руды малы и соответствуют конечной величине массы пробы (дробление не требуется).

При сокращении значительных масс материала в схему пробоотбирания, как правило, включают операции предварительного и поперочного грохочения. В случае проб с малой массой вспомогательное грохочение исключают. При выборе степени сокращения, производимой за одну стадию, соотношение между массой сокращаемой пробы W_m , размером наибольшего куска d , характерной массой сокращенной пробы W_{m+1} , и степенью сокращения S можно найти по формуле

$$W_m \geq SKd_{m+1}^2.$$

Кроме этого, при выборе степени измельчения $e = d_n/d_{n+1}$ необходимо предусматривать также и удобную степень сокращения:

$$S = W_n/W_{n+1}.$$

Для нахождения числа приемов сокращения (m) и соотношения между степенью измельчения и сокращения можно пользоваться несколькими формулами. Если $W_n = Kd_n^2$ и $W_{n+1} = Kd_{n+1}^2$, то $W_n/W_{n+1} = d_n^2/d_{n+1}^2$ или

$$e = \frac{d_n}{d_{n+1}} = \sqrt{\frac{W_n}{W_{n+1}}} \cdot \sqrt{S} \quad (10)$$

т. е. необходимая степень измельчения e должна равняться корню квадратному из заданной степени сокращения пробы.

При квартовании пробы после каждого приема обычно сокращают в два раза: $W_n = 2W_{n+1}$. Поэтому число приемов сокращения в одной стадии m при квартовании может быть найдено из соотношения

$$S = \frac{W_n}{W_{n+1}} = 2^m \quad (11)$$

откуда степень измельчения

$$e = \sqrt{2^m} = 2^{m/2}; \quad (12)$$

$$\lg e = \frac{m}{2} \lg 2$$

или

$$m = \frac{2 \lg e}{\lg 2} = \frac{2}{0,301} \lg e = 6,65 \lg e \quad (13)$$

Если $e = 2$, то $m = 2$, следовательно, при наименьшей удобной степени измельчения $m = 2$ величина S будет равна 4, т. е. в каждой стадии измельчения должно быть не менее двух приемов сокращения.

Примеры определения степени сокращения проб

Степень измельчения для случая применения валковой дробилки может быть принята равной 8. Число приемов сокращения в одну стадию для этого случая, если проба подлежит дальнейшему максимально возможному сокращению, составит, согласно уравнению (13):

$$m = 6,65 \lg 8 = 6,65 \lg 8 = 6,65 \cdot 0,903 \approx 6,1.$$

Следовательно, дробление в валковой дробилке позволит применить шесть приемов сокращения пробы в одну стадию при степени сокращения $e = 64$.

Пр и м е р. Требуется сократить пробу вольфрамовой руды до лабораторной массы W_n , равной 0,3 кг. Проба характеризуется неравномерным распределением в ней зерен вольфрамита. Ввиду этого в формуле $W = Kd^2$ при $\alpha = 2$ коэффициент K может быть принят по табл. 4 равным 0,2.

Наибольшая масса пробы W_n составляет 80 кг, размер наибольших кусков d_1 равен 20 мм. Размер наибольшего куска лабораторной пробы определим по формуле

$$d_n = \sqrt{\frac{W_n}{K}} = \sqrt{\frac{0,3}{0,2}} = 1,25 \text{ мм.} \quad (14)$$

При сокращении пробы в n раз (число, кратное двум) необходимо следующее условие:

$$W_m \geq nKd_{m+1}^2 \quad (15)$$

Так как $Kd^2 = 0,2 \cdot 20^2 = 80$ кг, то сокращение пробы без дробления невозможно, поскольку масса ее в точности соответствует размеру наибольшего куска. Даже при первом квартовании в результате уменьшения массы пробы вдвое получилась бы 40-кг проба, что не отвечает расчету, произведенному по формуле определения наименьшей массы пробы.

Для дробления в первой стадии сокращения следует в данном случае применить щековую дробилку со степенью измельчения 4. В этом случае $d_1 = 20/4 = 5$ мм. Это даст возможность сократить пробу до массы $0,2 \cdot 5^2 = 5$ кг, т. е. степень сокращения S должна находиться в пределах $80/5 = 16$. Число приемов сокращения находим из уравнения (11) $2^m = S = 16$:

$$m = \lg 16 / \lg 2 = 4 \lg 2 / \lg 2 = 4.$$

При опробовании веществ, содержащих ковкие включения, следует воздерживаться от просеивания проб в предпоследних стадиях сокращения. В этом случае металлические включения нужно отсеять, взвесить отсеивы и пробу, проанализировать отсеивы и произвести пересчет содержания компонента в отсеиве на начальное его содержание в пробе.

Вторую стадию сокращения следует проводить при дроблении материала на дробильных валках при степени измельчения 4—8. При степени измельчения 4 число приемов сокращения m будет равно 4, а степень сокращения S 16. Таким образом, масса пробы составит $5000/16 = 312,5$ г. Размер наибольшего зерна будет равен $5/4 = 1,25$ мм, что соответствует поставленному условию.

При определении размера первой пробы следует иметь в виду, что величина ее будет тем больше, чем больше масса опробуемой партии и чем выше неоднородность вещества.

На пробоотбирательных установках, куда поступает руда из различных участков месторождений, первоначальную пробу чаще всего отбирают в пределах 10—20% от всего количества руды со степенью сокращения $S = 5-10$. В отдельных случаях при взятии пробы от небольших партий весьма богатых и неоднородных руд в первую пробу отбирают (методом квартования) 50% исходной массы. Этот при этом дальнейшее сокращение пробы производят также квартованием. Этот порядок применяют и при разделке проб, поступающих на технологические испытания. В случае большей однородности поступающей руды (или малой неоднородности ее) массу первоначальной пробы сокращают до 5%.

Примеры расчетов допустимых диапазонов сокращения и необходимого измельчения геологоразведочных проб [10, 13]

1. Проба взята бороздовым способом. Начальная масса пробы равна 20 кг, максимальная крупность кусков 50 мм. Требуется сократить пробу до 2 кг. Следует определить, до какого размера зерен нужно дробить эту пробу для обеспечения необходимой степени сокращения.

Руда, от которой отобрана проба, относится, согласно табл. 5, к первой группе, для которой коэффициент K может быть принят равным 0,2. Подставляя это значение K в уравнение (4), имеем

$$2 = 0,2d^2; \quad d = \sqrt{\frac{2}{0,2}} = \sqrt{10} \approx 3,5$$

или, округляя (до ближайшей меньшей целой), получаем $d = 3$ мм. Это же решение находится и по табл. 5, где крупности 3 мм при $K = 0,2$ соответствует необходимая масса пробы 1,8 кг.

2. Валовая проба массой 1000 кг измельчена до 30 мм. Нужно определить, до какой массы может быть сокращена эта проба заданной крупности.

Если известно, что в данной пробе размер золотинок достигает 0,2 мм, то величина коэффициента K может быть принята равной 0,4, а обработку ее в связи со сравнительно большой массой исходного материала целесообразно проводить по формуле (5) при $\alpha = 1,8$ (для крупных валовых проб). При $K = 0,4$; $\alpha = 1,8$ и $d = 30$ мм $W = 0,4 \cdot 30^{1,8}$ или $\lg W = \lg 0,4 + 1,8 \lg 30 = 1,603 + 1,8 \cdot 1,48 = 1,603 + 2,66 = 4,263$ или $W = 180$ кг. Согласно табл. 5, при крупности пробы 30 мм и $K = 0,4$ масса пробы будет равна 184 кг.

При исходной массе пробы 1000 кг она может быть сокращена до следующих размеров: в один прием — до 500 кг, в два приема — до 250 кг, в три приема — до 125 кг. Масса 125 кг, получаемая после третьего приема сокращения, уже недостаточна. Поэтому приходится ограничиться двумя приемами, остановившись на массе 250 кг, что несколько больше, чем необходимо (180 кг).

3. Контроль процессов пробоотбирания

В теории опробования наиболее существенное значение имеет правильное определение необходимого числа частичных проб и максимальной массы представительной пробы. Ошибки, допускаемые при этом, не должны превышать некоторых оптимальных значений, при которых отобранная проба не теряет своей представительности.

Ошибки опробования, в конечном счете, сводятся к величине возможных отклонений содержания определяемого компонента в конечной пробе от истинного содержания его в исходном материале.

Размеры и направленность этих ошибок зависят от ряда различных факторов. В связи с этим рекомендуется периодически контролировать выполнение всех операций, входящих в схему опробования. При отборе и сокращении проб имеют место статистические и технические погрешности.

Статистические погрешности

Статистические погрешности являются неизбежным следствием получения средней пробы, отбираемой по принципу сокращения.

Всякий объект опробования с точки зрения вариационной статистики рассматривается как общая генеральная совокупность проб, а отбираемая от нее средняя проба представляет собой выборочную совокупность, составленную из ряда значений отдельных проб, носящих название «вариант» [14—16]. О содержании ценного компонента в исходном материале судят по среднему значению выборочной совокупности.

Если обозначить через X содержание металла, определенного в пробе, а через A — действительное содержание металла в этом материале, то отклонение содержания в отдельных пробах от действительного среднего содержания будет выражаться алгебраической суммой получающихся отклонений:

$$\Delta X = X - A. \quad (16)$$

Сумма абсолютных значений частных отклонений проб $X - A$, разделенная на число проб n , определяет при этом среднюю величину отклонений (погрешности):

$$\sum_1^n \frac{X - A}{n}. \quad (17)$$

Величина среднего отклонения характеризует собою неоднородность, изменчивость совокупности или, другими словами, непостоянство содержания в отдельных частичных пробах.

В качестве показателя степени колеблемости признака в математической статистике принято пользоваться среднеквадратичным отклонением, представляющим собой корень квадратный из суммы квадратов отклонений каждого признака от среднего арифметического, деленного на число признаков (в данном случае — проб) без единицы:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (X - A)^2}{n - 1}}. \quad (18)$$

При большом количестве вариант значение $n - 1$ условно можно принять равным n , тогда степень колеблемости признака будет равна

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (X - A)^2}{n}}. \quad (19)$$

Иногда степень колеблемости признака оценивают дисперсией, представляющей собой квадрат среднего отклонения:

$$\delta^2 = \frac{\sum (X - A)^2}{n - 1}. \quad (20)$$

Величина δ характеризует абсолютную величину изменчивости признака, однако более показательной считается относительная величина изменчивости. Эта величина называется коэффициентом вариации, выражается в процентах и вычисляется по формуле

$$V = \frac{\delta}{A} \cdot 100. \quad (21)$$

Согласно теории вероятности, величина стандартной (среднеквадратичной) погрешности (или средней ошибки выборки) может быть определена по уравнению

$$\mu = \frac{\delta}{\sqrt{n}}, \quad (22)$$

т. е. величина μ прямо пропорциональна среднеквадратичному отклонению и обратно пропорциональна корню квадратному из числа вариант (наблюдений) в выборке.

Тогда относительная стандартная погрешность средней ошибки P , представляющей собою отношение среднеквадратичной ошибки к средней арифметической в процентах, будет составлять

$$P = \frac{\mu}{A} \cdot 100. \quad (23)$$

Подставляя вместо μ его значение δ/\sqrt{n} и заменяя значение δ через P , будем иметь

$$P = \frac{\mu}{A} \cdot 100 = \frac{AV}{100A\sqrt{n}} \cdot 100 = \frac{V}{\sqrt{n}}. \quad (24)$$

Отсюда можно получить среднее арифметическое значение стандартной погрешности с отклонением, не выходящим за пределы вероятности $\pm 0,683$.

Зная величину стандартного отклонения и задавшись допустимой величиной квадратичного отклонения средней погрешности, можно подсчитать количество необходимых вариант по формуле

$$n = \delta^2 / \mu^2 \quad (25)$$

или

$$n = V^2 / P^2. \quad (26)$$

Кривая, отвечающая уравнению $P = V/\sqrt{n}$, является гиперболой, которая асимптотически приближается к осям координат. Такой характер зависимости свидетельствует о том, что с увеличением n относительная стандартная погрешность уменьшается, принимая бесконечно малые значения при бесконечно большом n . Из этого следует, что как бы велики не были принятые при обработке проб значения: K и α , определяющие ту или иную массу пробы (n в конечном счете то или иное количество частиц в ней), всегда будет иметь место погрешность того или иного размера. Эта погрешность по существу является статистической; количество же частиц пробы и масса ее, определяющие величину ошибки, могут при этом рассматриваться как величины выборки.

Правильным подбором величин K и α статистическая погрешность может быть сведена до размера столь малого по сравнению с другими величинами, из которых складывается суммарная погрешность пробы, что на величине последней она практически не отразится.

При отборе проб от движущихся потоков руды наиболее правильное нормирование величины первоначальной средней пробы осуществляется частотой отсеивания проб, и масса общей пробы определяется умножением массы частичных проб на число последних. Число частичных проб и частота их отбора находятся в прямой зависимости от степени неоднородности рудного потока.

Частота отсекаания пробы для степени достоверности 95—96% в соответствии с теорией вероятности может быть определена по формуле

$$N = \frac{\sum X^2}{0,11R_n^2(n-1)}, \quad (27)$$

где $\sum X^2$ — сумма квадратов величин отклонений от среднего арифметического, найденного для n проб;

R_n — допустимая погрешность, %.

При взятии первоначальной пробы из отвалов опробовательных площадок основным критерием надежности пробоотбирания служит количество частичных проб, взятых по сетке, нанесенной на поверхность слоя руды. Для этого случая Н. В. Барышевым предложена следующая формула определения надежной массы пробы:

$$W = \frac{q^2 V^2 m}{R^2}, \quad (28)$$

где q — средняя масса частичной пробы, кг.

Число частичных проб W/q определяется выражением

$$n = t^2 V_m^2 / R^2, \quad (29)$$

где t — коэффициент вероятности, соответствующий получению представительной пробы (при взятии первой пробы $t \leq 1,7+2,0$);

V_m — коэффициент вариации содержания металлов в частичных пробах средней массы q , зависящий от ряда факторов;

R — заданная погрешность пробоотбирания.

Если в руде имеется крупное и ковкое золото, статистическая погрешность может быть очень высокой.

Ошибки, связанные с благоприятным поведением золота при измельчении, особенно заметны в последних стадиях обработки проб, а также при взятии навесок для анализа, на что следует обращать особое внимание.

При обработке проб руд, содержащих крупное свободное золото, рекомендуется прежде всего выяснить поведение золота при обычном способе обработки проб при значении $K = 0,8+1,0$. Это может быть сделано параллельной обработкой достаточного числа проб с предварительным выделением свободного золота тем или другим методом (амальгамацией, промывкой) и без выделения. Каждую пробу в обоих случаях анализируют и сопоставляют полученные результаты.

При положительных результатах обработки обычным способом последний принимают в расчет, при отрицательных используют обработку с предварительным извлечением крупного золота.

Погрешности при обработке проб [9, 10, 13, 14]

Технические погрешности при обработке проб разделяются на случайные и систематические. Первые при отборе проб искажают результаты определений действительного содержания анализируемого компонента в сторону завышения или занижения. Систематические же погрешности искажают показания преобладающего большинства проб преимущественно в одном направлении.

Особенность случайных погрешностей состоит в том, что они способны взаимопоглощаться при вычислении среднего содержания по ряду, составленному из результатов анализа достаточного количества контролируемых проб. При малом количестве отдельных проб случайные погрешности взаимопоглощаются в меньшей степени, что усиливает их влияние на величину определяемого среднего содержания компонента. При большом количестве проб их влияние ослабевает. Подбором соответствующего количества частичных проб влияние случайных погрешностей на величину среднего содержания можно в определенной мере ограничить, а в некоторых случаях и полностью устранить. Но нельзя ни устранить, ни ограничить это влияние путем введения каких-либо поправочных коэффициентов.

Систематические погрешности влияют на величину среднего содержания, вычисленного по ряду проб, в такой же мере, в какой они искажают в среднем показания каждой отдельной пробы.

Размеры искажений среднего содержания за счет влияния систематических погрешностей в отличие от влияния случайных погрешностей не зависят от количества проб и ими не регулируются, но в известных условиях влияние этих погрешностей можно исправить, путем введения соответствующих поправочных коэффициентов.

Погрешности при обработке проб обычно складываются из следующего:

- 1) потерь богатой или бедной рудной мелочи, обуславливающих систематические отрицательные или положительные значения;
- 2) потерь свободных золотинок в процессе сокращения и просеивания проб;
- 3) возможностей «заражения» пробы остатками предыдущих порций руды на ситах, истирателе и другой аппаратуре.

Потери, разубоживание, «заражение» проб и связанные с ними погрешности в тех стадиях сокращения, когда массы проб исчисляются несколькими килограммами или десятками килограммов и более, при аккуратной работе и тщательной очистке аппаратуры после каждой пробы могут быть сведены к минимуму. Однако в последних стадиях обработки даже незначительные по своей абсолютной величине потери или принос материала предыдущей пробы могут оказаться большими в сравнении с малой в этих стадиях массой проб, в результате чего содержание полезного компонента в пробе может быть искажено. Во избежание этого не следует сокращать пробы руд первой группы далее 0,8—1,0 кг; руд второй группы — далее 4 кг перед измельчением их в истирателе, несмотря на то что крупность материала, поступающего в истиратель (обычно 1—2 мм), при рекомендуемых значениях K позволяет вести дальнейшее сокращение.

Сокращение проб золотосодержащих руд первой группы далее 0,4—0,5 кг, а руд второй группы далее 1,0—1,5 кг не рекомендуется и после тонкого измельчения (0,15—0,07 мм). Указанные величины лучше всего принимать для конечных средних лабораторных проб.

Относительно большая конечная масса проб руд второй группы целесообразна не только во избежание значительной величины возможных искажений за счет потерь и разубоживания, но и в целях ограничения отклонений в анализах в связи с отмеченным ранее неблагоприятным поведением свободного золота при измельчении.

По той же причине конечная масса проб руд третьей группы при обычной обработке должна составлять не менее 2,5—3,0 кг.

Конечная масса проб кустов, полученных после предварительного выделения свободного золота, может быть принята такой же, как и для проб руд второй группы, т. е. 1,0—1,5 кг.

В связи с отмеченной особенностью поведения золота в последних стадиях обработки проб руд второй и третьих групп рекомендуется до минимума ограничить применение просеивания.

Эффективность вспомогательного грохочения (просеивания), осуществляемого в основном для уменьшения количества материала, поступающего на измельчение, при механическом дроблении проб малой массы весьма невелика. Поэтому при крупности материала менее 2—3 мм, когда массы проб уже невелики, от этой операции следует отказаться.

Исключение вспомогательного грохочения при ручном дроблении значительно осложнило бы обработку проб; поэтому при ручном дроблении вспомогательное грохочение в ряде случаев целесообразно сохранить. При этом следует учитывать возможное застревание свободного золота на контрольном сите и принимать необходимые меры предосторожности.

На точность обработки проб в сильной степени влияет также операция перемешивания. Следует отметить, что с увеличением количества сокращений вероятность полной взаимной компенсации погрешностей отдельных приемов сокращения уменьшается, возможный же максимальный размер и оговой погрешности всего ряда сокращения возрастает. Снижение погрешности в случаях, когда повышение качества перемешивания не даст положительного эффекта,

должно идти по пути уменьшения количества приемов сокращений, что может быть достигнуто применением способа полного вычерпывания.

Необходимую точность сокращения золотосодержащих руд способом вычерпывания можно достигнуть при достаточно большом числе частиц и достаточной массе порций рудного материала, из которых составляется общая представительная проба.

Возможность систематических ошибок можно устранить, если частичные пробы брать равномерно со всей толщины слоя опробуемого рудного материала. Это необходимое условие надежности рассматриваемого способа опробования может быть выполнено, если при взятии частичных проб слой рудного материала прочерпывается на всю глубину от поверхности до основания способом полного вычерпывания.

Многолетний опыт работы пробирных лабораторий показывает, что в случае тонкоизмельченного и хорошо перемешанного материала навеска, тщательно взятая способом вычерпывания, достаточно точно характеризует состав пробы по содержанию в ней анализируемых компонентов.

Если при сокращении пробы способом вычерпывания подготовленный по крупности рудный материал будет тщательно перемешан, а частичные пробы будут взяты правильно, т. е. вычерпывание будет полным и равномерным, то при достаточном числе и массе частичных проб создадутся необходимые условия, позволяющие получить точность, не меньшую, чем при взятии лабораторной навески.

4. Контроль обработки проб

Для выяснения уровня случайной погрешности при обработке проб рекомендуется периодически проводить испытания 15—30 проб, взятых в процессе текущего опробования или же специально отобранных для этой цели. Методика испытаний состоит в следующем. Пробу измельчают до того размера кусков, который предусмотрен принятой схемой обработки рядовых проб, после этого пробу перемешивают и делают квартованием на две равных части. Каждую часть обрабатывают затем как самостоятельную пробу по той же схеме и при том же значении K [см. уравнение (4)], которое было принято при обработке рядовых проб. По данным анализа подсчитывают среднее арифметическое от содержания обеих проб опытной пары и полуразность между ними. Эту полуразность условно принимают как случайную погрешность обработки и анализа опытной пары проб, выраженную в тех же единицах измерения, что и содержание.

Та же полуразность, выраженная в процентах по отношению к среднему содержанию, рассматривается как величина, характеризующая меру относительной погрешности обработки и анализов проб данной пары. Результаты испытания всех опытных пар проб сводятся в таблицу, на основе которой вычисляют для всего ряда опытных проб средние арифметические величины содержания и абсолютной, и относительной погрешностей.

Точность обработки проб считается достаточной, если средняя относительная погрешность обработки и анализа не более чем на 15—20% превышает допустимую среднюю относительную погрешность анализов. При большем превышении точность обработки считается недостаточной. В целях повышения точности обработки должно быть увеличено значение коэффициента K в уравнении (4), в связи с чем схема обработки проб должна быть изменена и проверена новыми опытами.

Для предотвращения погрешностей, обусловленных содержанием в рудах свободного металлического золота, при доводке проб его рекомендуется извлекать на контрольных этапах и взвешивать. Должна взвешиваться при этом и сама проба, отобранная на тех стадиях, когда эти золотины были обнаружены.

Все извлеченное золото учитывается при вычислении среднего содержания его в пробе. При большом количестве крупного золота в пробах их обработку следует производить после обязательного предварительного извлечения свободного золота.

Для выявления систематических погрешностей обработки проб поступают следующим образом. Собирают остатки от сокращения достаточного количества рядовых проб (не менее 30—40), объединяют их и используют в качестве контрольной

ной пробы. По результатам анализа этой пробы вычисляют разность $C - C_k$ между содержаниями отдельных контролируемых проб C и содержанием контрольной пробы C_k . При этом подсчитывают количество положительных и отрицательных разностей, вычисляют величину коэффициента вариации и делают вывод о наличии или отсутствии систематической погрешности. Такого рода контроль чаще всего рекомендуется совмещать с технологическими испытаниями руд.

5. Контроль анализов

Контроль точности (воспроизводимости) результатов рядовых количественных анализов минерального сырья и продуктов его переработки производится с целью оценки уровня случайных погрешностей определения данной лабораторией содержания полезного компонента в пробах (внутрилабораторный контроль) и выяснения наличия или отсутствия систематических погрешностей (внешний лабораторный контроль).

Указанный контроль осуществляют путем выборочных повторных анализов определенной части ранее проанализированных проб и сопоставления расхождений между первичными и повторными результатами анализа с данными таблиц допустимых расхождений (D) с учетом соответствующих интервалов содержаний.

Внутрилабораторный контроль предназначен для оценки качества работы лаборатории в целом и отдельных ее исполнителей. Система контроля должна обеспечивать возможность выхода за внутренние нормы не более 5—6% от общего числа проанализированных проб.

Для осуществления внутрилабораторного контроля на горнорудных предприятиях и в геологических организациях повторно анализируют от 5 до 10% зашифрованных проб.

При анализе геологических и горнорудных проб, когда их число в партии может быть достаточно большим, рекомендуется осуществлять контроль каждой партии.

Под партией понимается группа образцов (проб), принадлежащих к одному анализируемому объекту или обладающих близкими физико-химическими свойствами, валовым составом и сходством минеральных форм определяющих компонентов.

Для определения объема контрольной выборки (B) в зависимости от числа проб анализируемой партии рекомендуется пользоваться нормами, принятыми Министерством геологии СССР для контроля результатов анализа (табл. 6) [17].

Т а б л и ц а 6. Приемочные числа и необходимый объем выборки для различных объемов партий

Объем анализируемой партии, число проб	Объем контрольной выборки B , число проб	Приемочное число A (нормальный контроль)	Объем анализируемой партии, число проб	Объем контрольной выборки B , число проб	Приемочное число A (нормальный контроль)
2—8	2	0	91—150	20	3
8—15	3	0	151—280	32	5
16—25	5	0	281—500	50	7
26—50	8	1	501—1200	80	10
51—90	13	2	1201—3200	125	14

Примечания: 1. Приемочное число A регламентирует количество аналитических определений, для которых расхождение между результатами первого и второго определений, выраженное в относительных процентах, больше величины допустимого расхождения (D). 2. Все результаты анализ партии проб считаются принятыми и подлежат выдаче заказчику, если при объеме выборки B число результатов анализов, являющихся за границы допустимых расхождений, будет не больше, чем это предусмотрено приемочным числом A . 3. Разрешается принять партию с одним забракованным результатом (промахом) при $A = 0$, но лишь в том случае, если расхождения всех остальных определений укладываются в $1/2$ установленного допуска, т. е. среднее значение величин рассчитанного расхождения (D) к величине установленного допуска (D) для остальных проб контрольной выборки должно быть равно или меньше 0,70.

Т а б л и ц а 7. Допустимые расхождения (*D*) по золоту и серебру при внутрилабораторном контроле рядовых проб

Фиксированные интервалы содержания, %	Допустимое расхождение, % (отн.)			Фиксированные интервалы содержания, %	Допустимое расхождение, % (отн.)
	а	б	в		
Золото					
0,005—0,0099	9	18	25	0,005—0,0099	9
0,002—0,0049	15	25	35	0,002—0,0049	11
0,001—0,0019	23	35	55	0,001—0,0019	21
0,0005—0,00099	35	50	75	0,0005—0,00099	27
Серебро					

Пр и м е ч а н и е. Природная неоднородность распределения золота в зависимости от его дисперсности значительно увеличивает ошибку воспроизводимости анализа. Таблица учитывает три разновидности золота, встречающегося в пробах: а) мелкодисперсное золото крупностью до 0,1 мк, содержащееся главным образом в сульфидах; б) среднее по крупности золото (> 0,1—0,6 мк) в сульфидах и кварце; в) крупное золото, часто видимое невооруженным глазом, главным образом в кварце (величина частиц — более 0,6 мм).

Величину расхождения между основными и повторными результатами (*P*) рассчитывают в относительных процентах по следующей формуле:

$$P = \frac{P_1 - P_2}{P_{cp}} \cdot 100 = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100, \quad (30)$$

где *P* — рассчитанное расхождение, %;

*P*₁ — больший результат;

*P*₂ — меньший результат;

*P*_{ср} — среднеарифметическое из двух результатов.

Полученное значение рассчитанного расхождения для соответствующих интервалов содержаний сопоставляют затем с нормами допусков, приведенными в табл. 7 (величину *D* берут по большему из результатов, без интерполяции).

Ниже дается пример обработки результатов анализов при внутрилабораторном контроле на золото. Интервал содержания 5—10 г/т (0,0005—0,00099%). Объем анализируемой партии 40 проб. Золото — тонкодисперсное. Объем контрольной выборки 8 проб (см. табл. 6).

При контроле получены результаты, приведенные в табл. 8.

Т а б л и ц а 8. Пример обработки результатов анализа внутрилабораторного контроля на золото

Номер пробы	Содержание золота, г/т		Рассчитанное расхождение <i>P</i> , % (отн.)	Номер пробы	Содержание золота, г/т		Рассчитанное расхождение <i>P</i> , % (отн.)
	больший результат	меньший результат			больший результат	меньший результат	
1	6,70	5,20	25,2	5	6,88	6,30	8,8
2	6,90	6,23	23,1	6*	9,50	6,00	45,1
3	7,33	5,76	24,0	7	8,50	8,20	3,5
4	7,25	7,00	3,5	8	8,70	8,40	3,5

Пр и м е ч а н и е. Допустимое расхождение *D* — 35% (отн.).

* Бракованная проба.

Т а б л и ц а 9. Усредненные допустимые расхождения (*D*) для внешнего лабораторного контроля

Фиксированные интервалы содержания, %	Допустимое расхождение, % (отн.)			Фиксированные интервалы содержания, %	Допустимое расхождение, % (отн.)
	а	б	в		
Золото					
0,005—0,019	6	14	20	0,02—0,099	5,5
0,001—0,0049	19	30	45	0,005—0,019	8
0,0002—0,00099	42	62	79	0,001—0,0049	17
0,00005—0,00010	83	83	83	0,0002—0,00099	24
				0,00005—0,00019	40
Серебро					

Пр и м е ч а н и е. а, б, в — см. сноску к табл. 7.

В соответствии с табл. 6 для принятого объема контрольной выборки *V* = 8, приемочное число *A* составит 1, т. е. допускается один случай выхода анализа за пределы допустимого расхождения, в связи с чем анализируемая партия проб общим количеством 40 шт. признается по данным контроля принятой и выдается заказчику без повторения анализов, результаты которых значительно разошлись (9,50 и 6,0, проба № 6).

В практике геологоразведочных предприятий и организаций Министерства геологии СССР при внутрилабораторном контроле качества аналитических работ допустимые расхождения между первичными и повторными определениями золота и серебра при анализе рядовых проб (III категория) с 95%-ной доверительной вероятностью нормируются рекомендациями научного совета по аналитическим методам Всесоюзного института минерального сырья (НСАМ ВИМС), приведенными в табл. 7.

Внешний лабораторный контроль. Предназначен для оценки правильности аналитических работ, выполняемых в лабораториях соответствующих производственных подразделений.

Правильность анализов оценивают по наличию или отсутствию значимых систематических расхождений между анализами основной и контрольной лабораторий. Контрольные анализы выполняют в арбитражной или другой достаточно авторитетной лаборатории, не участвующей в проведении анализов всей массы проб контролируемого объекта.

Для правильной оценки возможных систематических погрешностей контролируемой лабораторией результаты внешнего лабораторного контроля обычно классифицируют по типам руд и содержанию золота.

Внешний лабораторный контроль, на который в обычной практике направляют до 10% всех проанализированных проб (по 36—40 проб по каждому интервалу содержания), осуществляют путем повторного анализа дубликатов проб, проанализированных ранее в основной лаборатории.

Систематические расхождения при этом оценивают по величине средних разностей между данными основной и контролирующей лабораторий.

Величина систематического расхождения должна быть незначительной по отношению к ошибке воспроизводимости анализа и регламентироваться допустимыми расхождениями (*D*) для внешнего лабораторного контроля (табл. 9).

Методика расчета качества данных внешнего лабораторного контроля

Контролирующая лаборатория выполняет анализы по внешнему лабораторному контролю наиболее надежными, освоенными и проверенными методами с обязательным 100%-ным внутрилабораторным контролем.

Результаты анализов проб сопоставляют с данными первичных определений, полученных основной лабораторией. Для этого усредняют результаты парных определений для каждого интервала содержания основной и контролирующей лабораторий.

Расчет ведут по следующим формулам:

$$\frac{C_1^n + C_1^m}{2} = \bar{C}_1; \quad \frac{C_2^n + C_2^m}{2} = \bar{C}_2, \quad (31)$$

где \bar{C}_1 и \bar{C}_2 — среднеарифметические результаты основной и контролирующей лабораторий;

n и m — первичный и шифрованный результаты.

Затем по усредненным данным вычисляют для каждого интервала концентраций среднее расхождение $\bar{d}_{отн}$ (в относительных процентах) между основным и контрольным определениями:

$$\bar{d}_{отн} = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{C}_1 - \bar{C}_2) \cdot 100}{nC} = \frac{d_{обс} \cdot 100}{C}, \quad (32)$$

где n — число проб, присланных на контроль (для данного интервала);
 C — среднее содержание по интервалу,

$$C = \frac{\sum (\bar{C}_1 + \bar{C}_2)}{2n}. \quad (33)$$

Для спектральных и некоторых других методов анализа, для которых в широком диапазоне концентраций соблюдается постоянство относительной случайной ошибки, пользуются следующей формулой:

$$\bar{d}_{отн} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} - 1 \right) \cdot 100}{n}. \quad (34)$$

Статистические расчеты показывают, что партия проб считается прошедшей испытания лишь в том случае, если

$$\left| \bar{d}_{отн} \right| \frac{\sqrt{n}}{D} \leq 0,7, \quad (35)$$

где D — допустимое расхождение, % (отн.).

Значения D для оценки качества аналитических работ по золоту и серебру при внешнем лабораторном контроле в соответствии с инструкцией НСАМ ВМСА [17] приведены в табл. 9.

Величина допустимого расхождения (D) связана с величиной средней квадратичной ошибки δ соотношением $D = 2\sqrt{2}\delta$, что и положено в основу табл. 9.

Значения δ оценены при этом по данным большого экспериментального материала, полученного от организаций, выполняющих систематические анализы на золото и серебро.

В соответствии с инструкцией НСАМ ВМСА [17], в случае обнаружения систематических расхождений в анализах контролирующая лаборатория обязана немедленно известить об этом основную лабораторию и выявить вместе с ней причины, вызвавшие эти расхождения.

6. Некоторые приемы математической статистики, используемые при обработке текущих результатов анализа

Все аналитические определения проводят на образцах или на пробах. Как правило, проба представляет собой малую часть изучаемой совокупности (горной породы, минерального сырья, концентрата, слитка металла или других продуктов и материалов).

Выводы, с помощью которых по образцам или пробам делают заключение о всей совокупности, должны быть строго обоснованными.

Это в свою очередь требует решения следующих вопросов:

1) определения наиболее надежных значений из полученных параллельных результатов измерений x_i ;

2) оценки точности результатов выполненных измерений;

3) установления наиболее надежного значения доверительного интервала. Для правильного решения поставленных задач необходимо установить характер возникающих ошибок, определить закономерности их возникновения и накопления, дать объективную оценку точности получаемых результатов.

В практике аналитических измерений различают три вида ошибок: промахи, систематические и случайные ошибки.

Промахи — это ошибки, являющиеся результатами просчетов исполнителя, его небрежности или появления неожиданных резких сторонних воздействий на результаты измерений.

Систематические ошибки являются следствием влияния разных причин, действие которых не распознано и не устранено (или не учтено). Причины, вызывающие эти ошибки, обычно рассматриваются при разработке методик соответствующих измерений.

Случайные ошибки являются следствием причин, влияние которых невозможно или трудно учесть. Однако эти ошибки могут быть сведены к минимуму путем накопления результатов измерений. Ясно лишь одно — каждая из таких причин вносит некоторую ошибку, меняющуюся по ходу выполняемых измерений, и представляет собою случайную величину, распределенную по некоторому закону.

Если в некотором гипотетически бесконечном ряде измерений возможность промахов устранена, а систематические ошибки выявлены и исключены (или учтены), то разность между каждым i -тым измерением этого ряда (x_i) и средне-

арифметической величиной измерений этого же ряда $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ будет равна случайной ошибке измерения.

Таким образом, чтобы корректно оценить величину случайной ошибки измерения, следует пользоваться приемами, исключающими грубые промахи из ряда выполненных измерений.

Оценка расхождающихся измерений (промахов)

Вследствие ряда причин часть параллельных измерений может содержать ошибки, превышающие допустимые. Обычно рекомендуется отбрасывать измерение, если $(x_i - \bar{x})/S > K - 3$.

Указанное положение принимается на том основании, что вероятность получения разности $|x_i - \bar{x}|$, превышающей утроенную среднюю квадратичную ошибку измерения (S), составляет всего 0,2%. Поэтому величина измерения в ряде с ошибкой, большей $3S$, классифицируется как промах. При этом в данной рекомендации предполагается несущественным, что $|x_i - \bar{x}|$ есть фактически отклонение i -того измерения от выборочного среднеарифметического, а не от среднего, вычисленного на основании данных гипотетически бесконечного ряда измерений.

Другие, более сложные оценки грубых промахов, хотя и приводят к более корректным результатам, но требуют проведения больших экспериментальных исследований и последующих громоздких вычислений [15].

В связи с этим при обработке текущих результатов анализа их применяют очень редко. Согласно литературным данным, существует более быстрый способ решения данной задачи с достаточной для практики точностью [18].

Применение этого способа предусматривает последовательное выполнение следующих этапов расчета:

1. Произведенные измерения располагают таким образом, чтобы получить упорядоченную выборку значений: x_1, x_2, \dots, x_n , где $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$.

2. Вычисляют отношение $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$, где в числителе — разность между «подозреваемой» наибольшей величиной и величиной, которая ей предшествует, а в знаменателе — разность между наибольшей и наименьшей величинами (размах).

3. Сравнивают вычисленное значение указанного отклонения с величинами, приведенными в табл. 10, содержащей минимальные значения отношений в предположении, что грубые промахи в гипотетическом ряде измерений отсутствуют. Если при этом вычисленное значение отношения меньше табличного для 99%-ного уровня достоверности, то наибольшая величина ряда измерений должна быть признана совместимой с остальными измерениями. В противном случае эта величина признается грубым промахом и не принимается во внимание при последующих расчетах. В случае, если найденное в опыте отношение $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ окажется между

критическими значениями для уровней достоверности 99 и 95%, то обработка результатов измерений проводится вновь по принятым этапам расчета, но при исключенном крайнем (наибольшем) значении полученного результата.

Если по оставшимся измерениям вычисленное значение критерия меньше табличного для 95%-ного уровня достоверности, то крайнее (наибольшее) значение признают промахом и не принимают во внимание при последующих расчетах.

Наоборот, если вычисленное значение критерия больше табличного для 95%-ного уровня достоверности, то отброшенный результат признают совместимым с остальными измерениями и учитывают наравне с ними. К:

Аналогичным образом можно проверить и предположение о том, что несовместимым с остальными измерениями является наименьшее значение аналитического ряда.

Таблица 10. Критические значения отношения для двух уровней достоверности (по Л. Н. Большеву и Н. В. Смирнову)

n	Уровень достоверности					
	95%-ный			99%-ный		
	отношения *					
$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_1}$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	
3	0,941	1,000	1,000	0,988	1,000	1,000
4	0,765	0,955	0,967	0,889	0,991	0,992
5	0,642	0,807	0,845	0,780	0,916	0,929
6	0,560	0,689	0,736	0,698	0,805	0,836
7	0,507	0,610	0,661	0,637	0,740	0,778
8	0,468	0,554	0,607	0,590	0,683	0,710
9	0,437	0,512	0,565	0,555	0,635	0,667
10	0,412	0,477	0,531	0,527	0,597	0,632
11	0,392	0,450	0,504	0,502	0,566	0,603
12	0,376	0,428	0,481	0,482	0,541	0,579
15	0,338	0,381	0,430	0,438	0,486	0,522
20	0,300	0,334	0,372	0,391	0,430	0,464
24	0,281	0,309	0,347	0,367	0,400	0,434
30	0,260	0,283	0,322	0,341	0,369	0,402

Примечание. Верхний ряд отношений — для оценки совместимости выпадающих наибольших величин упорядоченного по возрастанию ряда измерений с остальными. Нижний ряд — выпадающих наименьших величин с остальными.

При этом, как и прежде, рассчитывают отношение $\frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$ и сравнивают его с табличной величиной.

В табл. 10 приводятся критические значения критерия $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$ в предположении, что несовместимыми с остальными результатами измерений одновременно являются наибольшие и наименьшие значения ряда, и критерия $\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_1}$ в предположении, что несовместимыми являются сразу два наибольших значения ряда.

Иногда возникает положение, когда для проверяемого ряда вычислены три указанных вида отношений и лишь одну из них превышает критическое значение для уровня достоверности 99%. В этом случае из ряда должно быть исключено крайнее измерение.

Применение указанного выше критерия иллюстрируется следующим примером.

При проведении анализа на золото пробирным методом из четырех параллельных навесок, методически отобранных от одной представительной пробы, были получены следующие результаты определений, % (по массе): 0,0015; 0,0041; 0,0013 и 0,0016. Как следует из этих данных, цифра 0,0041 резко отличается от трех остальных. Естественно поэтому предположить, что это различие является следствием нарушения стандартных условий проведения анализа или влияния неоднородности распределения золота в пробе. Расчеты производят по ранее указанной схеме:

1. Располагаем полученные значения в порядке возрастания: $x_1 = 0,0013$; $x_2 = 0,0015$; $x_3 = 0,0016$; $x_4 = 0,0041$.

2. Вычисляем отношение

$$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{x_4 - x_3}{x_4 - x_1} = \frac{0,0041 - 0,0016}{0,0041 - 0,0013} = 0,893.$$

3. По табл. 10 для $n = 4$ критическое значение для 95%-ного уровня достоверности составит 0,765 и для 99%-ного уровня достоверности 0,889.

Поскольку вычисленное значение критерия больше табличного для 99%-ного уровня достоверности и тем более для 95%-ного уровня, результат анализа 0,0041% является грубым промахом.

Найденный по трем оставшимся параллельным результатам средний арифметический результат (0,0015%) и будет наиболее надежным значением концентрации золота в пробе.

Оценка точности результатов измерений

Точность (попроизводительности) повторных результатов измерений оценивают с помощью среднего квадратичного отклонения (S). Для этого, как правило, используют формулу Бесселя:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (36)$$

Если число повторных результатов измерений достаточно велико, расчет S по формуле (36) занимает много времени. Поэтому в последнее время получила распространение оценка S по выборочному размаху

$$R = d_n S_R, \quad (37)$$

где R — разность между крайними значениями упорядоченного по возрастанию ряда измерений;

d_n — коэффициент, зависящий от количества измерений в ряде n;

S_R — среднее квадратичное отклонение.

Численные значения коэффициента d_n в зависимости от числа измерений n по данным Л. Н. Большова и Н. В. Смирнова приведены ниже:

n	d_n	n	d_n	n	d_n
2	1,128	9	2,970	15	3,472
3	1,693	10	3,078	16	3,532
4	2,059	11	3,173	17	3,588
5	2,326	12	3,258	18	3,640
6	2,534	13	3,336	19	3,689
7	2,704	14	3,407	20	3,735
8	2,847				

Следует подчеркнуть, что важным условием применения этого способа оценки величины S является предварительное выполнение описанных выше этапов схемы по исключению из ряда измерений грубых промахов.

В работе [19] показано, что дисперсия оценки по размаху для выборок небольшого объема лишь немного превышает дисперсию оценки S , определяемую по формуле Бесселя. В случае нормального распределения в генеральной совокупности относительная эффективность $\delta^2(S)/\delta^2(S_R)$, как следует из приведенных ниже данных, падает ниже 0,90 только при $n \geq 8$:

Объем выборки n	$\delta^2(S)/\delta^2(S_R)$	Объем выборки n	$\delta^2(S)/\delta^2(S_R)$	Объем выборки n	$\delta^2(S)/\delta^2(S_R)$
2	1,000	8	0,892	14	0,781
3	0,992	9	0,872	15	0,768
4	0,977	10	0,852	16	0,753
5	0,957	11	0,830	17	0,739
6	0,930	12	0,817	18	0,726
7	0,911	13	0,795	19	0,713
				20	0,699

При $n \geq 12$ оценка S по формуле (37) малоэффективна по сравнению с оценкой S по формуле (36). Эффективность оценки S по размаху выборки для $n > 12$ можно существенно повысить, если все наблюдения в выборке разделить случайным образом на две или более равные группы. Затем, пользуясь данными значений d_n , по формуле (37) следует найти оценки S в каждой группе, а потом их усреднить. Чтобы вся выборка подразделялась на равные группы, можно исключить несколько оставшихся вне групп измерений.

Зависимость $\delta^2(S_R)$ от n такова, что выгоднее всего образовывать группы из 8 наблюдений в каждой, несколько хуже — из 6, 7, 9 или 10 наблюдений.

В качестве примера, пользуясь ранее приведенными данными (определение золота в горной породе пробирным методом), рассчитаем точность полученных результатов анализа по формуле (37). Для этого расположим оставленные для дальнейшей обработки результаты анализа по возрастанию (результат 0,0041% был исключен как несовместимый с остальными результатами) и вычислим выборочный размах R . Очевидно, что он будет равен 0,0003. Находим величину d_n для $n = 3$. Она равна 1,693. Тогда $S_R = R/d_n = 0,000177$.

Необходимо отметить, что вычисленная по формуле (36) величина S является несколько меньшей (0,000153), т. е. экспрессный способ расчета обеспечивает в данном случае некоторую «перестраховку» в оценке варьирования результатов анализа.

Оценка доверительного интервала для среднего значения измеряемой величины

Любая статистическая характеристика, полученная из ограниченного числа наблюдений, является приближенной. Поэтому она может иметь определенный смысл лишь в том случае, когда указываются границы возможной погрешности оценки.

Таблица II. Значения коэффициента K_W для расчета границ доверительных интервалов средних по размаху варьирования (по Л. Н. Большову и Н. В. Смирнову)

n	Уровень достоверности		n	Уровень достоверности	
	95%-ный	99%-ный		95%-ный	99%-ный
3	1,30	3,00	12	0,19	0,28
4	0,72	1,32	13	0,18	0,26
5	0,51	0,84	14	0,17	0,24
6	0,40	0,63	15	0,16	0,22
7	0,33	0,51	16	0,15	0,21
8	0,29	0,43	17	0,14	0,20
9	0,25	0,37	18	0,14	0,19
10	0,23	0,33	19	0,13	0,18
11	0,21	0,30	20	0,13	0,17

Верхнюю и нижнюю границы доверительного интервала средней арифметической (\bar{x}) легко определить по величине выборочного размаха (R_n) варьирования ряда измерений, если воспользоваться формулами

$$\bar{x} + K_W R_n \quad (38)$$

$$\bar{x} - K_W R_n \quad (39)$$

Значения коэффициента K_W в зависимости от числа измерений в ряде и уровня достоверности приведены в табл. 11. Практическое использование формул (38) и (39) и табл. 11 можно проиллюстрировать на том же примере определения золота в горной породе.

В табл. 11 для $n = 3$ находим значения K_W для 95- и 99%-ных уровней достоверности. Они будут равны соответственно 1,3 и 3,0.

Выборочный размах $R_n = 0,0016 - 0,0013 = 0,0003$. Средний арифметический результат анализа золота в горной породе равен 0,001467%.

Подставляя полученные исходные данные в формулы (38) и (39), получим: $0,001467 + 1,3 \cdot 0,0003 = 0,001857$ (верхняя граница для 95%-ного уровня достоверности);

$0,001467 + 3,0 \cdot 0,0003 = 0,002367$ (то же, для 99%-ного уровня достоверности);

$0,001467 - 1,3 \cdot 0,0003 = 0,001077$ (нижняя граница для 95%-ного уровня достоверности);

$0,001467 - 3,0 \cdot 0,0003 = 0,000567$ (то же, для 99%-ного уровня достоверности).

Указанные значения границ доверительных интервалов практически не отличаются от соответствующих данных, вычисленных по общепринятой в математической статистике формуле $1S/\sqrt{n}$ (0,001846; 0,002345 для верхней границы уровней достоверности 95 и 99% и 0,001088; 0,000589 для нижней границы тех же уровней достоверности).

Рассмотренные способы обработки данных текущего аналитического контроля содержания анализируемого компонента в рудах и технологических продуктах позволяют с достаточной точностью оценить наиболее надежное значение измеряемой величины по результатам ряда параллельных определений для $n \leq 5$ более простым способом, чем это делается по классической схеме, предусмотренной в инструкции, разработанной для оценки результатов текущих лабораторных измерений [20].

Пример использования математической статистики для оценки неоднородности распределения золота в пробе при атомно-абсорбционном методе анализа твердых продуктов (руд) по развитой классической схеме расчетов для числа определений $n = 24$ приводится в главе XIV.

7. Общий контроль опробования

На предприятиях, где организовано систематическое пробовотбирание в горных выработках и в цехах обработки руд, очень часто возникает необходимость в проведении общего контроля всего процесса пробовотбирания путем периодического сопоставления результатов текущего эксплуатационного контроля с данными контрольного валового опробования ряда участков или блоков обрабатываемого месторождения.

В этом случае устанавливают количество отбитой горной массы по контролируемому объекту и тщательно определяют содержание металла в ней с одновременным систематическим опробованием руды в цехе обработки, при котором должны учитываться извлеченный металл и потери его в хвостах с учетом возможных размеров его концентрации в отдельных узлах аппаратуры в виде так называемой аккумуляции. Для контроля при этом используют также головные технологические пробы, систематически отбираемые на протяжении всего периода опробования.

8. Отбор и подготовка проб для технологических испытаний

Целью технологического пробовотбирания является отбор и подготовка проб для технологических исследований. Эти исследования чаще всего выполняют в три стадии: лабораторные, укрупненные и промышленные.

Лабораторные испытания проводят для определения качественного и количественного минералогического состава руд, выяснения возможности и экономической целесообразности извлечения полезных компонентов и для разработки общей (качественной) схемы технологического процесса.

Укрупненные испытания имеют целью проверить правильность выбранной при лабораторном исследовании схемы процесса и разработать необходимые технологические параметры для проектирования или реконструкции перерабатывающих фабрик и расчета возможной стоимости обработки руды.

Промышленные испытания проводят с целью опытного применения разработанной качественной и количественной схем процесса в производственных условиях.

Пробы, отбираемые на предприятиях для лабораторных исследований, принято называть малыми технологическими пробами. Масса их обычно находится в пределах 125—1000 кг.

Для укрупненных или полупромышленных испытаний обычно отбирают большие технологические пробы (5—20 т) и, наконец, для промышленных испытаний берут технологические пробы массой 250—1000 т, а иногда и более. Эти пробы в ряде случаев можно рассматривать как валовые.

Технологические пробы отбирают с учетом намечаемой технологии переработки руд различного состава, встречающихся в данном месторождении (окисленные, смешанные, сульфидные). Малые технологические пробы в условиях разведочных работ обычно отбирают с помощью проходки специальных борозд или эдапрок в стенках, кровле и почве горноразведочных выработок, вскрывающих рудное тело.

При разведке месторождения буровыми скважинами в пробу берут керн и шлам, получаемые при проходке скважин в объеме от $\frac{1}{2}$ до $\frac{1}{4}$ части от выхода керна или шлама.

На действующих месторождениях малые технологические пробы можно отбирать, как и в условиях разведки, специальными выемками руды из опробуемых выработок.

Наиболее эффективный способ отбора малых технологических проб при разработке маломощных (менее 0,8—1,0 м) рудных жил и мощных рудных тел — выемка рудной массы методом «задирковых» проб. Малые технологические пробы иногда отбирают сокращением рудной массы после рудоразборки, если последняя практикуется при добыче. Если рудоразборка не производится в процессе эксплуатации месторождения, пробы могут быть отобраны непосредственно в забое после отвалки руды. Продолжительность отбора таких проб для различных усло-

вий, характеризующих обработку месторождения, может составлять от 5 до 20 сут.

Материал для пробы отбирают непосредственно в забое после отвалки из вагонеток, с конвейера, подающего руду, или из фабричного бункера, предназначенного для этой же цели. Иногда такую пробу составляют в качестве средневзвешенной из суточных, месячных и даже квартальных проб, поступающих на фабрику.

При отборе проб из вагонеток обычно берут по 5 порций из каждой массой не менее 5 кг с точками взвешивания, располагающимися в виде конверта. Начальную пробу при этом дробят до 50—60 мм, перемешивают и сокращают квартованием до размера 250—1000 кг.

При составлении малой технологической пробы любым из указанных методов от нее должна быть отобрана контрольная химическая проба в соответствии с формулой $W = Kd^3$ или $W = Kd^2$ при величине K , принятой на данном месторождении при опробовании рудных тел. Содержание ценных компонентов в технологической пробе не должно отличаться от среднего содержания их в рудах опробуемого участка более чем на 20%.

При большем расхождении проба считается непригодной, и пробовотбирание повторяют заново.

При благоприятных результатах анализа контрольной пробы малую технологическую пробу методически сокращают наполовину; одна из половин служит в качестве дубликата.

Для отбора больших технологических проб производят специальные выработки (высечки или восстающие), расположенные в нескольких местах из площади распространения данного сорта руд.

Места отбора проб выбирают с таким расчетом, чтобы подсчитанное по ним среднее содержание золота и других компонентов не выходило за пределы среднего содержания золота по всей изучаемой части месторождения. Общий объем отбираемой горной массы должен быть равен при этом удвоенной конечной массе пробы (10—40 т).

При отборе больших технологических проб в них включают также и пробы от боковых вмещающих пород в пределах продуктивной мощности данного месторождения. Целесообразность рудоразборки при этом устанавливают в процессе технологического исследования руды.

Промышленные технологические пробы должны представлять состав горной массы в том виде, в каком они в качестве товарной руды будут обрабатываться на обогатительной фабрике или гидрометаллургическом заводе.

Предназначенную для большой пробы рудную массу при выгрузке из вагонеток (или из других транспортных средств) на разделочную площадку делят на две равные части, из которых одна служит пробой, а другая — дубликатом.

Пробу сокращают перелопачиванием, отбирая при этом, как и при сокращении малых технологических проб, контрольные химические пробы (2—3 кг).

В случаях, когда характер месторождения является более или менее стабильным, технологические пробы отбирают методическим сокращением горной массы, поступающей в обогатительный цех.

Пробы для промышленных технологических испытаний руд еще не эксплуатируемых месторождений отбирают теми же способами, как и при взятии больших технологических проб.

На разрабатываемых месторождениях при отборе промышленной пробы часто используют рудную массу лужной технологической разведочности, добываемую в течение 3—5 сут способом специальных расщечек или горных выработок.

Крупность материала большой технологической пробы в каждом случае согласовывают со специалистами-исследователями. При изучении операций бесшарового измельчения или предварительной отмычки вмещающих пород крупность исходного материала регулируется характеристикой мелющих тел для проектируемых мельниц бесшарового измельчения или условиями возможной сортировки руд.

Глава 11. МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ

1. Методы пробоотбирания [21—27]

Продукты, подлежащие опробованию, можно разделить на следующие основные группы: 1) кусковая и сыпучая масса; 2) металлы и сплавы; 3) пыли и растворы; 4) газы.

Твердые продукты первой группы могут находиться как в неподвижном состоянии, так и в процессе непрерывного перемешивания на транспортерах и других устройствах, что обуславливает необходимость применения самых различных методов их пробоотбирания.

Кусковые материалы и некоторая часть металлических промышленных сплавов представляют известные трудности для пробоотбирания и требуют применения специальных способов, обеспечивающих взятие представительной первоначальной пробы, и последующего сокращения ее до средней лабораторной.

В случае неподвижных материалов применяют механическое или ручное пробоотбирание, в то время как для движущихся материалов все шире используют различные виды механизированного отбора проб.

К наиболее распространенным способам пробоотбирания неподвижных материалов относятся: а) метод вычерпывания; б) сбрасывание на конус с последующим квартованием; в) метод прокладки канав; г) фракционное пробоотбирание; д) пробоотбирание буром (щупом); е) проходка горных выработок (шурфов, лунок и пр.); ж) обработка валовых проб на обогатительных фабриках.

Любой из указанных способов должен обеспечивать случайность выборки, т. е. одинаковую возможность попадания в пробу любого компонента опробуемого материала с целью получения достаточно представительной пробы.

Пробоотбирание от неподвижных материалов

Метод вычерпывания. Данный метод принадлежит к числу наиболее распространенных способов опробования неподвижных скоплений однородных сыпучих материалов. Его осуществляют взятием небольших, по возможности одинаковых, порций отбитой массы руды лопатой или совком из различных точек выданного на поверхность материала. Полученные при этом частичные пробы смешивают вместе и направляют на дальнейшую обработку. Этот метод не всегда обеспечивает получение представительной пробы вследствие неоднородности состава мелких и крупных фракций материала и возможности субъективных влияний оператора на правильность получаемых результатов.

Для практических целей при отборе этим методом проб отбитой руды обычно задаются определенной массой отбираемых частичных проб и их количеством.

При емкости пробоотборного совка 0,25—0,50 кг массу частичных проб для обычных золотосодержащих руд средней однородности принимают не менее 40 кг; для более однородных руд эта цифра может быть сокращена до 25 кг.

Нормы отбора частичных проб руд и концентратов цветных металлов для различных по массе партий этих продуктов регламентированы ГОСТ 14180—69 и определяются в зависимости от общего количества опробуемого материала.

Метод вычерпывания часто применяют при взятии проб материалов, находящихся в вагонетках, штабелях, различного рода отвалах, и при опробовании отгружаемых руд.

Метод сбрасывания на конус с последующим квартованием. В горной практике этот метод применяют при взятии проб от рудных штабелей, находящихся на поверхности. Им широко пользуются также при процессах разделки и сокращения проб в производственных и лабораторных условиях. Применение этого метода тесно сочетается с операциями многократного перемешивания и квартования проб с целью получения необходимой представительной пробы для последующего анализа.

Метод прокладки канав. Метод используют при отборе проб от рудных штабелей массой до 100 т. Опробуемый материал выравнивают в форму плоского

квадрата или прямоугольника с толщиной слоя 0,6—0,9 м и прорезают перекрестными канавками с параллельным отбором проб.

В пробу при этом поступает либо весь материал, полученный при прокладке канав, либо часть его после соответствующего сокращения. Метод прокладки канав обеспечивает получение удовлетворительных результатов (проложечные канавы не осыпаются) для влажного и мелкого материала.

Фракционный отбор проб. Этот метод осуществляют откидыванием или отделением части материала при взятии проб от рудных штабелей, отвалов, фабричных хвостов и на погрузочно-разгрузочных работах, когда в пробу отбирают каждую десятую (или другую кратности) лопату.

Достоинства метода — простота и быстрота выполнения. К недостаткам его следует отнести неряшливость подсчета кратности отбираемых проб, недостаточную надежность пробоотбора при размере кусков свыше 5 мм, склонных к сегрегации, трудность получения равных масс отбираемых порций материала. Метод фракционного пробоотбирания иногда применяют при взятии проб от однородных и небогатых золотосодержащих концентратов, отправляемых для переработки на металлургические заводы.

Пробоотбирание шурфами. Этот метод широко применяют при разведке рудных и россыпных месторождений золота и других полезных ископаемых. Его используют также при опробовании различного рода отвалов минерального сырья большой высоты и объема. Шурфы в таких случаях пробивают до почвы и закрепляют по изложению осыпания руды. Сетку разбивки шурфов чаще всего принимают в пределах 10—50 м. Материал, получаемый при проходке шурфов, перемешивают и сокращают.

Способ пробоотбирания с помощью шурфов и различных горных выработок считается наиболее дорогим, и к нему прибегают лишь в случаях, требующих повышенной точности опробования.

Отбор проб бурением скважин. При разведке коренных месторождений золота отбор проб чаще всего осуществляют проходкой буровых скважин с помощью вращательного колонкового и реже ударно-канатного бурения.

Преимущество этого способа разведки перед проходкой капитальных горных выработок (шурфы, штреки, орты и т. д.) состоит в том, что благодаря его меньшей стоимости можно пройти большее число скважин с относительно густой сеткой распределения на разведываемом участке. Это позволяет получить полноценные разведочные данные при меньших затратах и ускорить процесс разведки месторождения в целом.

Способ не исключает, конечно, проверки в необходимых случаях полученных данных путем проходки специальных горно-капитальных выработок с целью детализации и уточнения общих контуров месторождения и его промышленной ценности.

Продуктами проходки буровых скважин являются керн, шламы и так называемая мусть, получаемая в результате измельчения горных пород при работе бурового инструмента.

Керн позволяет судить о составе изучаемых руд и вмещающих пород, дает представление о степени их изменения по глубине буровой скважины и служит средством оценки ряда промышленных свойств руд (характера минерализации, содержания полезных компонентов, особенностей структурного и морфологического генезиса и т. д.).

На основе наблюдений за характером минерализации пород, представленных в керне, производят его разделение по интервалам опробования в соответствии с целями и задачами разведки.

По мере приближения скважины к месту проектного пересечения рудного тела особое внимание уделяют получению наиболее полного выхода керна и тщательному сбору шламов и минерализованной мусть.

Опробование шламов производят по интервалам углубления скважины за один рейс бурового снаряда.

Шламы и мусть после предварительного просушивания подвергают отмагничиванию для удаления железного скрапа, после чего направляют на анализ.

Сравнение различных методов пробоотбирания необходимо лежащих материалов. Метод вычерпывания целесообразно применять при опробовании куско-

вых малоценных полезных ископаемых, находящихся в отвалах, штабелях, различных емкостях и т. д. Точность этого метода снижается с увеличением толщины опробуемого слоя материала. Послойное пробоотбирание этим методом значительно повышает его точность. Метод пробоотбирания шурфами и бурением точнее метода вычерпывания, но дороже по выполнению. Метод прокладки канав может быть использован как для кускового, так и для мелкого материала. Метод квартования широко используют при обработке проб от небольших количества кусковых и особенно мелкозернистых и сыпучих материалов.

Фракционный или выборочный метод при определенных условиях может оказаться более точным по сравнению с методом вычерпывания. Он не требует больших затрат времени для опробования даже относительно богатых материалов и позволяет производить операции по отбору проб в момент погрузки и выгрузки материалов в различные транспортные емкости (вагоны, баржи, автомашины и т. д.).

При опробовании отгружаемых мелкозернистых материалов (например, концентратов) пробы нередко отбирают шупом из каждой емкости с соблюдением точек разбуривания согласно принятой схеме пробоотбирания.

2. Механические пробоотбиратели

В современной обогащательной и металлургической практике при поточном перемещении различных материалов и продуктов (руды, концентраты, шихты, агломерат, хвосты и т. д.) широко применяют механические пробоотбиратели.

Для отбора проб от движущихся масс в промышленных условиях чаще всего применяют метод отбора фракций. Сущность его состоит в том, что некоторая часть производственного потока опробуемого материала непрерывно или периодически отсекается в пробу через определенные и равные промежутки времени. При этом различают методы продольного и поперечного отбора проб. Первый метод состоит в том, что движущаяся струя материала рассекается на ряд непрерывных полос вдоль потока, при этом в пробу непрерывно отводится одна или несколько чередующихся полос. Метод применим при опробовании достаточно однородного материала. Вторым методом состоит в периодическом отсечении в пробу равных порций материала от всей передвигающейся массы потока через определенные и равные промежутки времени. Частота отсечения пробы должна компенсировать изменение содержания необходимого компонента в потоке.

Применяемые в настоящее время конструкции пробоотбирателей предусматривают непрерывный отбор проб от движущегося потока материалов (руда, пульпа, растворы и т. п.) и периодический отбор проб через определенные и равные промежутки времени. Пробоотбиратели первой категории (трубчатые, желобчатые, струйчатые) работают в стационарных условиях. Для пробоотбирателей второй категории предусмотрено возвратно-поступательное движение опробовательного механизма, пересекающего струю транспортируемого потока руды, пульпы, растворов и других материалов.

Точность отбора проб механическими пробоотбирателями зависит от скорости и частоты отсечения частичных проб, принятой схемой опробования. Для достижения высокой точности опробования конструкции пробоотбирателей должны предусматривать следующее:

1) возможно большее сужение потока материала перед поступлением его в пробоотбиратель с целью сокращения времени прохождения пробоотбирателя через поток движущегося материала (предел сужения определяется размером наибольших кусков опробуемого материала);

2) постоянные интервалы между отсечениями пробы;

3) достаточную частоту отсечения проб с тем, чтобы все изменения в составе потока материала находили необходимые отражения в пробе;

4) равномерную скорость потока движущихся материалов.

К механическим пробоотбирателям предъявляются следующие требования:

1) пробоотбиратель должен обеспечивать отбор пробы в количестве, пропорциональном мощности потока;

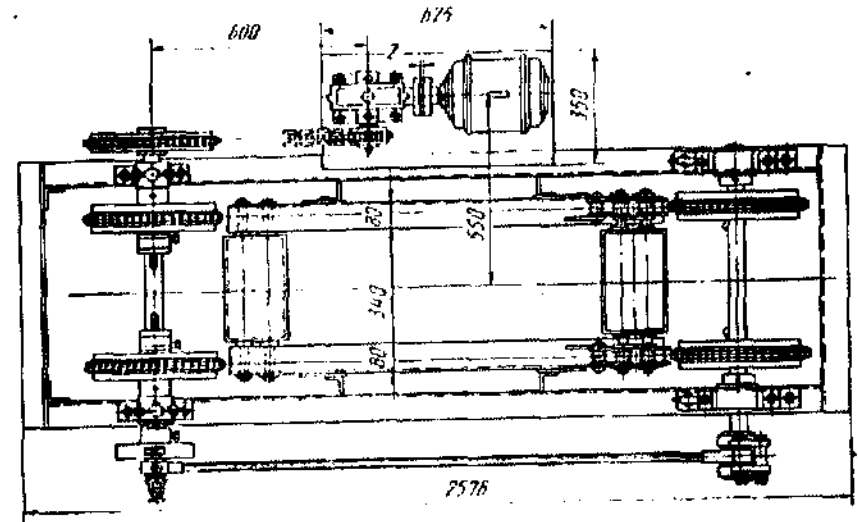


Рис. 2. Ковшовый пробоотбиратель с дифференциальным движением ковша

2) расстояние между секущими ребрами дефлектора (для стационарных пробоотбирателей) должна быть в пределах четырехкратного диаметра максимальных кусков опробуемого материала;

3) глубина приемника пробоотбирателей должна быть достаточной, чтобы из него не выскочивали куски и отсеченный материал помещался бы в нем полностью. При этом разгрузочное отверстие прибора должно обеспечивать быструю и полную разгрузку пробы;

4) поток материала должен быть направлен в него так, чтобы он попадал на отсекающие ребра под прямым углом;

5) перепад между секущими ребрами пробоотбирателя и питающим желобом должен быть меньше полукратного диаметра наибольших кусков опробуемого материала;

6) конструкция пробоотбирателей должна быть простой, дающей возможность легко контролировать его работу и хорошо очищать.

Для опробования сухих материалов обычно применяют пробоотбиратели с большой частотой отсечения частичных проб. На ряде фабрик золотодобывающей промышленности при опробовании руд крупностью около 20 мм применяют цепные пробоотбиратели с дифференциальным движением ковша (рис. 2).

Массу отбираемой при этом пробы за единицу времени (Q , кг/г) определяют по формуле

$$Q = \frac{T_{\text{ит}}}{L}, \quad (40)$$

где T — производительность опробуемого потока, т/ч;

a — ширина ковша цепного пробоотбирателя, мм;

m — число ковшей;

L — общая длина цепи пробоотбирателя, м;

a — величину массы частичной пробы, отбираемой одним ковшом пробоотбирателя за одну отсечку, — по формуле

$$q = \frac{Ta}{3600v}, \quad (41)$$

q — масса частичной пробы, кг;

v — скорость движения пробоотсекающего устройства, м/с.

Пробоотбиратель указанного типа позволяет в широких пределах регулировать объем и частоту отсекаемых проб, однако при отборе проб от мелкозернистых и влажных материалов он работает неудовлетворительно вследствие неизбежного налипания этих материалов на плоскости ковшей и трудностей, возникающих при их опорожнении. Кроме того, при использовании ковшевых пробоотбирателей трудно осуществить их надежную герметизацию, что имеет существенное значение при отборе проб от ряда токсичных материалов, загрязняющих вредной пылью атмосферу цехов и других производственных помещений.

Общий вид цепного ковшевого пробоотбирателя показан на рис. 3, а технические характеристики пробоотбирателей, принятых к серийному производству, приведены в табл. 12 и 13.

На некоторых обогатительных фабриках для отбора проб от непрерывно движущегося потока применяют и другие пробоотбиратели. К ним относятся, в частности, секторные пробоотбиратели, одна из конструкций которых показана на рис. 4, а основные технические параметры приведены в табл. 14.

За последние годы на ряде предприятий горно-рудной промышленности получили распространение пробоотбиратели Механобра (рис. 5) со скоростью движения ковша 0,33 м/с, максимальной крупностью опробуемого материала 60—100 мм и производительностью опробуемого потока от 500 до 2000 т/ч. Для мягких пород выпускают скреперные пробоотбиратели. Техническая характеристика их приведена в табл. 15.

Для устранения недостатков, свойственных ковшевым пробоотбирателям при работе на мелких, влажных и токсичных материалах, предложена пробоотбирательная установка [25] с механизмом отбора шибериго типа. Пробоотбиратель этой конструкции представляет собой прямоугольную коробку с боковым отводом, в котором установлены две поворотные заслонки. Проба отсекается кратковременным поворотом заслонок на угол 40°, что осуществляется через рычажную систему с помощью тормозного электромагнита. Обратный ход ши-

Таблица 12. Техническая характеристика цепных ковшевых пробоотбирателей

Основные параметры	Тип пробоотбирателя		
	с постоянной скоростью движения ковшей	с переменной скоростью движения ковшей	с паузным механизмом (тип 260П)
Расстояние между осями звездочек или цепных колес, мм	2 500—10 000	2 500	2 500
Диаметр начальной окружности цепных колес, мм	—	688,5	700,9
Шаг роликовой цепи, мм	—	60	50
Ширина ковша, мм	80—250	200	250
Скорость движения ковша, м/с	0,2—1,0	0,9	0,6
Число отсечек в час	—	12—20	1
Масса отсекаемой пробы, % от потока	0,4—20	0,005—0,7	0,012
Максимальная крупность опробуемого материала для ковша шириной 250 мм	75	75	75
Максимальная производительность потока руды, т/ч	—	—	750
Электродвигатель:			
тип	УТМ-750	УТМ-750	АО-42-6
мощность, кВт	0,25—0,75	2,85	1,7
напряжение, В	380	—	380
число оборотов в 1 мин	—	—	930

Таблица 13. Техническая характеристика пробоотбирателей для руды

Основные параметры	Тип пробоотбирателя					
	450П, ковшовый	460П, ковшей	2630П, ковшовый	М-А-0П, секторный	ОП-1	
					1-й тип, секторный	2-й тип, ковшовый
Скорость перемещения ковша, м/с	0,33	0,305	0,6	30 об/мин	0,33	0,33
Ход ковша, мм	1850	900	—	—	1850	2050
Наибольшая крупность материала, мм	40	—	75	15	60—70	100
Максимальный поток, при котором допускается установка пробоотбирателя, т/ч	1200	1000	800	—	500	1200
Тип электродвигателя	АО-41-4	АО-31-4	АО-51-6	АЛ-31-4	АО-41-4	АО-41-4
Масса пробоотбирателя, кг	723	193	1480	167	173	286

берная задвижка делает под действием собственной массы и оттягивающей пружины.

Продолжительность отсечки одной пробы и интервалы между отсечками проб регулируют с помощью реле времени. Предельный объем отбираемых проб рассчитывают в зависимости от характера и ценности опробуемых материалов и установленной степени сокращения проб.

Представляет определенный интерес конструкция механического пробоотбирателя для опробования руды крупностью свыше 200 мм с приводом от ле-

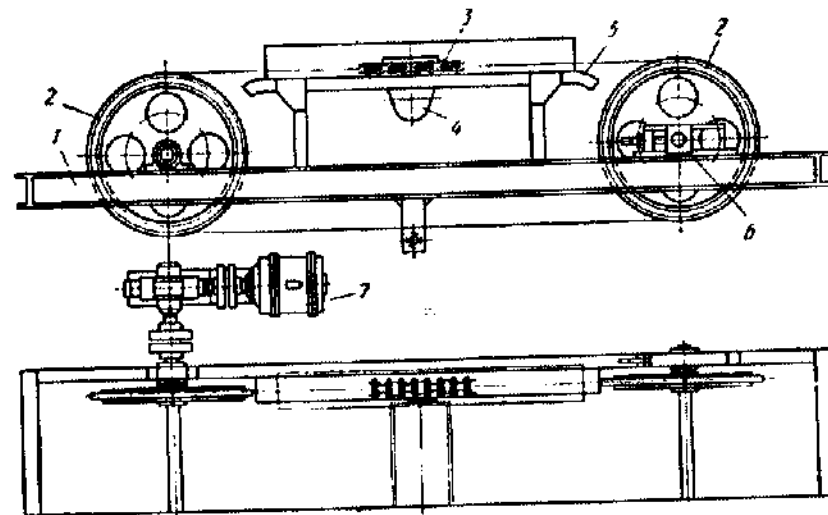


Рис. 3. Цепной ковшевый пробоотбиратель с постоянной скоростью движения ковшей: 1 — рама; 2 — цепные колеса; 3 — роликовая цепь; 4 — ковш; 5 — направляющие; 6 — винтовое устройство; 7 — электродвигатель

Таблица 14. Техническая характеристика секторных пробоотбирателей типа Механобра

Основные параметры	Модель 34-ОП	Модель 35-ОП
Угол пробоотсекающего сектора, град	18	36
Радиус сектора, мм	250	250
Число секторов, шт.	1	1
Максимальная крупность оробуемого материала, мм	15	30
Максимальная производительность оробуемого потока, т/ч	5	5
Масса пробы, отбираемой при максимальной производительности, кг/ч	250	250
Степень сокращения	20	10
Скорость вращения, об/ч	30	Не более 40
Потребная мощность двигателя, кВт	0,6	0,5
Масса пробоотбирателя, кг	140 *1	105 **2

*1 С электродвигателем. ** Без электродвигателя.

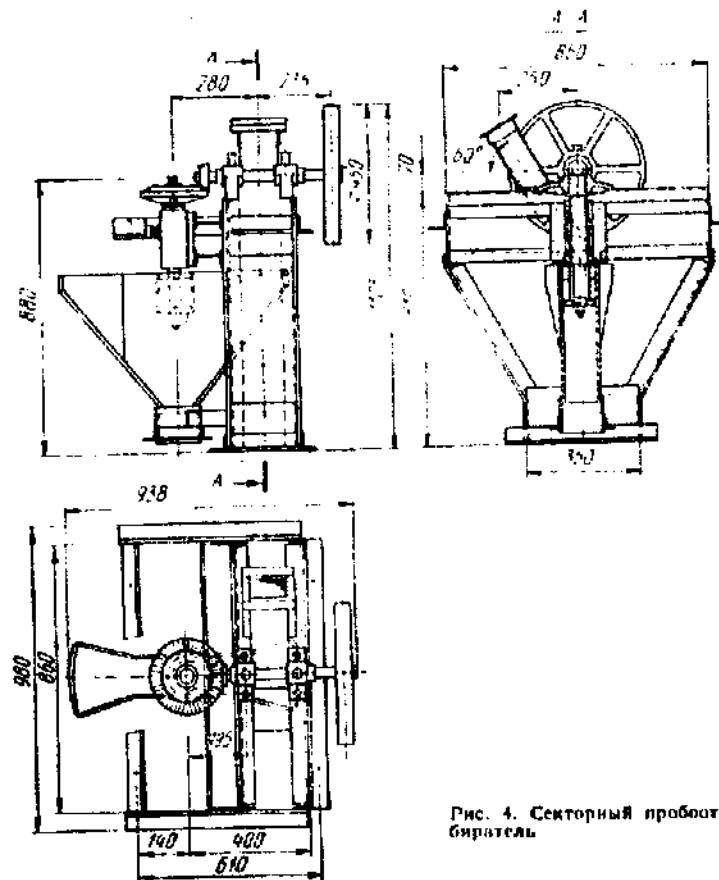


Рис. 4. Секторный пробоотбиратель

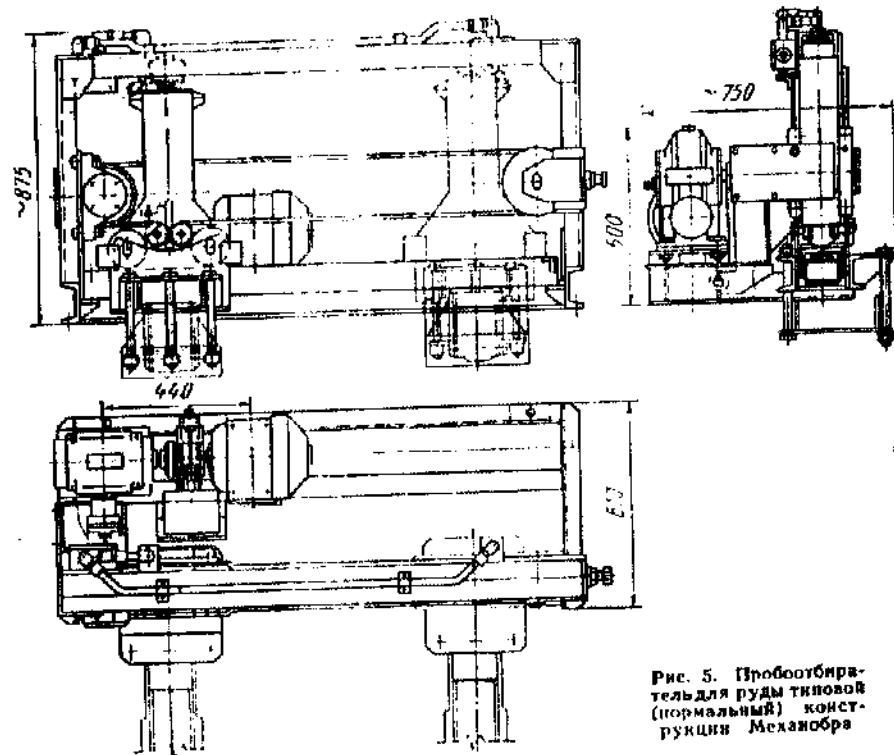


Рис. 5. Прообоотбиратель для руды типового (нормальный) конструкции Механобра

Таблица 15. Техническая характеристика скреперных пробоотбирателей

Основные параметры	Тип пробоотбирателя	
	ПАС. 1,0	ПАС. 0,8
Допустимая максимальная крупность кусков, мм	100	100
Мощность оробуемого потока, т/ч	До 450	До 300
Скорость движения ковшей, м/с	2	2
Ширина транспортной ленты, мм	1000	1000
Допустимая влажность угля, %	До 14	До 14
Электродвигатель:	ТАГ-31/4	ТАГ-31/4
тип	2,3	1,4
мощность, кВт	1450	1440
число оборотов в 1 мин		
Габаритные размеры, мм:		
длина	1144	1148
ширина	2686	2570
высота	1637	1337
Масса пробоотбирателя, кг	655	600

бедки [26]. Приводная станция пробоотбирателя с получением импульса через реле времени направляется навстречу потоку руды, падающему с транспортера. При повороте пробоотбирателя реле времени срабатывает и пробоотбиратель начинает двигаться в обратном направлении и снова пересекает струю падающего потока руды. Проба разгружается в приемный бункер через отрывающееся днище передвижной тележки, имеющее автоматическое запорное устройство. Периодичность движения тележки устанавливают из расчета получения необходимого количества отсеков, составляющих пробу.

Для механизированного отбора представительных проб от небольшого количества сыпучих материалов предложена другая пробоотбирательная установка [27]. Она состоит из винтового подъемника, предназначенного для подъема и опорожнения контейнера, автоматического устройства для отбора проб, подвески с вибратором, пульта управления и приспособления для пересыпания опробуемого материала. Пропускная способность установки при отборе пробы из контейнера составляет до 34 кг/ч, при этом в пробу отбирается от 0,2 до 5% исходного продукта. Установка малогабаритна, сокращает в несколько раз трудоемкость отбора проб и обеспечивает получение надежной представительной пробы. При необходимости она может быть встроена в технологический поток для непрерывного пробоотбирания мелких сухих сыпучих материалов.

3. Области применения механических пробоотбирателей

Вращающиеся пробоотбиратели (секторные сократители) могут быть использованы для степеней сокращения в пределах от 2 до 20. Цепные ковшовые пробоотбиратели с простым движением ковша пригодны для отбора проб при степени сокращения в пределах 20—250; в аппаратах со сложным движением ковша степень сокращения может быть принята равной от 250 до 22 500. Случаи, когда пробы берутся с большим диапазоном сокращения, характерны для фабричных пульп (пробоотбиратели типа ПАР или АП-1).

Таким образом, пробоотбиратели с вращающимся отсекающим устройством пригодны преимущественно при невысокой степени сокращения проб. Для взятия первоначальной пробы они пригодны лишь в том случае, если необходимо отобрать относительно большое количество материала (при неоднородных и богатых рудах) или опробовать небольшое количество материала, требующего меньшей степени сокращения. Цепные ковшовые пробоотбиратели, как правило, не применяются для осуществления последовательных операций сокращения проб, а используют преимущественно для отсекания нужного количества частичных порций с целью получения первоначальной пробы от рудных потоков с относительно равномерным содержанием полезных компонентов.

Глава III. ПРАКТИКА ПРОБООТБИРАНИЯ РУД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

1. Общие принципы отбора и разделки проб

Основная задача опробования материалов, содержащих благородные металлы, сводится к возможно более точному определению количества металлов и учету их распределения между продуктами обогащения и металлургического производства с целью контроля технологического процесса, улучшения показателей извлечения благородных металлов и обеспечения необходимых взаиморасчетов между поставщиками и потребителями.

Факторами, определяющими точность отбора проб, являются ценность и содержание определяемого металла, степень неоднородности опробуемого материала, крупность частиц (или кусков) и величина массы исходного продукта и отбираемой от него пробы.

Взятие проб от однородных тонкоизмельченных и хорошо перемешанных материалов не представляет особых затруднений и на практике хорошо обеспечивается применением современной техники пробоотбора.

В условиях работы многих горнорудных и металлургических предприятий часто приходится иметь дело с самыми разнообразными, мало похожими друг на друга материалами и продуктами. При взятии проб от них методами сокращения возникают затруднения вследствие наблюдающейся сегрегации материалов при контрольном грохочении и перемешивании проб (для сухих материалов) или наличия ликвации, распространенной при литье различного рода металлических сплавов.

От неметаллических (преимущественно порошкообразных) продуктов металлургических и обогащательных предприятий (шламов, концентратов, окислов металлов, солей и т. д.) отбирают пробы по существующим методикам с учетом специфических особенностей каждого вида продукта.

От расплавленных материалов (шлаков, штейнов, шпелы, черновых или рафинированных металлов или их сплавов) пробы чаще всего берут при выпуске их из печей или из других плавильных устройств путем зачерпывания и отливки через определенные интервалы времени. Особое внимание при этом уделяют применению таких методов отливки, которые предупредили бы возможность появления ликвации и обеспечили однородность состава и структуры охлаждаемого сплава.

Для металлических продуктов отливку проб рекомендуют осуществлять в массивные металлические изложницы с толщиной слитка не более 10—12 мм, что при большой скорости остывания сплава позволяет получать более равномерное распределение благородных металлов и других компонентов в массе слитка.

Отливка образцов сильно ликвирующих сплавов в тонкую медную рубашку, охлаждаемую водой, обеспечивает более однородную структуру пробы. Инертные материалы, получаемые в расплавленном виде (металлургические шлаки и др.), при отборе проб часто подвергают грануляции, обеспечивающей получение наиболее однородных и мелких по размеру зерен. От материалов, содержащих металлические включения (раймовка, бой огнеупоров, металлические земли и отходы электрolyтичных цехов и др.), первоначальную исходную пробу обычно отбирают в большом количестве. При доводке такой пробы рекомендуется тщательно выделять металлические включения в различных стадиях сокращения.

Пробу сплава, отливаемую в изложницу, сокращают сверлением, распиливанием или фрезерованием. Размер стружки не должен превышать 1 мм. От сильно ликвирующих сплавов (например, черновых свинца и меди) рекомендуется брать пробу сверлением слитков по определенным шаблонам [28]. Количество точек для сверления и их расположение на слитке устанавливают опытным путем.

Полученную стружку рассевают на сите с отверстием 0,3 мм. Выход фракций (отсева и просева) при этом строго учитывают. Навески для последующего анализа составляют из стружки обеих фракций в количествах, отвечающих пропорциональному содержанию их в материале пробы.

При расчетах пользуются следующими формулами:

$$W_k = W \frac{K}{K + M} \text{ и } W_m = W \frac{M}{K + M}, \quad (42)$$

где W_k — часть навески, состоящая из крупной стружки, г;
 W_m — часть навески, состоящая из мелкой стружки, г;
 W — навеска стружки для анализа, г ($W = W_k + W_m$);
 K — масса крупной части стружки в пробе, г;
 M — масса мелкой части стружки в пробе, г.

При отборе пробы от слитка методом сверления получаемую стружку от верхней и нижней поверхности слитка собирают и анализируют отдельно. Содержание золота и серебра при этом является средним арифметическим от результатов анализа верхней и нижней частей слитка при условии, что полученные результаты не выходят за нормы допускаемых расхождений.

Т а б л и ц а 16. Допустимые расхождения в результате анализа золотых и серебряных слитков (в пробах) (по Е. А. Маренкову)

Содержание в пробах	Допустимое расхождение в результатах анализа между		Содержание в пробах	Допустимое расхождение в результатах анализа между	
	параллельными навесками	верхней и нижней частями слитка		параллельными навесками	верхней и нижней частями слитка
Золото			Серебро		
До 400	2	3	До 500	3	6
401—600	1	2,5	501—700	2	4
601—800	0,6	2	701—900	1	2
801—1000	0,3	1	901—1000	0,5	1

Пределы допустимых расхождений при параллельных определениях золота и серебра в стружке верхней и нижней частей слитка регламентируются данными, приведенными в табл. 16.

При больших расхождениях анализируемые слитки опробуют вторично. При равномерном и низком содержании благородных металлов в слитках пробы, взятые в виде стружек или опилок, объединяют, тщательно перемешивают и сокращают методом квартования. Навески для анализа отбирают от предварительно сокращенных проб.

При отборе проб от крупных и неоднородных по составу металлических материалов (лома, металлические отходы и т. д.) рекомендуется брать первоначальную пробу возможно в большем количестве, подвергая ее восстановительной плавке в графитовом или угольном тиглях. От полученного расплава пробу металла отбирают методом вычерпывания.

2. Методы сокращения проб и применяемая аппаратура

Сокращение проб — это стадия общего пробоотбирания, при которой от первой (генеральной) пробы вещества берут сначала частичные или промежуточные пробы, а затем отбирают среднюю лабораторную (паспортную) пробу. По своему составу, характеру, распределению и содержанию определяемых компонентов конечная проба должна соответствовать среднему содержанию компонентов в исходном материале. Сокращают (разделяют) не только первую (генеральную) пробу, но и пробы, отобранные, например, для технологических исследований, испытаний или для каких-либо других целей.

Вследствие неоднородности распределения ценных компонентов в крупных и мелких рудных фракциях в обработку проб обычно включают три основные операции — дробление, перемешивание и сокращение.

Лабораторные пробы обычно дробят на лабораторных дробилках различного типа или в валках.

Перемешивание проб осуществляют в специальных смесителях (типа шаровых мельниц), сбрасыванием на конус, перекачиванием (для однородных и тонких материалов) и просеиванием.

Пробы сокращают различными способами в зависимости от крупности и массы материала. На практике применяют следующие методы сокращения проб:

- 1) фракционный отбор;
- 2) квартование;
- 3) сокращение с помощью рифленых желобчатых делителей или лопат;
- 4) квадратование;
- 5) сокращение пробы на разграфленном столике;
- 6) сокращение с помощью струйчатых делителей и т. д.

Сокращение с помощью рифленых желобчатых делителей принадлежит к наиболее распространенным и достаточно точным приемам сокращения в лабораторных условиях.

Средняя проба, доставленная в лабораторию, должна быть последовательно сокращена до размера, допускающего надежный отбор навесок для анализа. Наиболее простой способ лабораторного сокращения пробы — это квартование с предварительным сбрасыванием на конус.

Для сокращения проб крупностью до 3 мм пользуются железным конусом, установленным на трех ножках и обращенным вершиной вниз (рис. 6). Приме-

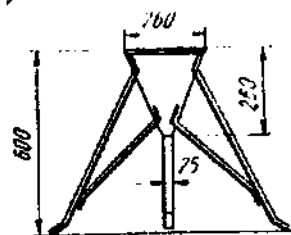


Рис. 6. Конус, применяемый при лабораторном квартовании

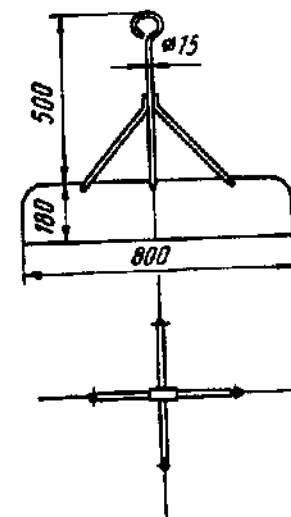


Рис. 7. Делитель для лабораторного квартования

нение конуса при сбрасывании руды предупреждает смещение оси насыпаемого материала от центра. Полученный конус разравнивают в диск. Диск квартуют наложением на него делителя для лабораторного квартования (рис. 7).

Небольшие количества мелкого материала сокращают при помощи рифленых (желобчатых) делителей (рис. 8). Другими видами рифленых делителей служат делительная лопата и рифленый делительный ящик. Делительные ящики состоят из четного числа параллельно поставленных узких ящичков, которыми пользуются так же, как и рифленым делителем.

При использовании рифленых делителей необходимо, чтобы приемники и совки для насыпания проб имели ширину, равную ширине желобков самого прибора. Края их должны быть прямыми и недеформированными. Материал следует насыпать при этом равномерно по всей длине желобка.

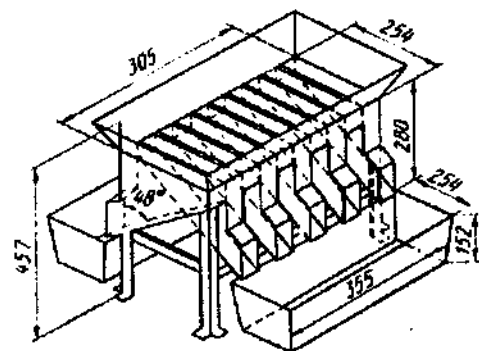


Рис. 8. Рифленый делитель

Сокращение проб с помощью рифленых желобчатых делителей принадлежит к наиболее распространенным и достаточно точным способам, широко применяемым в лабораторных условиях.

При сокращении пробы необходимо часто и тщательно перемешивать ее, что достигается путем перекачивания пробы на клеенке, просеивания, а также с помощью механических перемешивателей.

Окончательное сокращение пробы с целью взятия навесок для анализа осуществляют методом вычерпывания. При этом следует выбирать материал полностью на всю глубину, не оставляя частиц на поверхности клеенки.

Для устранения субъективного влияния оператора при взятии лабораторной пробы и замены ручного пробоотбирания, а также при сокращении богатых по

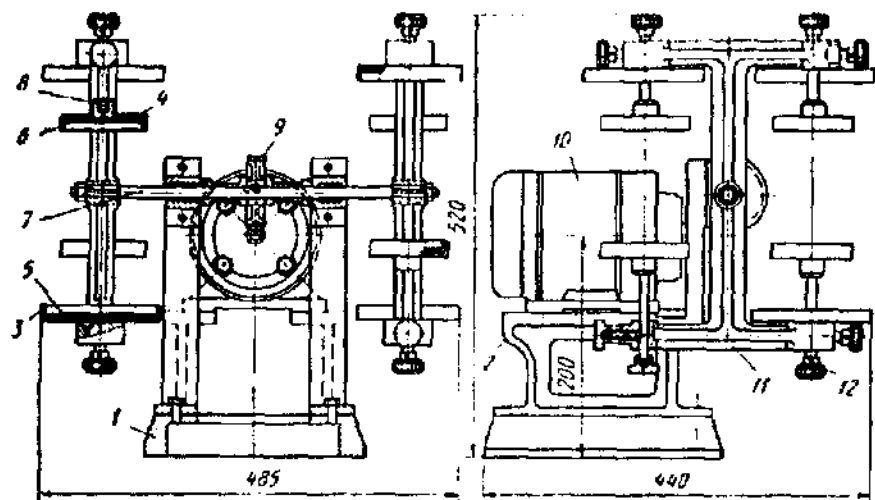


Рис. 9. Лабораторный перемешиватель для сыпучих материалов:

1 — подставка; 2 — стойка; 3, 4 — чашечки; 5, 6 — резиновые прокладки; 7 — вал; 8 — ось; 9 — червячное колесо; 10 — электродвигатель; 11 — крестовина; 12 — головка

содержанию металла тонкозернистых проб применяют плотно закрывающиеся сократительные и измельчающие устройства.

Для усреднения богатых и неоднородных порошкообразных материалов пробу перед взятием навесок для анализа рекомендуется тщательно перемешать с помощью механического лабораторного перемешивателя. Общий вид перемешивателя показан на рис. 9. В прибор одновременно устанавливают четыре склянки с пробами. Техническая характеристика прибора приведена ниже:

Потребная мощность, кВт	0,27
Скорость вращения, об/мин:	
перемешивателя	35
электродвигателя	1400
Габаритные размеры, мм:	
длина	440
ширина	485
высота	520
Масса прибора, кг	40

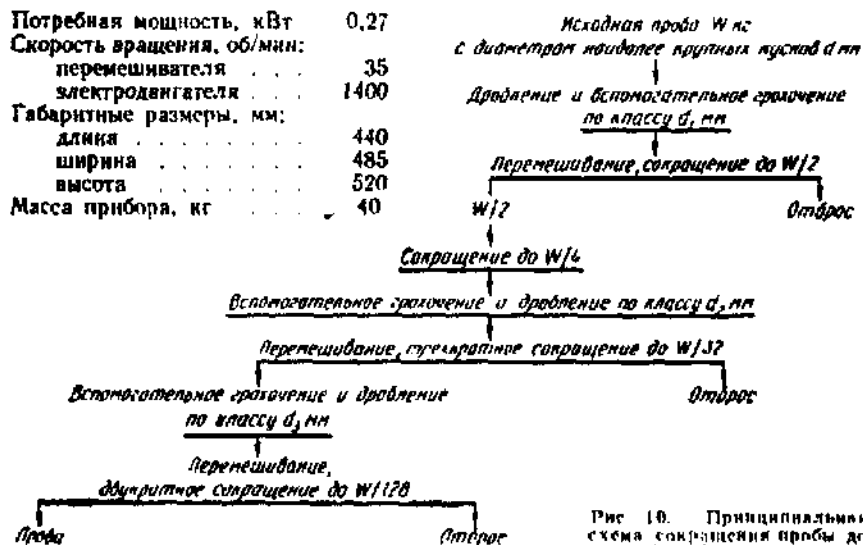


Рис. 10. Принципиальная схема сокращения пробы до средней лабораторной

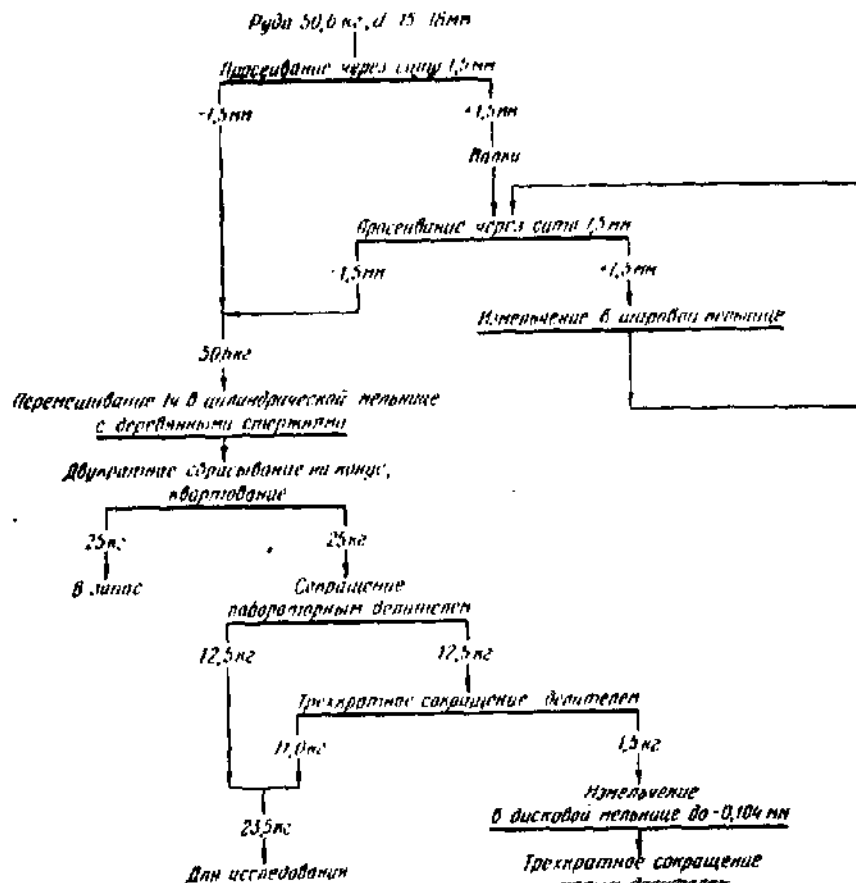


Рис. 11. Схема лабораторного сокращения пробы кварцевой руды с высоким содержанием и неравномерным распределением золота (по В. Я. Мостовичу)

На рис. 10 приведена принципиальная схема сокращения первоначальной исходной пробы до средней лабораторной. Типовые схемы доводки и сокращения рудных проб, предназначенных для технологических исследований, по данным работ В. Я. Мостовича и других исследователей, приведены на рис. 11 и 12.

По Д. А. Краснову [29], расчет минимально необходимой массы рудных (металлических) проб, предназначенных для химических и технологических исследований (Q_a), а также для количественно-минералогических анализов (Q_b), рекомендуется проводить согласно следующим формулам:

$$Q_a = 25D^3 (\beta - \alpha) \quad (43)$$

$$Q_b = 25D^3 \left(\delta\beta - \frac{\alpha\delta^2}{\delta_1} \right), \quad (44)$$

где D — максимальная крупность зерен опробуемого материала, см;
 β — весовая доля минерала в наиболее богатых зернах-сростках крупностью D . Максимальное значение этого параметра равно 1 и соответствует крупности раскрытия сростков, доли единицы;
 α — среднее содержание определяемого компонента на единицу массы пробы;
 δ — средняя плотность опробуемого материала, г/см³;
 δ_1 — плотность основного материала в изучаемой пробе, г/см³.
 Формулу (43) используют для отбора химических и технологических проб, а формулу (44) — для количественно-минералогических анализов.
 Пример расчета. Для медной руды, представленной халькопиритом с массой первоначальной пробы 1000 кг, диаметром наибольших кусков $D = 5$ см, при среднем содержании меди 2% (или 6% в пересчете на халькопирит)

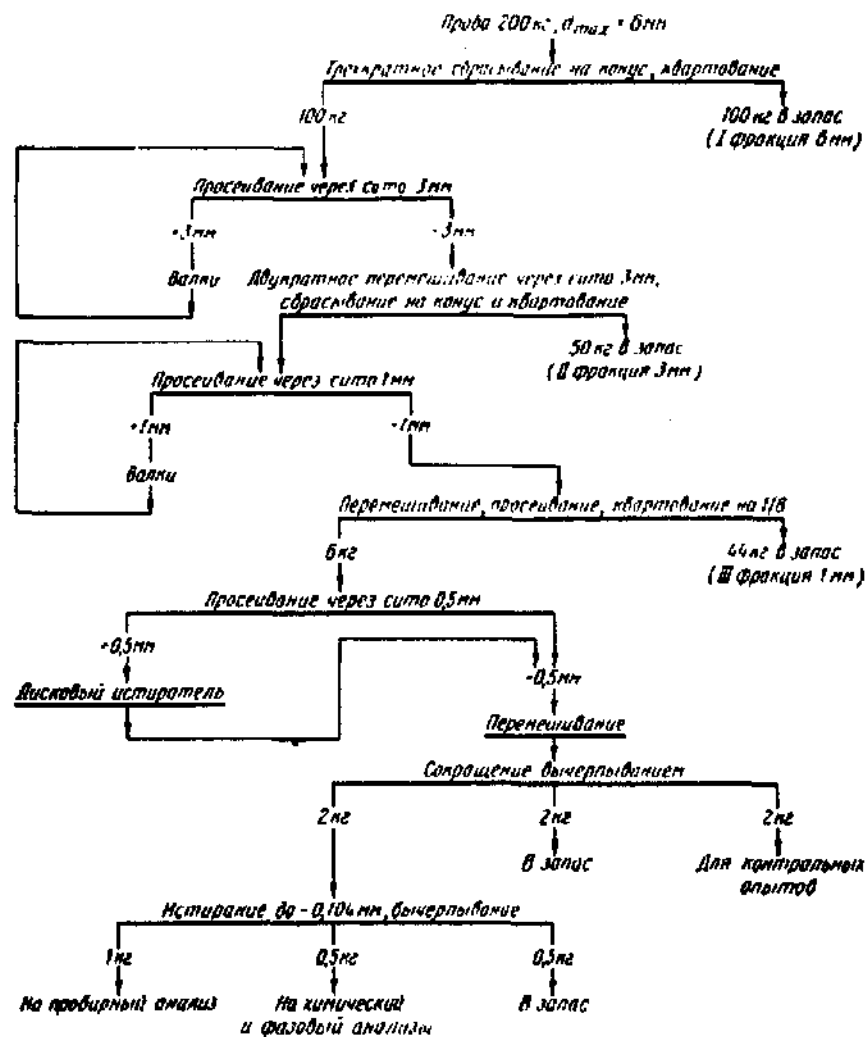


Рис. 12. Схема лабораторного сокращения пробы для исследования (по В. К. Смирнову)

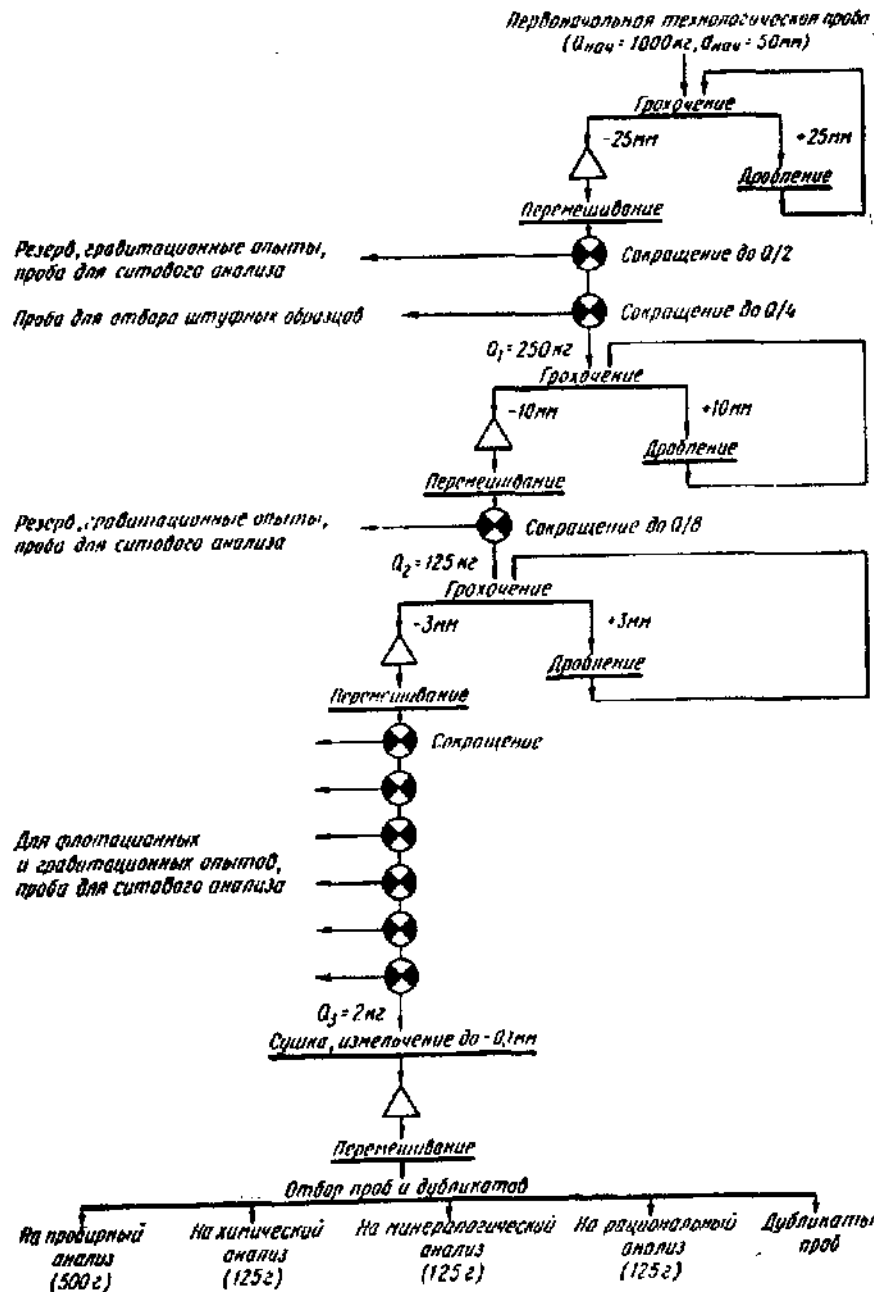


Рис. 13. Схема подготовки технологической пробы медьсодержащей руды к лабораторным испытаниям (по Д. А. Краснову)

значение α равно 0,06, а коэффициент неравномерности содержания халькопирита в богатых образцах пробы β достигает 0,15% (при содержании халькопирита 15%).

При средней плотности исходной пробы руды δ , равной 3 г/см³, и средней плотности наиболее богатого минерала — халькопирита δ_1 , равной 4,2 г/см³, расчет минимально необходимой массы проб по указанным формулам (43) и (44) позволяет получить следующие результаты:

$$Q_a = 25 \cdot 5^3 (0,15 - 0,06) \approx 280 \text{ кг}$$

и

$$Q_b = 25 \cdot 5^3 \left(3 \cdot 0,15 - 0,06 \frac{3^2}{4,2} \right) \approx 970 \text{ кг.}$$

Данные результаты свидетельствуют о том, что исходная масса проб отвечает технологическим требованиям.

Схема подготовки технологической пробы к испытаниям, по Д. А. Краснову, приведена на рис. 13.

В схемах сокращения проб руд, поступающих на технологические испытания, в ряде случаев следует учитывать необходимость смешивания проб руд и вмещающих пород в определенной пропорции, предусматриваемой технологией выемки руд, а также отбор вспомогательных проб, предназначенных для изучения отдельных технологических свойств руды, характера и распределения содержащихся в ней компонентов, поведения руды при различных стадиях дробления и измельчения, фазового, минералогического и других методов анализа вещества (рис. 14).

3. Отбор проб от флюсовых руд и концентратов

Золотосодержащие кварцевые флюсовые руды по их назначению в металлургическом производстве делятся на I, II и III классы. Руды I класса крупностью — 6 мм применяют при отражательной плавке медьсодержащего сырья, руды II класса крупностью — 35 ÷ 6 мм — при бессемеровании медных штейнов и руды III класса крупностью — 300 ÷ 35 мм — при шахтной плавке медьсодержащих материалов.

Указанные классы руд в зависимости от характера содержащегося в них золота в свою очередь делятся на две группы: материалы с равномерным распределением золота и тонкой его вкрапленностью (руды, флотоконцентраты, огарки, зола) и материалы с неравномерным распределением золота и наличием крупной вкрапленности последнего (руды, гравитационные концентраты, различные производственные отходы, доводочные продукты концентрационных столов и др.).

В процессе сокращения и разделки золотосодержащих флюсовых руд различают три вида отбираемых проб: первоначальную, промежуточную и паспортную.

Первоначальную общую пробу отбирают в пределах 3—4% от массы партии для руд I класса; в пределах 4—6% — для руды II класса и в пределах 10—13% — для руд III класса. Массу промежуточной пробы отбирают согласно данным табл. 17.

Паспортную пробу отбирают чаще всего массой 3,5—4 кг.

Отгрузку флюсовых золотосодержащих руд на металлургические заводы производят вагонами. Масса каждой партии составляет от 60 до 300 т.

Порядок отбора первоначальных общих проб на заводах-потребителях предусматривает возможность механического и ручного пробоботбирания. При транспортировке флюсовых руд в саморазгружающихся вагонах первоначальные общие пробы целесообразно отбирать по следующим вариантам:

1. При разгрузке руды из вагонов на площадку ее разравнивают бульдозером слоем высотой 25 см, затем всю площадь рудного материала разбивают с помощью металлической решетки на квадраты, размеры которых определяют, исходя из массы поставляемой руды. Из каждого квадрата с помощью экскаватора ковшем емкостью 0,15 м³ (или другим способом) вычерпывают первоначальную общую пробу в размере 3—4% от массы партии.

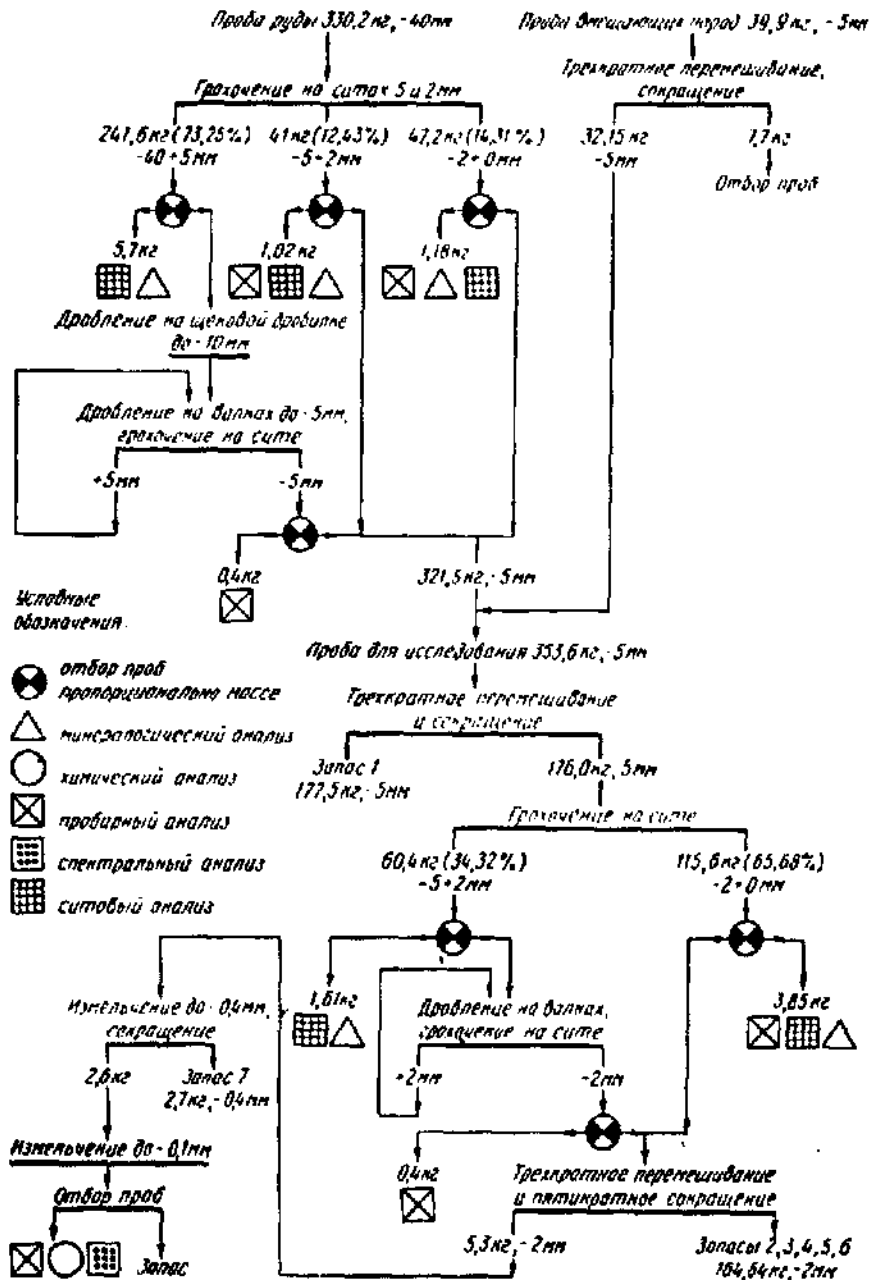


Рис. 14. Схема составления и сокращения пробы руды для исследования (по Б. И. Лебедеву)

Таблица 17. Величина массы промежуточных проб в зависимости от крупности исходного материала

Характеристика золотосодержащего материала	Коэффициент пропорциональности K	Масса промежуточной пробы, кг, при крупности частиц, мм			
		35	10	6	4
Группа I					
Равномерно распределенное золото (мелкое)	1	1225	100	36	16
Группа II					
Неравномерно распределенное золото (крупное, самородное):					
руда	2	2450	200	72	32
гравитационные концентраты	3	—	—	—	48

Примечание. Масса промежуточных проб рассчитана по формуле $Q = Kd^3$.

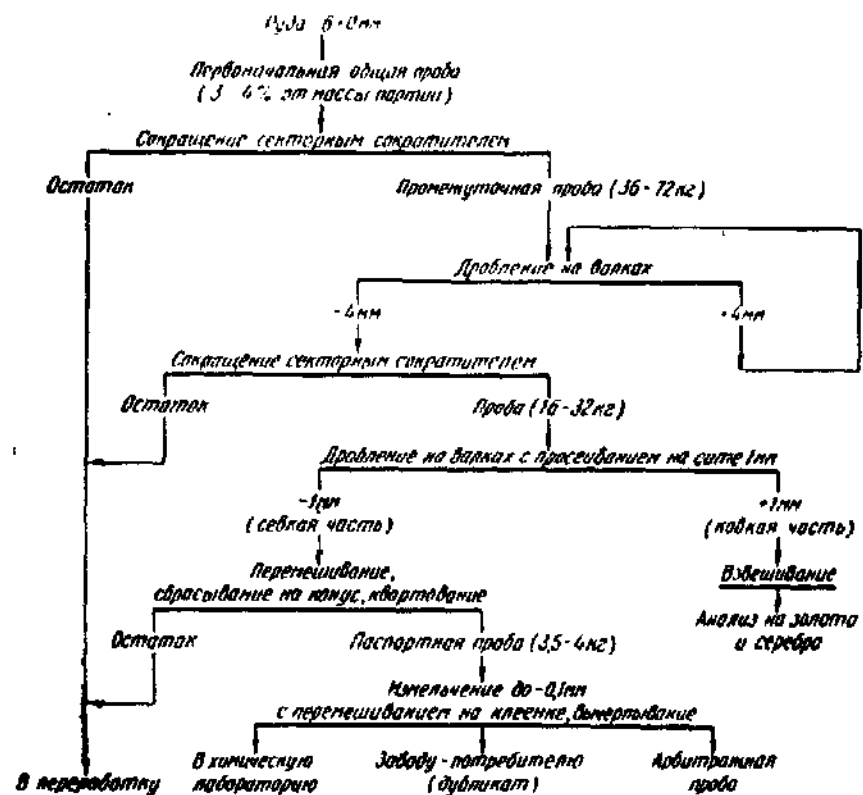


Рис. 15. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей флюсовидной руды, направляемой для плавки в отражательных печах (I класс)

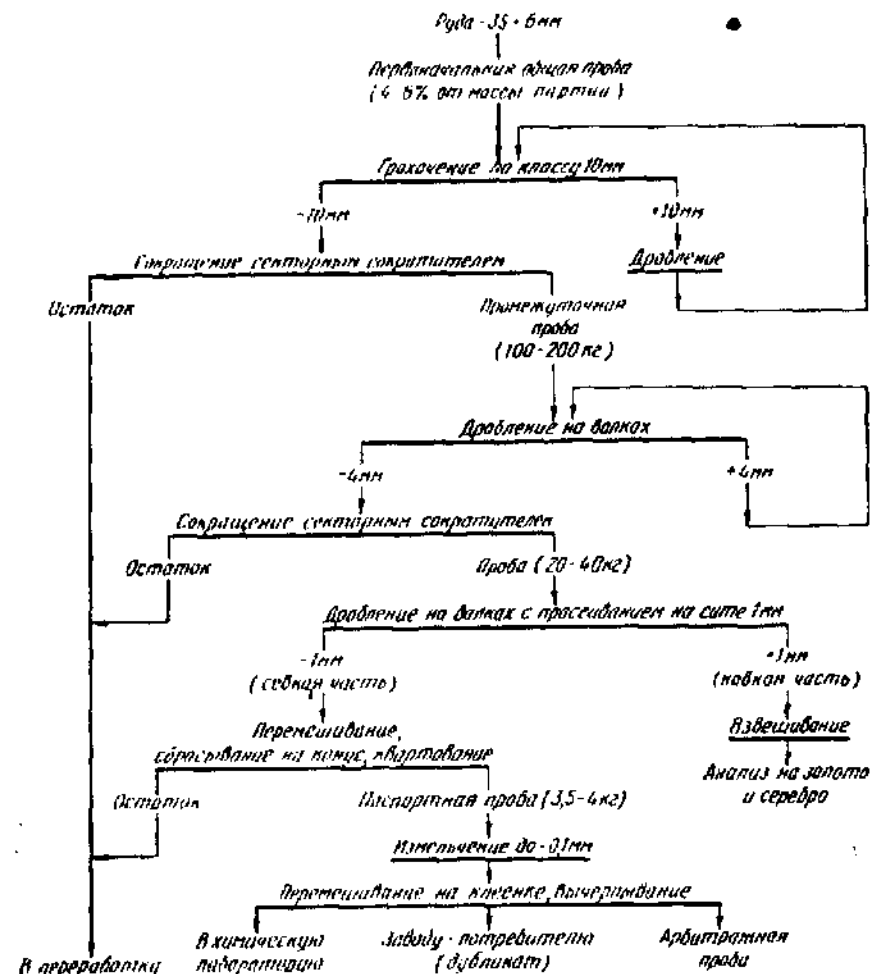


Рис. 16. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей руды, направляемой для плавки в конверторах (II класс)

Указанную пробу в последующем подвергают обработке и сокращению по установленной схеме с целью получения средней паспортной лабораторной пробы. В случаях, когда производят ручное пробоотбирание, в пробу берут каждую 10-, 15- или 30-ю совковую лопату.

2. При разгрузке руды из вагонов транспортером отбор проб производят с помощью ковшевого или секторного механических пробоотбирателей.

Количество отсечек при этом устанавливают, исходя из необходимости получения заданной массы первоначальной общей пробы руды. В основу сокращения пробы принимают формулу Ричардса-Мечотта с повышенным коэффициентом K (1,8-3).

Иногда по условиям разгрузки вагонов (при достаточном фронте разгрузки) первоначальную общую пробу отбирают с помощью грейферного крана, направляя при этом в пробу каждый 7-10-й ковш грейфера.

При разгрузке вагонов через люки можно отбирать из откосов путем пересечения выгруженной руды бороздами, перпендикулярными оси

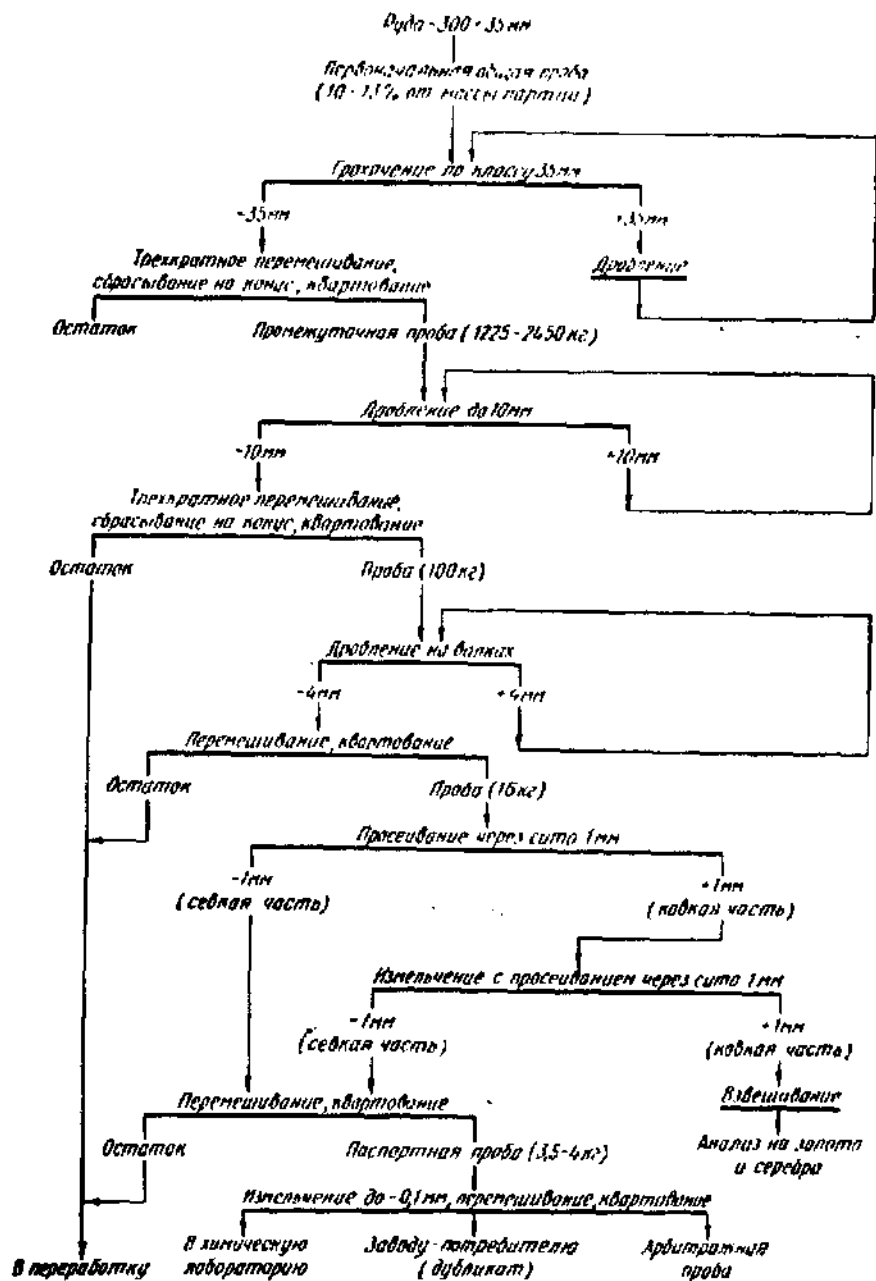


Рис. 17. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей руды, направляемой для плавки в шахтных печах (III класс)

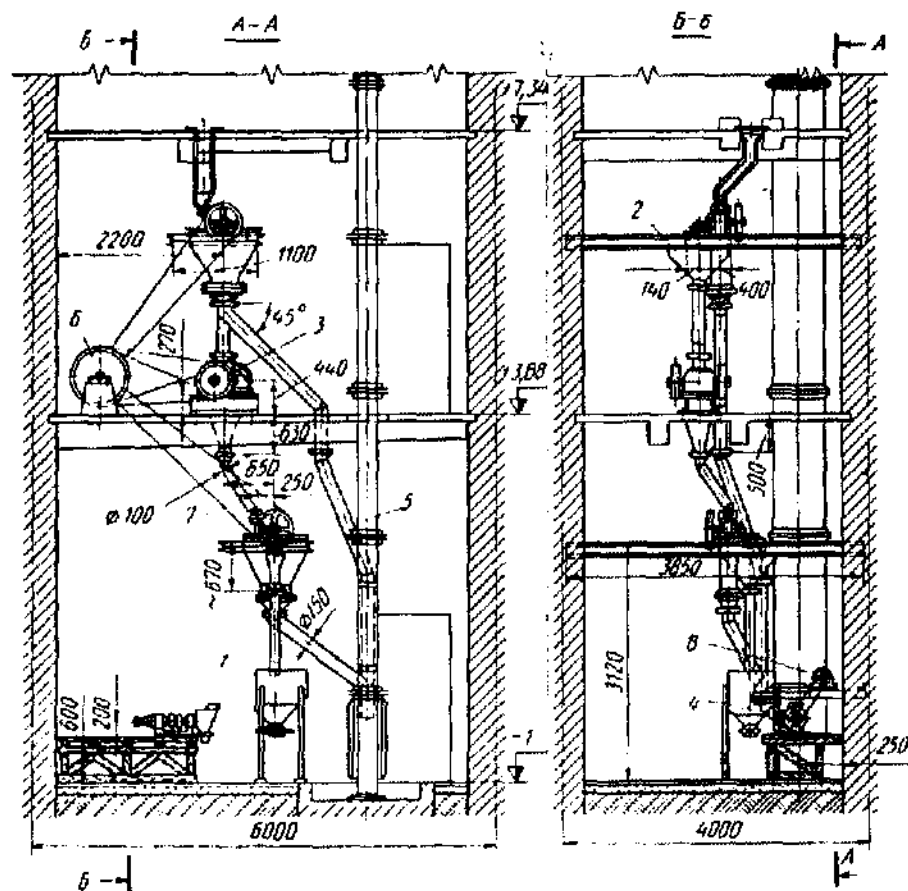


Рис. 18. Установка для отбора головной пробы руды на золотодобывающей фабрике:

1 — приемный бункер; 2 — дефлекторный пробоскратитель; 3 — дробильные валки; 4 — дисковый истратель; 5 — ковшовый элеватор; 6 — трансмиссия; 7 — приводной ремень; 8 — электродвигатель

вагона в зоне каждого разгрузочного люка. При этом масса проб, отбираемых с каждой борозды, должна быть одинаковой и соответствовать общей массе пробы, подлежащей отбору из поступившего вагона.

Лучшим приемом, однако, следует считать предварительное разравнивание руды для последующего отбора пробы методом квартования.

В практике взаиморасчетов золотодобывающих предприятий с заводами цветной металлургии при поставке золотосодержащих флюсовых руд применяют ряд схем отбора проб, приведенных на рис. 15—17. На крупных предприятиях золотодобывающей промышленности, поставляющих значительное количество флюсовых руд для медеплавильных заводов цветной металлургии, а также для контроля за качеством руды, перерабатываемой на месте, первоначальные пробы отбирают на механизированных пробоотбирательных установках.

Одна из таких установок, спроектированная ВНИИпрозолотом для отбора головной пробы золотосодержащей руды, приведена на рис. 18. Надежная масса суточной пробы руды, получаемая на этой установке, при среднепромышленном содержании золота в руде составляет 400—600 кг. Сокращение и доводку проб

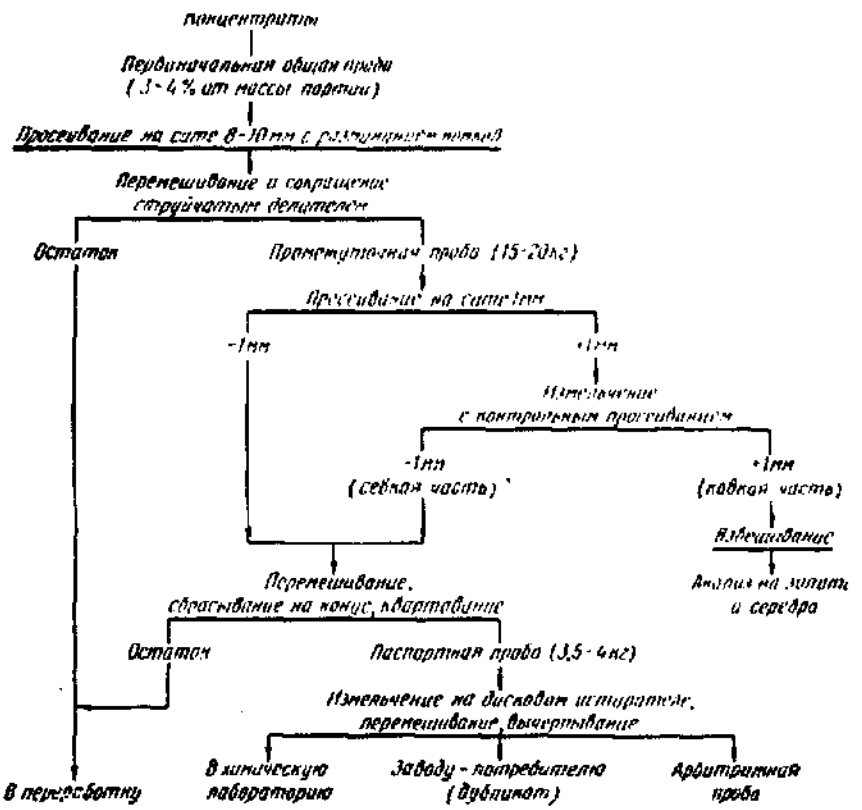


Рис. 19. Схема сокращения и обработки пробы золотосодержащих флотоконцентратов, направляемых для плавки в отражательных печах.

золотосодержащих флотоконцентратов рекомендуется осуществлять по схеме, приведенной на рис. 19.

При анализе гравитационных золотосодержащих концентратов, имеющих в своем составе крупное свободное золото, во избежание больших расхождений при определении золота и серебра из параллельных проб паспортную пробу рекомендуется обрабатывать с применением предварительной амальгамации или гравитационного обогащения. Конечное содержание благородных металлов в этом случае рассчитывают по сумме этих металлов в полученной амальгаме (или шляхе) и результатам анализа хвостов с учетом золота и серебра, выделенного из ковкой части продукта, извлеченного при просеивании материала пробы через сито — 1 мм. Схема сокращения и обработки пробы гравитационных концентратов приведена на рис. 20.

4. Отбор проб от товарных медных и полиметаллических концентратов

На обогатительных фабриках товарные пробы руд и концентратов отбирают из пуэпа или из кеков фильтровальных аппаратов. В первом случае пробу руды отбирают чаще всего из слява контрольного классификатора.

1 При извлечении в руде крупного самородного золота следует учитывать возможную аккумуляцию его в замкнутом цикле измельчения.

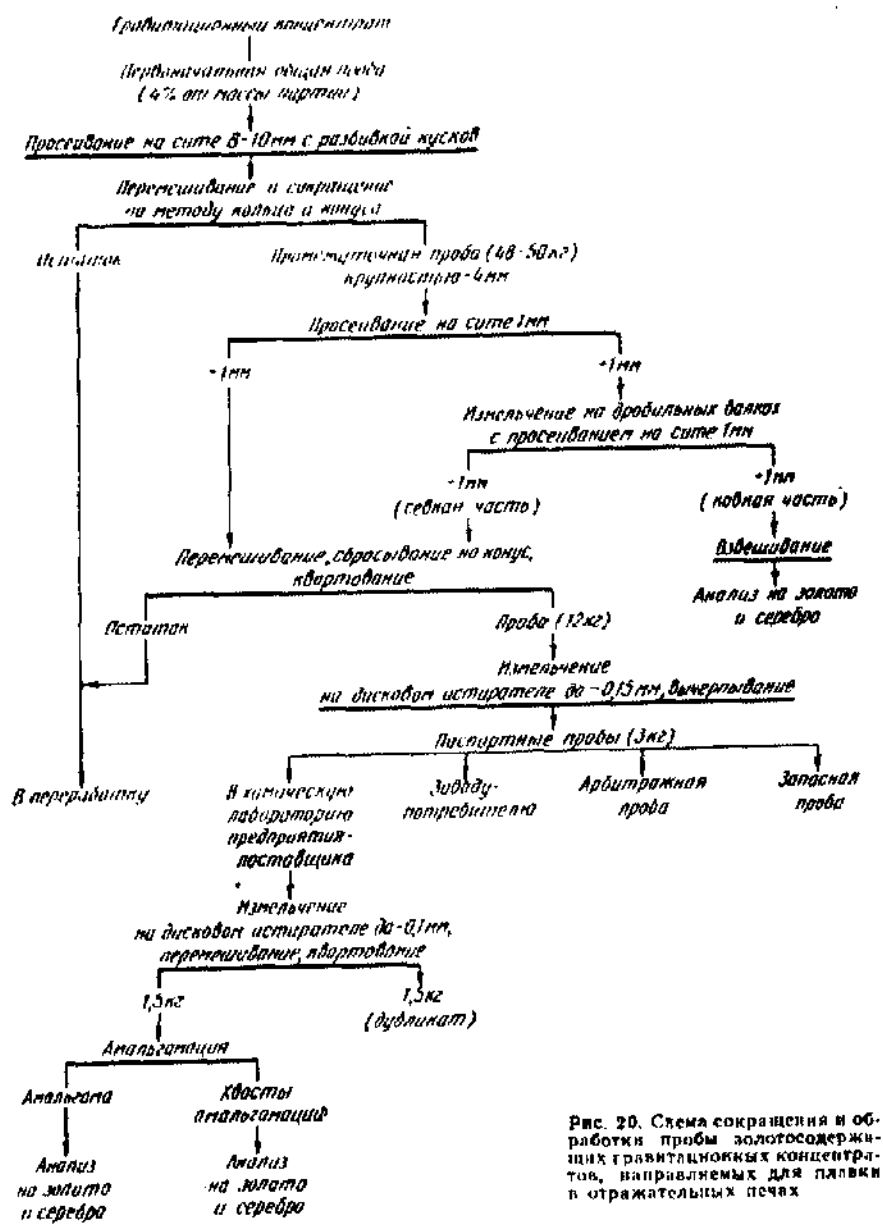


Рис. 20. Схема сокращения и обработки пробы золотосодержащих гравитационных концентратов, направляемых для плавки в отражательных печах.

Частичные пробы отбирают через каждые 15 мин, из них составляют сменные пробы. Общая масса отбираемой пробы обычно составляет 2,5—3,0 кг по твердому.

Сменные и суточные пробы отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу. Сухую пробу измельчают в дисковом истирателе. В дальнейшем пробу сокращают до 500 г.

Подготовленную пробу разравнивают в диск толщиной 8—10 мм и делят на квадраты со сторонами не более 50 мм. Из каждого квадрата отбирают

определенную навеску, совокупность которых образует пробу, направляемую на анализ. Последнюю помещают в пакет.

Оставшуюся основную часть пробы хранят в качестве дубликата в специальном шкафу. Из дубликатов иногда составляют среднезвешенные суточные или месячные пробы для определения содержания цветных и благородных металлов.

Медные концентраты, поступающие из металлургических заводов, подвергают повагонному опробованию. В зависимости от грузоподъемности вагонов пробы концентратов отбирают с помощью щупа из 8—12—18 точек. В точке взятия пробы из вагона верхний слой материала на глубину 20—25 см отбрасывают.

Отобранную пробу трижды перемешивают сбрасыванием на конус, разравнивают в диск и делят на квадраты со сторонами 200×200 мм. Из каждого квадрата методом вычерпывания отбирают пробу массой 2 кг для определения влаги (по две параллельных навески массой 1 кг каждая), а оставшуюся часть пробы последовательным перемешиванием и квартованием сокращают до 1 кг.

Пробы массой 1 кг сушат и затем пропускают через дисковый истиратель. Материал разравнивают, делят на квадраты размером 50×50 мм и методом вычерпывания отбирают две параллельных пробы: одну массой 200 г для анализа и вторую массой 400 г в качестве дубликата.

Цинковые и свинцовые концентраты обычно перевозят навалом в открытых железнодорожных вагонах. Порядок опробования этих концентратов устанавливается по взаимному соглашению отправителя и получателя.

Для получения средней товарной пробы от каждого вагона, входящего в состав партии, отбирают вагонную пробу. Для отбора указанной пробы площадку вагона делят на 12, 18 или 24 прямоугольника в зависимости от грузоподъемности вагона. Вагонную пробу составляют из суммы частичных проб, взятых из середины каждого прямоугольника щупом. Массу вагонной пробы обычно берут в пределах 6—8 кг.

Все вагонные пробы одной партии складывают в один ящик с плотной крышкой.

При маршрутной отгрузке концентратов отбирают маршрутную пробу, которую затем разделяют и сокращают.

Масса средней маршрутной пробы определяется в зависимости от количества вагонов в партии и обычно составляет 6—8 кг.

Из полученной пробы для определения содержания влаги отбирают две навески по 2 кг каждая.

Пробу для химического и пробирного анализа готовят из материала, взятого для определения влаги, сокращая ее до 1 кг.

Сокращенную (паспортную) пробу делят на три равные части, из которых одну направляют в лабораторию, вторую — потребителю, третья служит дубликатом и контрольной пробой. Дубликат помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и хранят в течение установленного срока.

Этикетка, сопровождающая паспортную пробу, должна содержать следующие данные:

- а) наименование материала и номер пробы;
- б) наименование предприятия-изготовителя;
- в) обозначение партии (номер партии, количество транспортных средств и общая масса партии);
- г) место и время отбора и подготовки пробы;
- д) фамилию пробоотборщика.

Отбор и подготовка проб руд и концентратов цветных металлов для последующего химического анализа в настоящее время регламентируются ГОСТ 14180—69.

5. Отбор проб от продуктов металлургического производства

Черновая медь

В соответствии с ОСТ 48-33—72 пробы черновой меди отбирают непосредственно от струи металла в процессе разлива путем пересечения струи специальной ложкой-изложницей, предварительно подогретой и смазанной известковым

молоком. Пробы отбирают в начале, середине и конце разлива. Внутренние размеры ложки следующие: по низу (длина) 90×90 мм, по верху 110×110×40 мм, толщина стенок 10 мм.

Пробный слиток после охлаждения извлекают из ложки-изложницы, обивают от заусенцев, очищают от известки и клеймят у двух противоположных углов номером плавки и ковша. Затем слитки разрезают или разрубуют по диагонали на две части так, чтобы каждая из полученных половинок имела клеймо, а поверхность среза была бы ровной. Стружка, образующаяся при распиливании слитков, поступает и пробу и обрабатывается согласно установленным требованиям. Пробные слитки вторичной черновой меди сверлят насквозь по диагонали в трех местах сверлом диаметром 14—18 мм. Сверление производят всухую со скоростью, не допускающей окисления меди. Стружку, полученную от всех пробных слитков, смешивают в равных пропорциях в одну пробу и затем делят на три части по 100—150 г каждая. Одну часть стружки направляют заводу-потребителю, вторую — на анализ в лабораторию предприятия-поставщика, третья остается у поставщика на случай арбитражных анализов.

Полученную стружку пропускают через сито 1,25 мм, и при наличии на сите остатка верхнего класса последний доизмельчают и присоединяют к основной пробе. Количество стружки, отбираемой при опробовании каждого ковша, определяют из расчета получения общей пробы от всей плавки массой не менее 1,5 кг.

Для получения средней пробы, характеризующей всю плавку, стружку, полученную от опробования каждого разливочного ковша, берут в одинаковых по массе количествах.

Из усредненной пробы медной стружки магнитом удаляют железо, после чего ее взвешивают и просеивают на сите 0,35 мм. Каждую из выделенных при этом фракций взвешивают.

Обе фракции отдельно тщательно перемешивают и квартованием делят на три части, одну из которых (с половинками пробных слитков) направляют заводу-потребителю, вторую — на анализ в лабораторию поставщика. Третью часть пробы и пробные слитки рекомендуется хранить в течение трех месяцев на случай контрольного или арбитражного анализа.

Анодная медь

Пробу анодной меди отбирают ложкой диаметром 100 мм из струи металла три раза в течение выпуска. Каждую отобранную пробу разливают в железные изложницы размерами 125×50×20 мм.

Затвердевший слиток опускают вместе с изложницей в емкость с водой для охлаждения и удаления окалины. Все слитки одной плавки объединяют в общую пробу и на них выбивают номер плавки. От полученных слитков фрезерованием снимают стружку, из которой составляют общую пробу от одной плавки массой 300—500 г. Стружку перемешивают (железо удаляют магнитом), взвешивают и просеивают через сито 0,35 мм. Конечную пробу берут из двух навесок по 200 г каждая. Классы +0,35 и —0,35 мм берут пропорционально их выходам. Пробу массой 200 г сдают в лабораторию для определения содержания меди и благородных металлов. Вторую пробу массой 200 г хранят в ОТК для составления среднемесячной пробы.

Шлаки отражательных печей и конверторов

Пробы отпальной шлака отбирают железной ложкой диаметром 100 мм и глубиной 40 мм, укрепленной на длинном стержне. Перед взятием пробы ложку предварительно ополаскивают струей горячего шлака. Пробу шлака отбирают с интервалами 15 мин.

В случае транспортировки шлаков в ковшах от каждого из них отбирают по три пробы по мере накопления огненножидкой массы на $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{4}$ объема. Пробы шлака отбирают двукратным пересечением расплавленной струи при выходе ее из желоба сверху вниз и снизу вверх. Взятую пробу помещают в банку и хранят в закрытом железном ящике.

В конверторном переделе опробованию подвергают каждый слив конверторного шлака, причем пробу от последнего слива (перед получением белого мата) отбирают в отдельную банку. Если шлак в дальнейшем возвращают в отражательную печь в качестве присадки, эту последнюю пробу присоединяют к общей пробе шлака; при поступлении же шлака в конвертор берут в этот период пробу уничтожают.

Схема отбора проб такая же, как и для шлаков отражательной плавки. Отбранную пробу с соответствующим паспортом направляют в раздельный цех.

Штейны

Пробу штейна отбирают, как и в предыдущем случае, зачерпыванием. Все пробы, отобранные в течение смены, массой 0,5—3,0 кг (в зависимости от числа выпусков) при необходимости объединяют в одну среднесменную пробу (раздельно по действующим печам). Пробы измельчают до класса —0,15 мм, перемешивают и сокращают способом вычерпывания с получением в конечной стадии двух лабораторных проб, из которых одну (около 20 г) направляют в лабораторию для определения содержания меди, вторую (100 г) — в ОТК, где из сменных проб в конце месяца составляют средневзвешенные пробы по каждой металлургической печи для последующего определения благородных металлов и полного химического анализа.

Пыли металлургических агрегатов

Пробу пыли отражательных печей массой 500—600 г берут один раз в сутки из бункера, расположенного под циклонами, улавливающими эту пыль. Суточные пробы хранят в закрытом сосуде в течение 10 дней, после чего их сокращают. В конце месяца из трех декадных проб составляют среднесменную пробу.

Пробу конверторной пыли массой 100—150 г отбирают из трех точек: в отвале, у выгребных окон пылевой камеры и под воронками. Каждый выпуск конверторной пыли опробуют. В конце месяца из разовых проб составляют среднесменную пробу.

Пробы обжиговой пыли отбирают из емкостей, установленных под бункерами электрофильтров. Пробу массой 500—600 г отбирают совком один раз в сутки пересечением потока пыли. В конце месяца из трех декадных проб составляют среднесменную пробу.

Металлодержащие земли и отходы медеэлектролитных заводов

Указанную продукцию периодически загружают в вагоны для последующей переработки. Пробы отбирают от каждого вагона отдельно.

Первоначальную пробу составляют при погрузке материала в вагон путем отбора каждой десятой транспортной емкости на предварительно подготовленную площадку. При погрузке материалов ковшовым крапом пробу отбирают из материала, оставшегося в месте выемки этого ковша. Отбранную пробу дробят до крупности 50 мм с поверочным грохочением. Металлический отсев крупностью +50 мм сортируют на две части: содержащую металлическую медь (ковшая часть) и не содержащую металлической меди (севковая часть). Отсортированные фракции взвешивают отдельно. Просев крупностью —50 мм трехкратно перемешивают методом кольца и конуса и сокращают квартованием по схеме, показанной на рис. 21. Полученную пробу доводят до средней лабораторной по схеме, показанной на рис. 21.

Выход металлических отсевов крупностью +50 мм и +25 мм пересчитывают на массу окончательной пробы, равную 5 кг. От каждого отсева отбирают навески пропорционально их выходу, которые затем сплавляют с отсевом +0,175 мм (от 5 кг), предварительно прошедшим магнитную обработку. Отсортированные в процессе грохочения и не содержащие металлического отсева части из классов +50 мм, +25 мм, +10 мм и +0,175 мм в сплав не включают и опробуют как балластный материал.

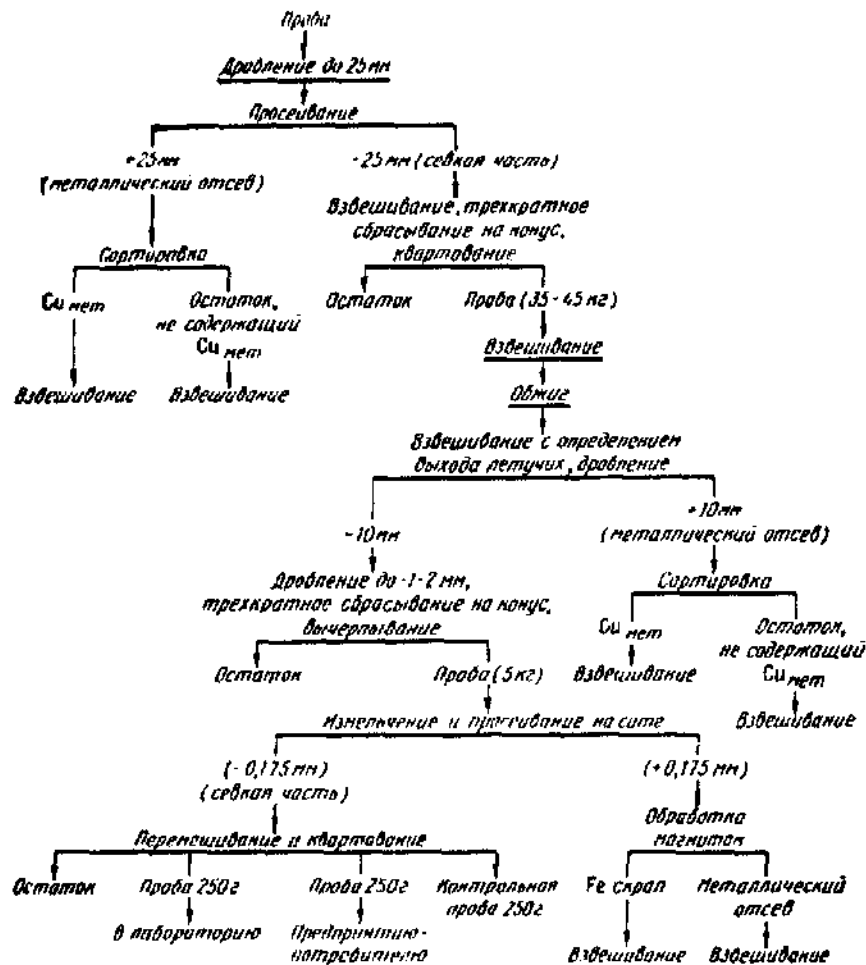


Рис. 21. Схема сокращения проб золотосодержащих земель и отходов медеэлектролитных заводов

От полученного сплава высверливанием отбирают три пробы стружки по 100 г каждая. Одну из них направляют в лабораторию завода, вторую — потребителю, третью — в ОТК завода на случай арбитражного анализа. Если количество стружки от сплава получается менее 300 г, то анализ металлической части производит только лаборатория завода. Если металлическая часть пробы, содержащая медь, не сплавляется, крупные куски ее измельчают до —10 мм. Пробу перемешивают и анализируют.

Севковую часть паспортной пробы крупностью —0,170 мм после методического перемешивания и сокращения направляют на пробирный и химический анализ.

В паспорте, прилагаемом к пробе, указывают номер пробы, наименование материала, номер вагона, масса севкой и металлической частей пробы, адрес предприятия-потребителя. Отмечают также компоненты, подлежащие определению из пробы.

Некондиционные сыпучие отходы производства

Различают два вида некондиционных отходов: бедные и богатые. К бедным некондиционным отходам относятся бой различного рода тиглей и посуды, в которых плавился или хранились различные производственные отходы; сюда же следует отнести шлаки от плавки благородных металлов, пыли и другие продукты.

Благородные металлы, содержащиеся в указанных материалах, представлены в них в форме включений с весьма неравномерным распределением или в адсорбированном виде.

К богатым некондиционным отходам и продуктам относятся осажденные металлы, прокаленные соли, гидраты, различного рода остатки благородных металлов или их сплавов и т. д.

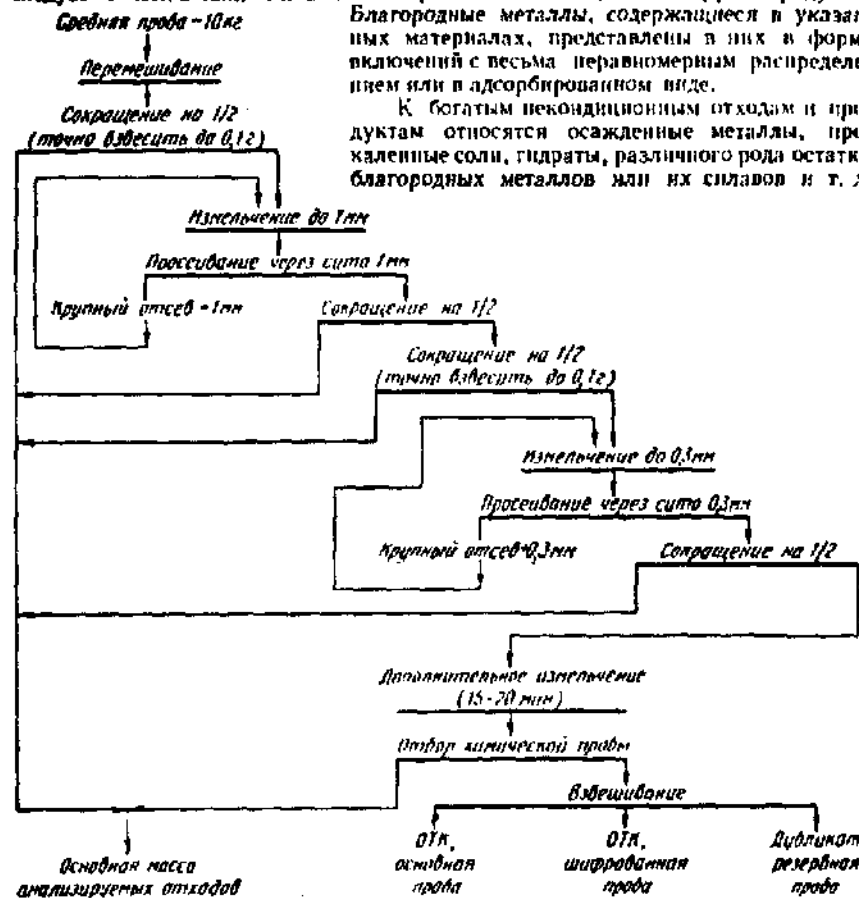


Рис. 22. Схема отбора проб сыпучих отходов

с содержанием благородных металлов от 1 до 60%, а иногда и выше. Сюда же следует отнести лежалки металлургических печей свинцового и меднсплавильного производства. Схема отбора проб сыпучих отходов приведена на рис. 22.

Масса лабораторной пробы для бедных отходов равна 200 г, для богатых 50 г. От подготовленного и измельченного до 2—3 мм материала с помощью лабораторного желобчатого делителя отбирают примерно 1/10 часть всего материала, которую последующим квартованием доводят до 10—12 кг. Выделяемые в процессе сокращения пробы металлические отсеивы возвращают на доизмельчение, а в случае получения конечного остатка свыше 100 г последний направляют на растворение или на предварительную переплавку с соответствующими металлами-коллекторами.

Пробу отходов на влагу отбирают щупом в момент взвешивания всего материала, помещают ее в герметическую склянку и направляют на анализ.

Производственные сора и опилки

Отходы этого типа по степени их загрязненности, методам переработки и условиям взятия проб разделяются на кондиционные и некондиционные. К кондиционным отходам относят опилки золотых, серебряных и платиновых металлов или их сплавов, получающихся при зачистке их поверхностей шабером, рашпилем, кресцовой шкуркой и т. д. Они накапливаются в течение квартала или года и поступают на опробование в качестве отходов металлообработки.

Всю металлическую стружку, получаемую указанными выше приемами, собирают отдельно по видам металлов (сплавов), по возможности не загрязняя ее посторонними примесями.

Собранную стружку ежеквартально объединяют по технологическим операциям передела или по наименованиям металлов (сплавов) и сплавляют в высокочастотных или индукционных печах для последующего взятия пробы. Сора от металлообработки (сметки со стоек, полов, стен и т. д.) обычно бывают загрязнены наждаком и примесями неблагородных металлов. Они содержат также сравнительно небольшое количество благородных металлов в виде включений проволоки, опилок и т. д.

Для правильного взятия пробы сора прокалывают, сжигая органические соединения, затем измельчают и просеивают через сито 0,3 мм. Мелкую фракцию (—0,3 мм) методически сокращают. Крупный отсев, не поддающийся измельчению, взвешивают и полностью отправляют на химический анализ. Некоторые специальные виды соров также полностью направляют на растворение. Так, например, поступают со сваями, представляющими собой хрупкие, не кояющиеся агломераты, с некондиционными отходами, полученными при обработке наждачной шкуркой, с прокаленными сорами ткацкого и woolenного отделений.

Взятие проб от отходов литейного производства осуществляют различными методами в зависимости от количества и массы полученных от них слитков.

От слитков массой более 200 г обычно отбирают огненно-жидкую пробу. После охлаждения поверхность пробы очищают от неметаллических включений металлической щеткой. Отдельные включения вырубят зубилом. От пробы слитка отбирают стружку методом фрезерования. Если стружка получается хрупкой, ее направляют на растворение. В случае ковкой стружки поступают так же, как и в случае опробования металлических сплавов.

От слитков массой менее 200 г пробу берут сверлением с двух противоположных углов по диагонали. При этом сверлить следует с каждой стороны слитка на глубину, равную половине его толщины. Отходы сплава (Pt + 25% Ir) после сплавления отливают в туфовую изложницу в виде пластины толщиной 4,7 мм. Поверхность пластины очищают металлической щеткой. В дальнейшем пластину проваривают в технической соляной кислоте и промывают водой. Очищенную литую пластину снова зачищают металлической щеткой и направляют на электрическое растворение (при массе < 200 г) или на отбор проб в виде пластинок установленных размеров (при массе > 200 г).

6. Отбор проб от металлов и сплавов

Отливки различных металлов и особенно сплавов, содержащих благородные металлы, нередко характеризуются значительной неоднородностью состава и внутренней структуры, что зависит от ряда условий и в том числе от содержания примесей в сплаве; плотности компонентов, находящихся в сплаве; температуры их плавления; условий охлаждения отливок.

При взятии пробы от металлов и сплавов обычно пользуются следующими способами.

По первому способу расплавленный в тигле или в каком-либо другом сосуде сплав тщательно перемешивают и перед началом разлива в изложницу отбирают огненно-жидкую пробу путем сливания части сплава в специальные изложницы. Благородные металлы и сплавы плавят в индукционных электрических печах, обеспечивающих хорошее перемешивание расплавленного металла. При большой

партии выплавляемых благородных металлов пробы для повышения точности опробования отбираются в начале, середине и в конце плавки.

По второму способу пробу расплавленного металла или сплава зачерпывают подогретой ложкой из огнеупорного инертного материала и отливают в изложницу.

От сплавов, склонных к ликвации, когда взять огненно-жидкую пробу невозможно, последнюю отбирают от слитка сверлением низа и верха в определенном, установленном опытом, порядке (третий способ).

Однородные по составу сплавы можно опробовать отрубанием пробы из двух противоположных по диагонали уголков слитка (четвертый способ).

Пробы от высокотемпературных сплавов при массе плавки свыше 2 кг очень часто отбирают в виде металлических стерженьков, получаемых при выливании расплавленного металла через специальные отверстия, остающиеся в дне туповых изложниц (пятый способ, рис. 23).

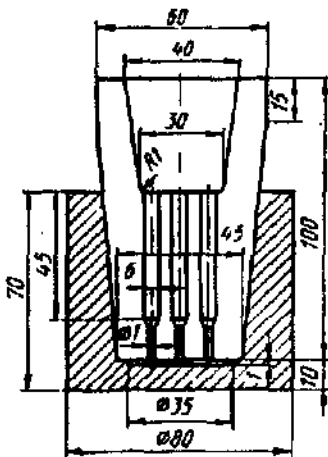
В отдельных случаях пробу отбирают непосредственно при механической обработке сплавов: в процессе строгания, сверления, проката, волочения и других видов холодной обработки.

При массе слитков до 2 кг пробы от них отбирают расплыванием, сверлением или фрезерованием. Отобранные в виде отрезков или стерженьков металлические пробы расковыряют и прокатывают в ленту толщиной не более 0,3 мм, которую затем зачищают речным песком или туфом, промывают в воде, протирают досуха фильтровальной бумагой и отжигают. При необходимости полученную ленту предварительно кипятят в х. ч. HCl (1:1) при 80–90° С в течение 10–15 мин и зачищают шабровкой.

От слитков, полученных металлокерамическим способом, пробу берут отрубанием уголков от прокованной пластины с двух противоположных (по диагонали) сторон.

Величину навесок проб, отбираемых для анализа серебряных сплавов, обычно принимают в пределах 200–500 г; золотосеребряных сплавов 10–100 г и сплавов платины 15–200 г. Для металлов и сплавов, отливаемых в туповые или металлические изложницы, отбирают стерженьковые пробы

Рис. 23. Разъемная изложница для отливки стерженьковых проб золота и его сплавов



массой от 6 до 45 г.

Сплавы золота с платиной (75% Au и 25% Pt) характеризуются наличием твердых неоднородных растворов, поэтому пробы, отбираемые от них в форме уголков, обрабатывают кипячением в HCl и проковывают под молотом в пластинку произвольных размеров.

Пластинку обрабатывают HCl и прокатывают на валках в ленту толщиной не более 0,3 мм. Полученную ленту подвергают диффузионному отжигу при 100° С в течение 0,5–1 ч.

Прокатку сплавов платины и палладия (>10% иридия и родия), в ленту, необходимую для последующего химического анализа, рекомендуется проводить с промежуточным отжигом в индукторе высокочастотной печи.

Губчатые металлы (платина, палладий, иридий и родий) поступают на опробование в виде спекшейся массы после прокалывания солей этих металлов. Платина и палладий, как наиболее сильно спекающиеся металлы, трудно поддаются тонкому измельчению. Особенно это относится к губчатому палладию.

Прокаленные платину и палладий измельчают в фарфоровой ступке до крупности 5 мм. От приготовленной таким образом губки вычерпывают на всю глубину слоя отбирают среднюю пробу в размере 10% от общей массы губки. В дальнейшем пробу измельчают до 2 мм, перемешивают и сокращают до 200 г.

Рис. 24. Схема опробования губчатых платины и палладия

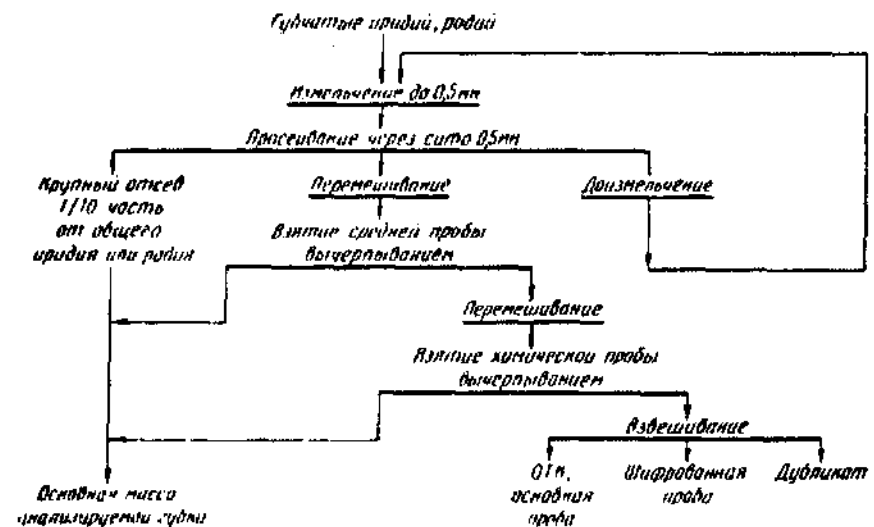
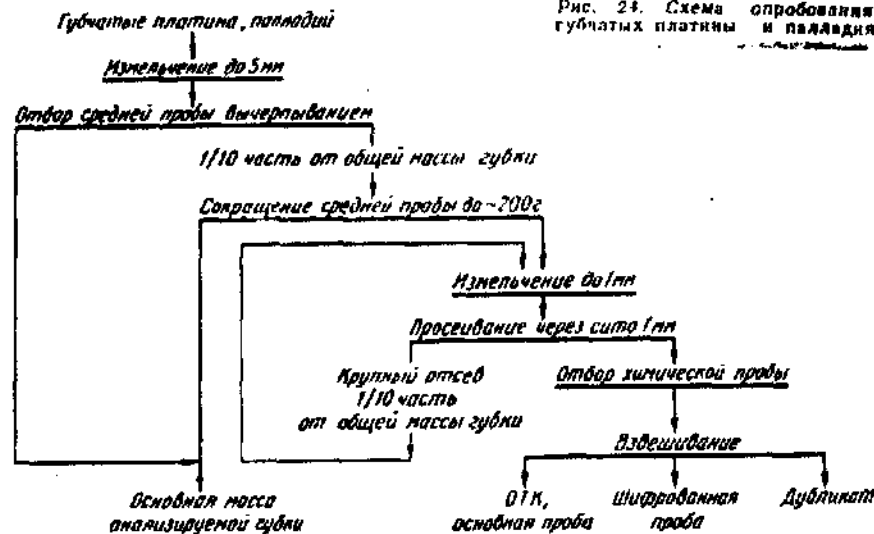


Рис. 25. Схема опробования губчатых иридия и родия

Отобранную навеску растирают в ступке до крупности 1 мм и просеивают через сито 1 мм. При этом некоторая часть платины и палладия отделяется в виде коагулята. Последний измельчают и просеивают на сите 1 мм до тех пор, пока масса этой фракции будет составлять не более 1/10 части общего количества средней пробы губки. Эту часть пробы присоединяют к общей пробе (—1 мм).

Губчатые иридий и родий в отличие от платины и палладия измельчают в начальной стадии до 0,5 мм. В дальнейшем пробу многократным перемешиванием и вычерпыванием методически сокращают до средней лабораторной (200 г).

Схемы отбора проб данных металлов представлены на рис. 24 и 25. Масса основной пробы, направляемая в ОТК, составляет для платины и палладия 16 г.

для иридия 30 г и для родия 20 г. Для контроля анализа периодически отбирают шифрованную пробу.

Методы опробования катодного золота. При осуществлении ионообменной технологии извлечения золота из руд в процессе десорбции смол получают золотосодержащие тиокарбамидные растворы (элюаты), из которых в дальнейшем золото выделяют электролитическим способом на катодах с высокоразвитой поверхностью.

При этом, как показывают наблюдения, имеет место неравномерное распределение осадка внутри пористых электродов. Так, например, на периферийной части электродов, занимающей около 5% площади, золото практически не осаждается, а на ближайших к аноду слоях его осаждается на 10—15% больше, чем на внутренних слоях.

Такая неоднородность структуры распределения золота создает значительные трудности в его опробовании.

Усреднение указанных продуктов, проводимое в мельницах барабанного типа, не обеспечивает получения надежных результатов по крупности и однородности. Растворение катодного осадка, содержащего после предварительной обработки до 94% золота, с целью получения надежной пробы связано с трудностями точного измерения объемов получаемых растворов и последующей их переработки для выделения металлического золота.

Лучшим способом усреднения пробы является в этом случае металлургическая переработка осадка (вместе с основой), позволяющая быстро переводить золото в однородный по составу сплав. Особенность плавки состоит в повышенном расходе флюсов (буры и соды) по отношению к массе исходного продукта (до 1:1). Катодный материал при этом частично выгорает, а частью переходит в шлаки. Отбор представительной пробы для анализа осуществляют путем взятия огненно-жидкой пробы, выливаемой в специальную изложницу (так называемые «стерженьковые» пробы).

7. Отбор проб от цинковых осадков [30, с. 142—156]

Цинковые осадки, получаемые на золотоизвлекательных фабриках, представляют собой богатый и неоднородный продукт, содержащий, помимо золота и серебра, преобладающее количество цинка, меди, свинца и других компонентов. При высоком содержании золота и серебра и большой неоднородности их распределения в массе исходного материала отбор правильной средней пробы требует соблюдения целого ряда условий, главнейшими из которых являются: тонкое измельчение с просеиванием на сите 0,15—0,21 мм, методическое перемешивание в процессе доводки и сокращения пробы, правильный и своевременный отбор проб на влажность анализируемой партии. Отбор проб на золото, серебро, сопутствующие компоненты и влагу производят по каждой отправляемой партии.

Величина массы отдельной партии цинковых осадков зависит от содержания золота в них и обычно колеблется в следующих пределах:

Содержание золота, %	5	10	Свыше 10
Масса партии, кг	До 500	До 300	До 200

Осадки, высушенные в электрических печах или в других нагревательных устройствах, загружают в мельницу для измельчения и просеивания. На золотоизвлекательных фабриках для указанной цели применяют пробоотбирательные мельницы конструкции Г. З. Корешкова [33]. Мельница представляет собой полный барабан размером 650×650 мм, изготовленный из 4—6-мм листовой стали. Барабан имеет два загрузочных люка и разгрузочную щель шириной 30 мм по длине барабана. Герметическое устройство кожуха устраняет распыливание осадков при разгрузке мельницы и позволяет полностью собрать выгружаемый продукт в специальный приемник через патрубок. Патрубок соединен с приемником посредством гибкого рукава с соответствующим уплотнением.

Ниже приведена рабочая характеристика прибора:

Мощность электродвигателя, кВт	2,3
Скорость вращения мельницы, об/мин	30
Диаметр загрузочных шаров, мм	45—55
Масса шаровой загрузки, кг	100—120

Производительность мельницы при измельчении до —0,2 мм составляет 45—60 кг/ч, степень сокращения — в пределах 20%.

Взятую пробу сокращают квартованием до получения средней лабораторной пробы. В лаборатории пробу доизмельчают в агатовой ступке до —0,1 мм, тщательно перемешивают и отбирают методом вычерпывания две навески по 5—10 г каждая, для определения влажности, четыре—шесть навесок по 1 г каждая на пробирный анализ и две навески по 0,5 г для определения меди и цинка.

Все аналитические пробы взвешивают на аналитических весах.

Но другой фабричной конструкции высушенный, охлажденный и измельченный в шаровой мельнице осадок тщательно перемешивают многократным перекатыванием по клеенке, после чего ведут последовательное сокращение до получения средней лабораторной пробы с отбором навесок для анализа массой в пределах 50 г. На рис. 26 приведена типовая схема отбора и обработки проб цинковых осадков, применяемая в практике работы многих золотоизвлекательных фабрик.

Применение механических пробоотбирателей для этой цели позволяет избавиться от исполь-

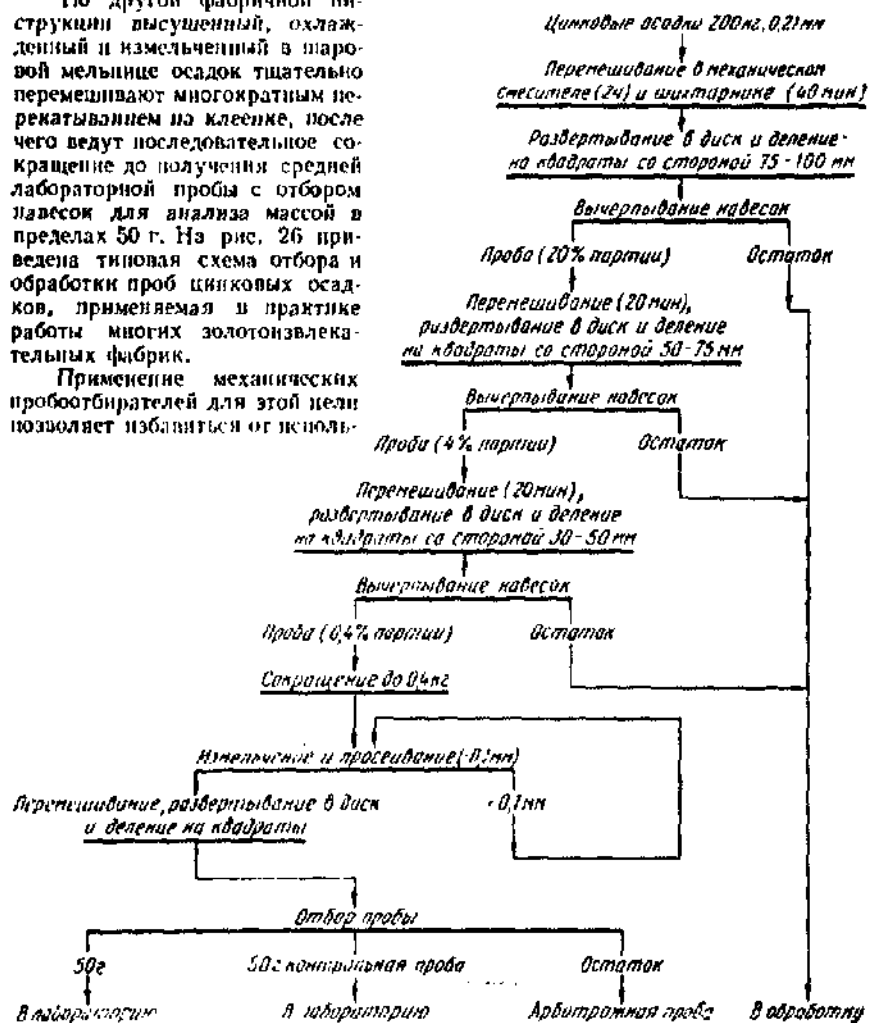


Рис. 26. Типовая схема отбора и обработки проб цинковых осадков

зования ручного труда на операциях перемешивания и сокращения и обеспечивает получение более надежной представительной пробы в заданном количестве. Конструкция одного из таких пробоотбирателей показана на рис. 27.

Аппарат состоит из загрузочного бункера, смесительного барабана, разгрузочного шнека, бункера с пробоотбирателем и приводного устройства. Работа аппарата осуществляется в две стадии: вначале исходный материал тщательно перемешивают, после чего включают шнековое устройство и производят методический отбор пробы. Перемешивание происходит в герметически закрытом барабане, снабженном изнутри радиальными лопастями, осуществляющими подъем материала на нужную высоту. Продолжительность перемешивания зависит от степени однородности опробуемого материала и колеблется в пределах 2—3 ч. Величину конечной массы отбираемой пробы регулируют изменением скорости и числа ковшей, установленных в разгрузочном бункере ковшевого транспортера. Избыток материала отводится в специальный

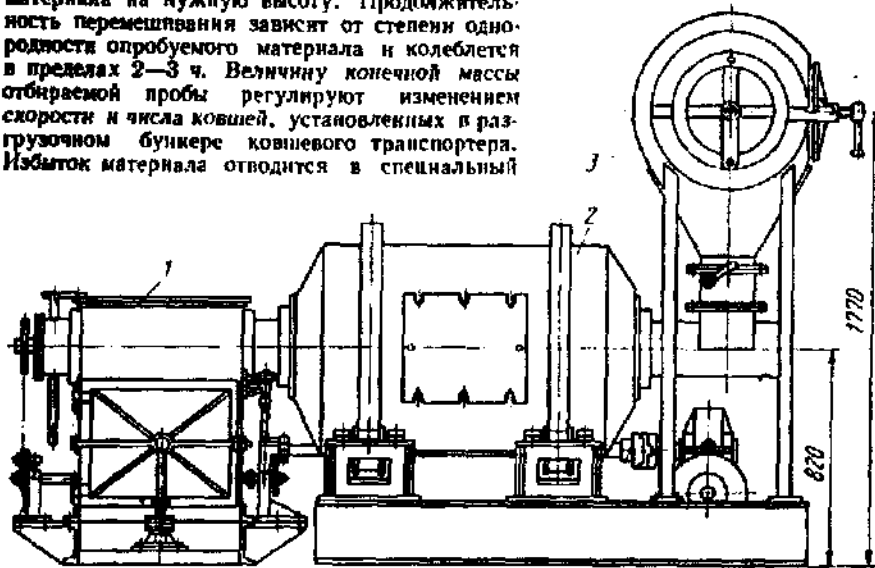


Рис. 27. Аппарат для перемешивания и отбора проб:
1 — разгрузчик; 2 — смеситель; 3 — загрузчик

приемник-контейнер, расположенный в нижней части разгрузочного устройства, а проба поступает в отдельно расположенный сосуд.

Производительность аппарата составляет 250—600 кг материала за рабочую смену. Аппарат обеспечивает хорошее перемешивание материала и отбор необходимой средней пробы (1—2%) и может быть рекомендован для опробования мелких сыпучих материалов с невысокой влажностью. К достоинству аппарата следует отнести герметизацию всей аппаратуры, исключающую возможность механических потерь ценного материала через распыливание.

8. Отбор проб от медеэлектролитных шламов

Отбор и обработку проб от медеэлектролитных шламов чаще всего осуществляют по схеме, показанной на рис. 28. Получение представительных проб от небольших партий медеэлектролитных шламов может быть осуществлено также с помощью аппарата для перемешивания и отбора проб (см. рис. 27).

Цинковые осадки, предварительно просеянные на сите 2—3 мм, загружают в барабан-смеситель, где осадки перемешивают в течение 40—60 мин. По окончании перемешивания включают разгрузочный механизм (шнек) и открывают заслонку в днище барабана. При разгрузке осадка из барабана производят отбор представительной лабораторной пробы путем отсекающей части материала (1%) специальным устройством. Отбор представительной пробы от партии цинковых осадков в этом случае осуществляют по схеме, приведенной на рис. 29.

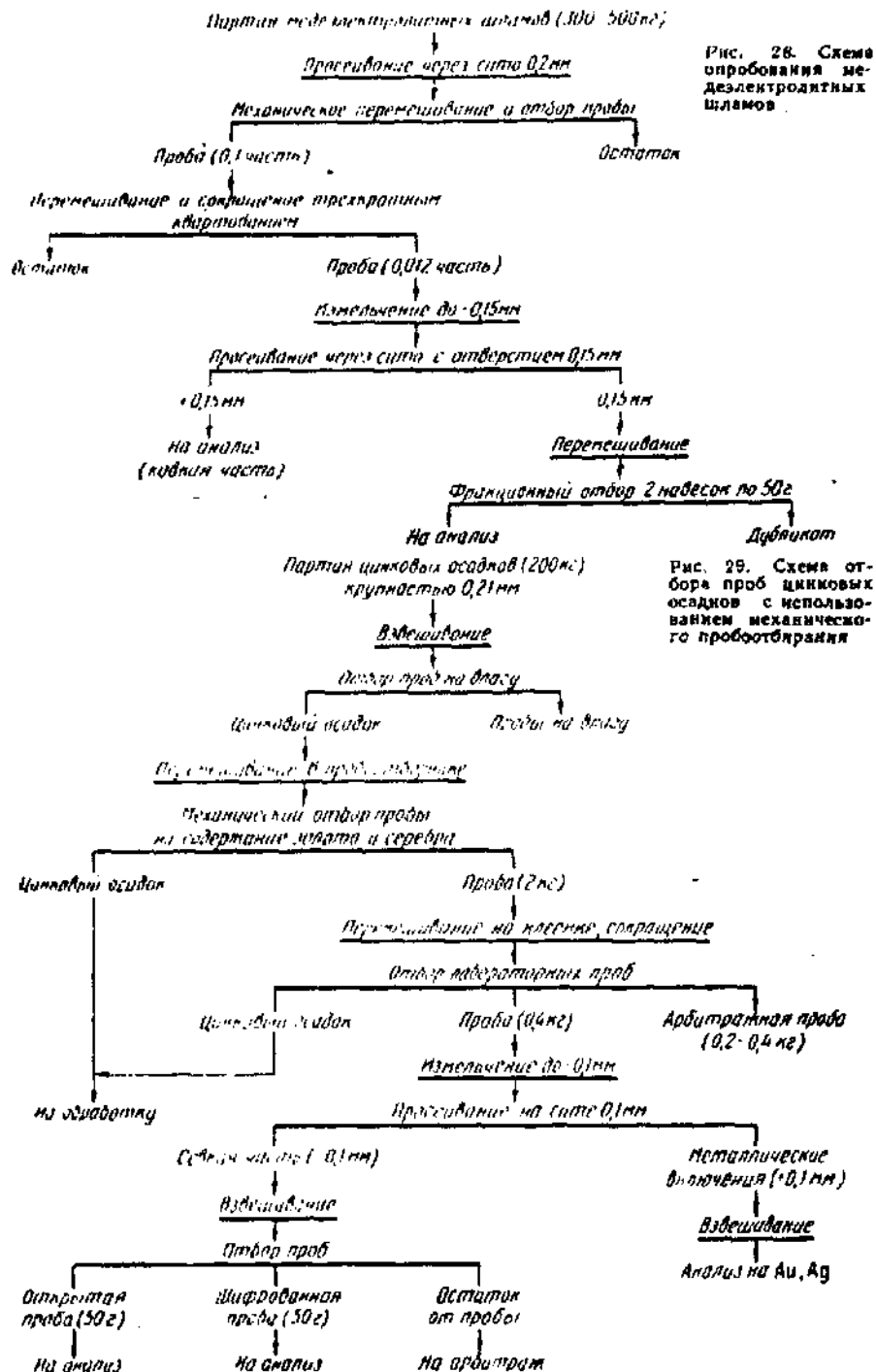


Рис. 28. Схема опробования медеэлектролитных шламов

Рис. 29. Схема отбора проб цинковых осадков с использованием механического пробоотбирателя

9. Отбор проб от солей благородных металлов

Соли благородных металлов могут быть гигроскопичными и негигроскопичными. От гигроскопичных солей пробу отбирают путем взятия отдельных кусков из разных мест застывшей массы. Отобранную пробу помещают в стеклянную тарированную банку с притертой пробкой и заливают парафином.

От негигроскопичных солей пробу отбирают методом вычерпывания. При больших количествах пробу берут шупом, при малых — фарфоровой ложечкой. Взятые пробы тщательно переминают в фарфоровой чашке и от смешанной массы вычерпыванием на всю глубину слоя отбирают пробу массой 25–50 г. Последнюю помещают в тарированную банку с притертой пробкой, опечатывают и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г.

10. Отбор проб от богатых и бедных промышленных растворов

Растворы, получаемые в процессе извлечения благородных металлов при обработке руд и концентратов и в стадии аффинажного производства, относительно однородны и не представляют особых трудностей при взятии проб. Отбор правильной средней пробы от растворов и обеспечение должного учета металлов, находящихся в растворах, зависят прежде всего от точности замера этих объемов и принятого метода сокращения пробы.

От промышленных растворов пробы, как правило, отбирают после фильтрации и очистки их от твердых осадков или взвешенных частиц.

От богатых растворов, содержащих соли платиновых металлов, пробу отбирают взвешиванием (в пределах 100–200 г) с точностью до 0,1 г. Затем после тщательного взбалтывания раствора (или барботирования воздухом) от него отбирают aliquотную часть в тарированную сухую склянку с притертой пробкой.

Хорошо зарекомендовали себя механические пробоотбиратели для жидких проб, описанные в работе [30, с. 64].

Количество растворов, проходящих через пробоотборники, учитывают с помощью автоматических интегральных счетчиков. Объем отбираемых проб можно регулировать в широких пределах.

11. Отбор проб от рудных пульп

Рудные пульпы способны расслаиваться, поэтому при их отробовании необходимо соблюдать особые условия. Пульпа не расслаивается лишь в том случае, когда она находится в состоянии интенсивного перемешивания и движения по желобам и трубам с большой скоростью.

Отобранные в разных стадиях обогащения руд пробы пульп сокращают, обезвоживают, сушат и измельчают.

Для отбора проб от пульп применяют как ручные, так и механические делители и пробоотбиратели.

Для обеспечения правильного отбора проб пробоотбиратели пульп должны иметь щель не меньше 3–4-диаметров самого крупного зерна, находящегося в пульпе; гладкую внутреннюю поверхность и возможность легкой разгрузки; достаточную емкость для предупреждения выливания пульпы.

При пересечении струи отсекающие ребра должны быть перпендикулярны направлению движения струи и направлению движения пробоотбирателя и пересекать весь рудный поток пульпы по возможности равномерно.

Интервалы отбора проб должны быть достаточно частые. Для каждого нового состава пульпы необходимо пользоваться отдельным пробоотбирателем. После выгрузки пульпы пробоотбиратель промывают водой и смывают часть присоединяют к пробе.

Для непрерывного отбора пульпы чаще всего применяют желобчатые делители пульпы в комбинации с автоматическими пробоотбирателями. К ним относятся винтовые пробоотбиратели типа ПАР, ПАГ и АП (рис. 30, 31), цепные пробоотбиратели с электромеханическим реле, пробоотбиратели с маятниковым отсекающим устройством типа ОГ и др.

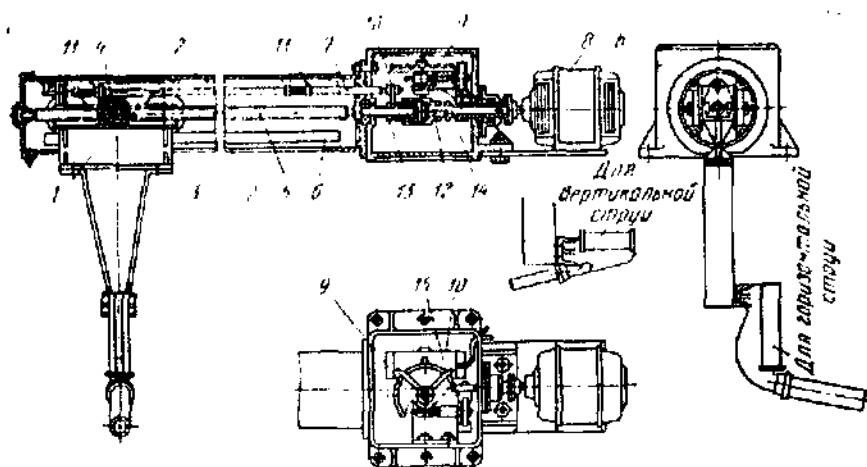


Рис. 30. Пробоотбиратель типа ПАР-1:

1 — механизм пробоотбирателя; 2 — труба; 3 — каретка; 4 — гайка; 5 — ходовой винт; 6 — направляющие; 7 — шток; 8 — электродвигатель; 9 — реле времени; 10 — переключатель; 11 — ограничитель каретки; 12 — инерционная втулка; 13 — зубчатая втулка; 14 — валик; 15 — пальцы; 16 — вилка

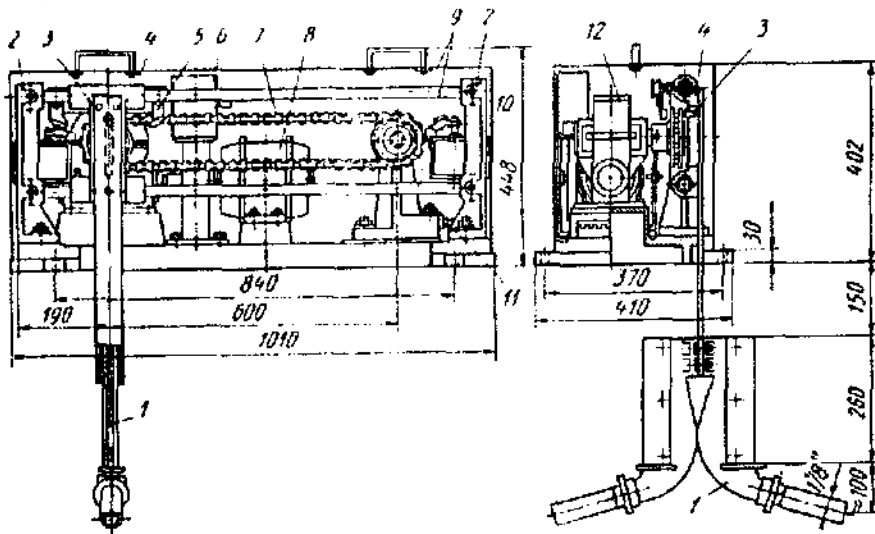


Рис. 31. Автоматический пробоотбиратель для пульпы и мелких сыпучих материалов:

1 — пробоотбирательный нож; 2 — чугунная плита; 3 — каретка; 4 — поводок; 5 — привалитель; 6 — ленточный тормоз; 7 — роликовая цепь; 8 — электродвигатель; 9 — направляющие; 10 — концевой выключатель; 11 — винтовое устройство; 12 — редуктор

Пробы рудных пульп обезвоживают декантацией с применением различного рода коагуляторов или с помощью небольших вакуум-фильтров.

Хорошие результаты по осветлению пульпы получают применением полиакриламида в дозировках от 10 до 50 г/т.

Твердые и отфильтрованные пробы сушат как при обычной температуре, так и с помощью подогрева — в печах, на плитах, в сушильных шкафах и т. д.

Для сушки небольших по объему лабораторных проб применяют различные электросушильные лампы.

В некоторых лабораториях для сушки лабораторных проб используют четырехполочные шкафы с принудительным отсосом выделяющихся паров и газов. Максимальная рабочая температура такого сушильного прибора составляет 200° С, мощность — в пределах 14 кВт.

12. Отбор проб от бытовых вод

К бытовым водам относятся дренажные стоки душевых, прачечных и заводских лабораторий или специальных цехов, перерабатывающих драгоценные металлы. Пробу отбирают непрерывной отсечкой небольшой части растворов перед сбросом их в дренажную систему. Величину сечения струи, отбираемой в пробу, устанавливают опытным путем с таким расчетом, чтобы от каждого кубического метра раствора отбиралось 0,2—0,4 л.

Периодически отбираемые пробы фильтруют на фильтрпрессах и направляют для анализа. При необходимости из этих проб составляют месячные и квартальные пробы путем отбора аликвотных частей от суточных и месячных проб.

13. Отбор проб пыли отходящих газов

Потери благородных металлов с отходящими газами определяют измерением запыленности газов методом внешней фильтрации по схеме, изображенной на рис. 32, и замерами объемного выхода газов.

Запыленность газов определяют по формуле

$$Q = \frac{q + a + \delta}{V_0} \cdot 1000, \quad (45)$$

где Q — запыленность, г/м³;
 q — привес фильтровальной гильзы, г;
 a — поправка на пыль, оседающую в заборной трубке, г;
 δ — поправка на изменение массы контрольной гильзы, г;
 V_0 — количество газов, проходящих через реометр, м³.

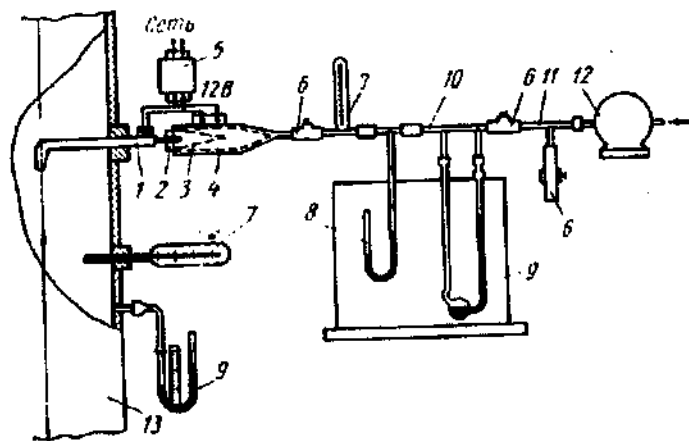


Рис. 32. Схема установки для определения запыленности газов методом внешней фильтрации:

1 — заборная трубка; 2 — резиновая пробка; 3 — фильтровальная гильза; 4 — патрон; 5 — трансформатор; 6 — зажимы; 7 — термометр; 8 — ртутный манометр; 9 — дифференциальный манометр; 10 — диафрагма; 11 — тройник; 12 — вакуум-насос; 13 — газопровод

При малой концентрации пыли в газе и неравномерном содержании в ней благородных металлов в газоходе устанавливают две фильтрующие гильзы, рассчитанные на круглосуточную работу. Фильтрующие гильзы набивают гигроскопической ватой (масса тампона 5 г). Их меняют по мере накопления пыли. Вату с пылью из фильтрующих гильз собирают не реже одного раза в двое суток. Вату с пылью из фильтрующих гильз сушат и хранят до конца месяца, затем ее объединяют и осторожно сжигают в муфельной печи — вначале при температуре 150—200° С, затем при 300—400° С до полного озоления. Полученный остаток взвешивают, растирают в агатовой ступке и просеивают через сито 0,147 мм. Из остатка отбирают пробу для анализа.

14. Отбор проб от изделий и полуфабрикатов, содержащих благородные металлы

Все изделия, изготовленные из благородных металлов или их сплавов с цветными и другими металлами, а также покрытые слоем благородных металлов, в отношении порядка опробования можно разделить на две группы: 1) изделия, подлежащие обязательному государственному клеймению; 2) изделия, предназначенные для научных, технических, медицинских, бытовых и других специальных целей, снабженные маркой, этикеткой или штампом предприятия-изготовителя.

В первую группу входят: а) ювелирные изделия из платины 950-й пробы, золота 375, 500, 583, 750 и 958-й проб, палладия 500-й и 850-й проб, серебра 750, 800, 875, 916, 925 и 960-й проб; б) изделия золотобойного производства из сусального золота и серебра пробой от 910 до 1000 (через каждые десять проб) и зеленого золота 750-й пробы; в) зуботехническая продукция из золота от кламмеров съемных протезов 583-й пробы до коронок и мостовидных протезов 916-й пробы.

Эти изделия подлежат опробованию на пробирном камне с помощью пробирных игл и реактивов. Это, однако, не исключает отбора проб от партий этих изделий на контрольный анализ;

а) золотых — не менее одного изделия в среднем от 6—8 кг для 583-й пробы и выше и от 25 кг — для изделий 375-й пробы;
 б) серебряных — одно изделие от 50—400 шт. (массой до 15 г каждое) и от 25—200 шт. (массой более 15 г каждое), а также два изделия от 401—1000 шт. (массой до 15 г каждое) и от 201—500 шт. (массой более 15 г каждое) и далее соответственно от каждых дополнительных 1000 и 500 шт. на анализ отбирают по одному изделию.

Пробы для контрольного пробирно-химического анализа отбирают:
 а) от массивных (не пустотелых) изделий — отрезанием части изделия или путем шавровки всего изделия;
 б) от пустотелых, филигранных и спаянных из мелких частей изделий — сплавлением или растворением их вместе с отдельными звеньями;
 в) от сусальных золота и серебра — сдуванием листиков металла из каждой книжки и уплотнением их в бумаге в размере 1% от опробуемого числа книжек, но не менее одной книжки, при этом навески на анализ берут отдельно от каждой книжки.

Во вторую группу входит большой ассортимент изделий, изготовляемых из аффинированных благородных металлов — серебра, золота, палладия, платины, иридия, родия, рутения и осмия, а также из металлических сплавов различных марок, число которых составляет свыше 500.

Сюда также следует отнести металлокерамические сплавы, изготовляемые прессованием и спеканием порошков из серебра с различным количеством цветных, редких и тяжелых металлов. Их изготовляют с использованием процессов восстановления и соосаждения из растворимых солей с последующим внутренним окислением.

К сплавам, из которых изготовляют изделия, близко примыкают припойные сплавы, предназначенные для сочленения деталей изделий методом пайки. Припой готовят из серебра и золота в различных соотношениях с цветными, редкими и тяжелыми металлами и даже с металлоидами. Для пайки золота, в частности, в состав припоев часто добавляют серебро и другие металлы.

Аффинированные металлы применяют для изготовления х. ч. реагентов (AgNO_3 , AgCl , AgBr , AgI , AuCl_3 , $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.); анодов и катодов (золото и платина); контактов (серебро, золото, палладий); лабораторной посуды; сеток; трубок; проволоки (платина); в качестве электрохимических покрытий, нанесенных на, тем катодного расплавления и наплавления на корпуса изделий, выходные рамки, кремниевые пластины при производстве полупроводниковых приборов, интегральных, твердых и гибридных схем, диодов, транзисторов и деталей электровакуумных приборов (серебрение и золочение); для приготовления красок (золото, родий) и создания электропроводных материалов и отражателей (серебро).

В большом количестве соли серебра и в небольшом количестве соли золота применяют при изготовлении фотобумаги (1,0—3,7 г серебра на 1 м^2 поверхности), фотопластинок для промышленных и научных целей от (4,4 до 510 г), киноплёнки (2,5—9,5 г), фотоплёнки (3,0—10,0 г), рентгеноплёнки (10,0—50,0 г), проволочной плёнки (2,5—10,5 г). При изготовлении зеркал расходуют от 4 до 7 г серебра на 1 м^2 поверхности стекла.

Из указанных выше сплавов изготавливают электрические контакты (моноплати и триметаллические на основе меди, латуни и бронзы), детали слаботочной аппаратуры, постоянные магниты (Ag—Al—Mn , Pt—Fe , Pt—Co), батареи элементов и мембраны (Ag—Zn , Ag—Cd), катализаторы (Pt—Pd , Pt—Rh , Pt—Re), аноды (Pt—Ti , Ag—Pb—Sn), фильерные электронагреватели и иглы к ним для изготовления стекловолокон (Pt—Rh), фильеры для изготовления вискозного шелка (Pt—Au , Pt—Rh , Pt—Pd), микроэлементы полупроводниковых приборов (Au—Si , Au—As , Au—In—Ge , Au—Si) и целый ряд изделий для приборостроительной, медикоинской и других отраслей промышленности и народного потребления.

В качестве добавок серебро вводят в свинцовистые баббиты (2—5% Ag) и т. д., в свинцовые аноды (0,1—0,15% Ag), в хромоникелевую сталь (0,25% Ag) и др. Широкий спрос на благородные металлы в технике и быту и в то же время ограниченная распространенность в природе привели к необходимости их строго учета, поэтому опробование благородных металлов в цикле производство — потребление имеет важное народнохозяйственное значение.

Аффинированные металлы в виде слитков и порошков, имеющие паспорта аффинажных заводов, не нуждаются в дополнительном опробовании, их паспортные данные являются основой для учета и расчетов в производстве и применении. Все остальные материалы из благородных металлов, поступающие на изготовление полуфабрикатов и изделий без паспортов, в том числе оборотные продукты своего производства и, особенно слитки, поступающие со стороны, подлежат обязательному опробованию.

Пробы берут в виде стружки: от слитков массой более 1000 г — от низа и верха сверлением до половины толщины в четырех углах на расстоянии одной четверти длины по диагонали от углов слитка; от слитков массой 50—1000 г — от верха и низа слитка сверлением до половины его толщины в двух углах на расстоянии одной четверти длины диагонали от углов слитка; от слитков и кернов массой до 50 г — от сквозного сверления всей его толщины в центре слитка.

Учет благородных металлов в производстве полуфабрикатов или изделий, изготавливаемых из аффинированных металлов, обычно ведут по балансовому методу: 1) количество драгоценных металлов, запускаемое в производство, фиксируют по паспортным данным; 2) отходы производства тщательно собирают, приводят их в состояние, пригодное для отбора первой средней пробы (последнюю сокращают до лабораторной пробы и анализируют); 3) по результатам анализа и с учетом нормы потерь, устанавливаемой в соответствии с достигнутым техническим уровнем данного производства, по разности определяют содержание благородных металлов в изготовленных полуфабрикатах или изделиях.

Учитывая относительно высокую стоимость, сложность изготовления и необходимость тщательного контроля за изготовлением изделий высокого качества и заданного содержания драгоценных металлов, а также целесообразность разрушения многих изделий для определения содержания в них благородных металлов, предусматривают опробование полуфабрикатов, заготовок или макетов на стадиях технологических процессов их изготовления. При этом организуют необходимую технологию производственных процессов, включающую автомати-

зацию всего или основной части производства и совмещение отбора проб на содержание благородных металлов с отбором различных технологических проб, по которым определяют качество изделий.

Для материалов, идущих на изготовление сплавов и для опробования самих сплавов, отбор первой средней пробы чаще всего производят от расплавленной и тщательно перемешанной массы сплава, перегретой на 150—200° С. Эта проба позволяет получать допустимые отклонения в результатах анализа даже для сплавов с ограниченной растворимостью одного компонента в другом (Ag—Cu , Au—Ag—Cu , Au—Ni , Au—Pt , Ag—Pt и др.), склонных к слоистой и зональной ликвиациям. Применение огненно-жидкой пробы стало возможным для таких сплавов в связи с повсеместным применением новых методов литья [31, 32], основанных на принципах направленной кристаллизации в изложницах с повышенной охлаждающей способностью, в результате чего удалось резко сократить объем зон кристаллизации, а следовательно, намного снизить и практически устранить ликвиационные явления и неоднородность сплавов по составу.

Проверка ликвиационной неоднородности первых средних проб, взятых огненно-жидким способом, проведенная на ряде предприятий, показала [32], что в сереброязномедном сплаве точно приготовленной 875-й пробы среднее арифметическое содержание серебра по одиннадцати навескам заводской пробы оказалось равным 87,48% при воспроизводимости, равной 0,085%, а по результатам анализа шести навесок шифрованной контрольной пробы среднее арифметическое содержание серебра составило 87,45% при воспроизводимости, равной 0,11%. В золотосереброязномедном сплаве точно приготовленной 583-й пробы (300 проб серебра, остальное — медь) среднее арифметическое содержание золота по пяти навескам заводской пробы оказалось равным 58,35% при воспроизводимости, равной 0,046%, а по результатам анализа пяти навесок шифрованной контрольной пробы составило соответственно 58,33 и 0,052%.

В золотосереброязномедном сплаве точно приготовленной 375-й пробы (200 проб серебра, остальное — медь) среднее арифметическое содержание золота по четырем навескам заводской пробы оказалось равным 37,54% при воспроизводимости, равной 0,12%, а по результатам анализа четырех навесок шифрованной контрольной пробы — соответственно 37,70 и 0,15%.

Первую среднюю огненно-жидкую пробу в размере 200—400 г зачерпывают непосредственно из плавающего агрегата перед разливкой производственных слитков предварительно прокаленным и подогретым до 800—1000° С пробоотборником (рис. 33, табл. 18) [32].

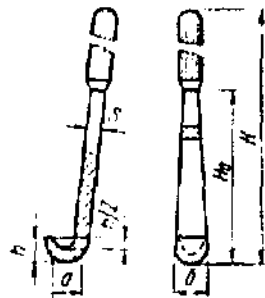


Рис. 33. Пробоотборники для отбора огненно-жидких проб

Таблица 18. Размеры графитовых и магнезитовых пробоотборников для отбора огненно-жидких проб [32]

графитового	Условная емкость тигля, кг		Размеры пробоотборников, мм					
	графито-державного	магнезитового	II	II ₁	h	d	b	s
2—10	1—5	5—10	350	200	30	60	30	20—25
15—65	10—30	15—45	600	375	45	85	45	30—35
80—250	40—125	60—90	750	530	60	115	60	40—45
300—450	150—300	—	850	570	65	125	65	50—55
550—700	400—500	—	950	630	65	125	65	50—55
850—1000	—	—	1050	730	65	125	65	50—55

Если пробу берут от основного сплава, то ее выливают в обесцвеченную воду, находящуюся в эмалированном или из нержавеющей стали баке, на металлический веяк из нержавеющей стали (X18H9T), перемещающийся возвратно-поступательно в горизонтальной плоскости. В результате этого образуются гранулы. Их просеивают через сита с размерами квадратных ячеек в свету 3,0 и 0,75 мм и в первую среднюю пробу берут фракцию — 3,0-0,75 мм, которая подлежит методическому сокращению до получения лабораторной пробы.

Пробы от припойных сплавов подвергать грануляции не рекомендуется, так как вследствие низкого поверхностного натяжения и, следовательно, повышенной растекаемости получить из них гранулы стабильной формы и размеров

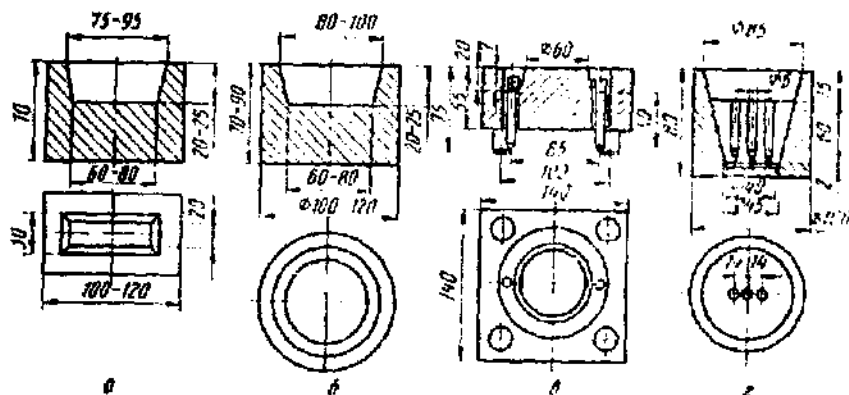


Рис. 34. Изложницы для отливки огнестойких проб

невозможно. В связи с этим пробы от припойных сплавов отливают в чугунную, стальную или медную изложницы-пробницы в слитки прямоугольной, цилиндрической, кольцевой или какой-либо другой формы (рис. 34). Изложницы должны иметь толщину стенок не менее двух толщин и два — не менее трех толщин пробного слитка.

Промежуточную пробу массой 100 — 200 г от пробных слитков, предварительно очищенных от окислов и шлаковых включений, получают сверлением, распиливанием или фрезерованием [32]. Сверление ведут чистым, без какой-либо смазки, сверлом диаметром 4—6 мм сквозными отверстиями минимум в пяти местах для прямоугольного и цилиндрического слитков (четыре по краям и одно в центре) и в четырех местах — для кольцевого слитка равномерно по всей поверхности. Распиливание производят дисковой пилой или фрезерованием при малых оборотах фрезы и небольшом давлении во избежание перегрева и возможного окисления получаемых опилок или стружки; прямоугольные слитки распиливают по диагонали главных плоскостей, кольцевые и цилиндрические — по диаметру.

Образующуюся во всех случаях крупную стружку измельчают в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком. Полученную промежуточную пробу в виде гранул или стружки с опилками отмагничивают для отделения железа и подвергают после тщательного перемагничивания сокращению квартованием до размера лабораторной пробы: для золотых сплавов массой 15—20 г, серебряных, платиновых и палладиевых 30—40 г и припоев 45—50 г.

Выделенные пробы делят равными частями на основную, контрольную и арбитражную.

В случаях, когда перед изготовлением изделий необходимо опробовать уже готовые, но еще не опробованные полуфабрикаты (полосы, ленту, проволоку), предварительно рассчитывают, исходя из массы первой средней пробы, габариты изделий и отрезают от полос и лент карточки-квадраты на расстоянии 1/3 общей длины полос и лент с обеих концов, а проволоку — от мотков на расстоянии

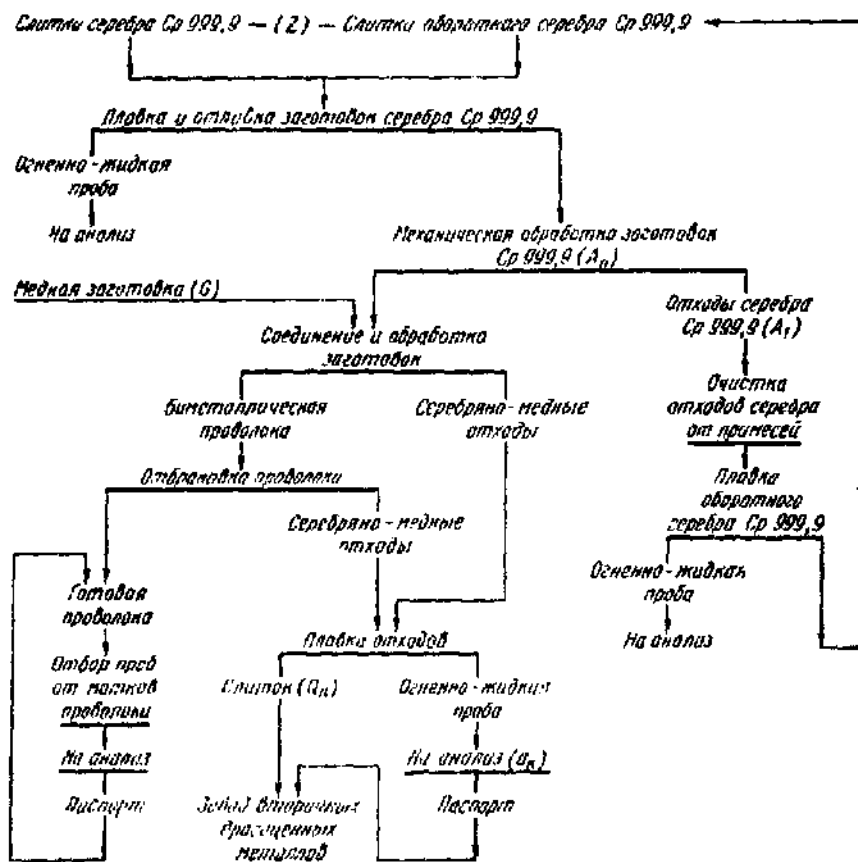


Рис. 35. Схема опробования и учета благородных металлов в биметаллических изделиях

не менее 100 мм от конца каждого мотка. Для определения величины первой средней пробы пользуются данными, приведенными ниже:

Размер партии, кг	До 10	До 50	100 и выше
Размер первой средней пробы, % от массы партии	2	1	0,5

Полученную первую среднюю пробу превращают в стружку или опилки, отбирают промежуточную, а затем и лабораторную пробу, как было указано выше. Такой же порядок отбора проб сохраняют и при производстве и поставке би- и триметаллических полос, лент и проволоки, а также волоки и канители при условии, что систематически проверяемая разнотолщинность полуфабрикатов или продукция укладывается в нормы соответствующих ТУ или ГОСТ.

Для би- и триметаллических полуфабрикатов независимо от необходимости их опробования целесообразно вести учет благородных металлов в процессе изготовления этих полуфабрикатов. Порядок балансового опробования и учета показан на примере схемы изготовления серебряномедной биметаллической проволоки (рис. 35).

Количество серебра в серебряномедных отходах определяют по формуле

$$A_k = 0,01 a_k Q_k \quad (46)$$

где A_k — количество серебра в серебряномедных отходах, г;
 a_k — содержание серебра в серебряномедных отходах, %;
 Q_k — масса слитка, полученного от переплавки серебряномедных отходов, г.
 Содержание серебра a в биметаллической проволоке будет равно, %:

$$a = 100 \frac{A_0 - A_k}{G + A_0 - Q_k} \quad (47)$$

где A_0 — масса серебряных заготовок стаканов, г;
 G — масса медных вкладышей, г.
 Баланс серебра в партии определяют по формуле

$$Z = A_0 + A_k + A_1 + 0,01ZN \quad (48)$$

где Z — количество серебра (Ср 999,9), израсходованное на изготовление биметаллической проволоки данной партии, г;

A_1 — отходы серебра (Ср 999,9), г;

N — утвержденная норма безвозвратных потерь серебра, %.

В тех случаях, когда по условиям поставки необходимо опробовать, например, мелкие штучные изделия типа контактов, отбор первой средней пробы от них следует совмещать с отбором проб изделий для аттестации их качества или соответствия утвержденным техническим условиям по геометрическим и физическим параметрам, из которых для опробования благородных металлов в биметаллических изделиях наиболее важным является толщина слоя благородного металла. Ее определяют с точностью до 0,01 мм.

Взаимосвязь между объемами проверяемых партий изделий и объемами первой средней пробы (выборки), а также между приемлемым уровнем качества и границами браковки изделий, установленная на основе распределения Пуассона и других формул математической вероятности, используется в США [34, 35] при приемке ответственной продукции в качестве стандарта 105А. Стандарт включает «нормальный» контроль и «облегченный» контроль, параметры которых приведены в табл. 19.

Отбор изделий в пробу, исходя из требований «нормального контроля», производят в процессе изготовления систематически через определенные промежутки времени или путем случайной выборки образцов из уже изготовленных изделий. Отобранную пробу между объектами испытаний на геометрические и физические параметры. Если по мере испытаний первые 10 партий покажут при-

Таблица 19. Объемы партий и проб, приемочные и браковочные числа изделий

Объемы партий изделий, шт.	«Нормальный» контроль			«Облегченный» контроль		
	объем проб, шт.	приемочное число дефектных изделий, шт.	браковочное число дефектных изделий, шт.	объем проб (выборки), шт.	приемочное число дефектных изделий, шт.	браковочное число дефектных изделий, шт.
181—300	35	1	2	15	2	3
301—500	50	2	3	22	2	3
501—800	75	3	4	30	3	4
801—1 300	110	4	5	45	3	4
1 301—3 200	150	5	6	60	4	5
3 201—8 000	225	8	9	90	5	6
8 001—22 000	300	10	11	150	6	7
22 001—110 000	450	14	15	300	9	10
110 001—550 000	750	20	21	300	13	14
Выше 550 000	1 500	35	36	300	13	14

емлемые приемочные числа, то изделие переводят в класс опробования по «облегченному» контролю, после которого изделие в случае увеличения браковочного числа при приемке любой партии вновь переводят на опробование по «нормальному» контролю.

В стандарте 105А имеется указание на то, что если изделие опробуется только по одному параметру, то объем первой средней пробы (выборки) должен составить 1/5 объема, установленного как для «облегченного» так и для «нормального» контроля.

Отборная в соответствии с табл. 19 первая средняя партия изделий в целях получения представительных лабораторных проб подлежит методическому сокращению (вручную или на механических счетчиках), при котором за каждый прием отбирается половина контролируемых изделий.

При гальваническом покрытии изделий слоем благородных металлов (Ag, Au, Rh и др.) метод балансового учета значительно усложняется образованием трудноучитываемых разнообразных отходов и потерь. Поэтому его обычно применяют в случае периодических инвентаризаций и ревизий, а определение содержания благородных металлов в стадии гальванического наращивания полуфабрикатов и изделий ведут путем замера толщины покрытия, образующегося на «калиброванной контрольной проволоке» [36], т. е. по толщине покрытия, образующегося в датчике автоматически регистрирующего прибора и завешиваемой не менее чем в трех разных местах гальванической ванны вместе с деталями, подвергающимися гальванизации.

Толщину покрытия на контрольных образцах измеряют по изменению их сопротивления и отсчитывают по шкале регистрирующего прибора, отградуированной в микрометрах.

Наряду с автоматом, регистрирующим толщину покрытия, гальваническую ванну оснащают автоматическими устройствами для реверсирования тока, контроля и регулирования плотности тока, регулирования температуры и pH электролита. «Сендетели» могут быть применены и при электрополировке для контроля толщины наращенного металла.

Количество благородного металла q_n г, нанесенного на изделие, определяют по формуле

$$q_n = Ffy \quad (49)$$

где F — поверхность покрытия, см²;

f — средняя толщина покрытия, см;

y — плотность благородного металла, г/см³.

При гальваническом нанесении сплава формула (49) приобретает вид:

$$q_n = K \frac{Ffy}{100} \quad (50)$$

где K — содержание драгоценного металла в сплаве, %.

От мелких деталей (болты, гайки, винты, борны и т. д.), подвергавшихся гальваническому наращению в корзинах, пробы на анализ отбирают, пользуясь данными табл. 19.

Крупные изделия — посеребренные или позолоченные подстаканники, вазы, сахарницы, портсигары и т. д., не прошедшие при изготовлении по какой-либо причине аттестацию по содержанию благородных металлов, опробуют раздельно по каждой партии (загрузка гальванической ванны) одноименных изделий, отбирая на анализ одно посеребренное или два позолоченных изделия. От мелких изделий (броши, кольца и т. д.) рекомендуется брать пробы, также руководствуясь табл. 19.

Опробование серебра в светочувствительных материалах и в подслое зеркал следует совмещать с отбором проб, служащих для определения качества выпускаемой продукции в конечной стадии производственного процесса.

Для определения содержания серебра в светочувствительных материалах отбирают в соответствии с нормами полива от каждой партии не менее трех проб (основной, контрольной и арбитражной), содержащих в каждой навеске не ме-

нее чем 0,1 г серебра. Площадь условных навесок, поступающих на анализ, должна быть тщательно измерена.

Так как содержание золота в светочувствительных материалах по отношению к количеству серебра незначительно, то его определяют по соотношению содержания золота и серебра, руководствуясь нормами или рецептурой. В некоторых случаях содержание золота можно определять, подвергая анализу перфорационную высежку изделия, масса которой, например, достигает 8,7% от массы пленки шириной 35 мм.

Светочувствительные материалы, не прошедшие при изготовлении по какой-либо причине аттестацию на содержание серебра, опробуют отдельно по каждой партии одного полива, отрезая от трех роликов по два образца длиной 3 м каждый и при пленке шириной 32 и 35 мм и 6 м при ширине пленки 16 мм, один в начале, а другой в конце ролика, отступая не менее 3 м от концов.

От фотопластинок, фотобумаги и плоской пленки в каждую из трех параллельных проб отбирают 6—12 шт. листов при площади до 0,05 м² и 3—5 шт. листов при площади свыше 0,05 м².

От партий мелкой зеркальной продукции (площадью до 0,05 м²) в каждую из трех параллельных проб берут не менее 5 зеркал, в остальных случаях пробу отбирают в соответствии с характером изделий. От партии, содержащей до 1000 шт. слюдяных украшений, в каждую пробу берут 5 шт. изделий, а свыше 1000 шт. — 10 шт.

От материалов, пропитанных серебром путем его восстановления из азотнокислого или углекислого серебра [пемза, кварцевый песок, пыль, пудра, ткань и вата, содержащие от 0,5 до 10% (по массе) равномерно распределенного серебра], первую среднюю пробу берут массой от 10 до 15 г.

Отбор проб от реагентов, содержащих благородные металлы и упакованных в банки, ампулы и другую фасовочную тару, производят по ГОСТ 3885—66; от партии фасовочных единиц 2—10, 11—50 и 51—100 штук отбирают соответственно две, три и четыре пробы.

Пробы берут из разных мест и уровней фасовочных единиц (для жидких — две-три и для сыпучих — три-четыре порции), тщательно их смешивают и затем разделяют на три лабораторные пробы.

Отбор проб от различных фотоматериалов. От фотоземлянки (студенистая масса желатины) лабораторную пробу отбирают в тарированный бюкс с притертой пробкой, при этом массу эмульсии вычисляют по разности. Эмульсию переносят в колбу, прибавляют 40—50 мл 20%-ного раствора гипосульфита и нагревают на песчаной бане до полного растворения. Полученный раствор разбавляют водой до 50—60 мл и направляют на анализ.

Кинофотопленку сгибают гармошкой, а рентгенопленку и фотобумагу нарезают на мелкие квадратники (примерно 5×5 см), помещают в стакан с нагретым 20%-ным раствором гипосульфита и нагревают на песчаной бане до 90—95 °С в течение 15 мин при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой¹.

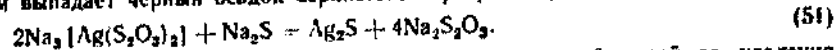
Раствор сливают в стакан, а пленку и бумагу промывают два-три раза горячей водой с применением декантации, объединяя промывные воды с основным раствором.

Фотопластинку помещают на дно чашки эмульсионным слоем вверх и смазывают всю поверхность небольшим количеством горячей 20%-ного раствора гипосульфита. Через 2—3 мин на поверхность пластинки наливают новую порцию горячей раствора гипосульфита и обрабатывают поверхность стеклянной палочкой с резиновым наконечником или зубной волосистой щеткой. При этом весь эмульсионный слой смывают вместе с подслоем. Растворы, содержащие серебро, каждый раз смывают в колбу.

Смытую поверхность пластинки споласкивают раствором гипосульфита и промывают горячей водой, сливая эти воды также в колбу к основному раствору. Если для анализа берут две-три пластинки, то каждую из них

¹ Не рекомендуется светочувствительный материал подвергать предварительному сжиганию, так как вследствие летучести бромистого серебра результаты анализа будут заниженными. В тех случаях, когда необходимо материал довести до золотистого состояния, его сжигают в металлической чашке, помещенной в железную бочку или ящик, слегка прикрытые крышкой. Перед сжиганием материал увлажняют водой с тем, чтобы он горел тлеющим пламенем.

обрабатывают аналогичным образом и растворы объединяют в одну общую пробу. К нагретому до 90°С анализируемому раствору гипосульфита, содержащему серебро, приливают 10 мл 10%-ного раствора сернистого натра. При этом выпадает черный осадок сернистого серебра по реакции



Полученный осадок фильтруют, промывают горячей водой до удаления ионов брома (контроль промывных вод с помощью AgNO_3) и в нем определяют серебро.

Техника снятия серебра при подготовке проб использованных светочувствительных материалов (кинофотопленка, негативы, позитивы, отпечатки на бумаге и т. д.) аналогична снятию эмульсионного слоя раствором гипосульфита с той лишь разницей, что материал обрабатывают не гипосульфитом, а подогретой азотной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 1. Растворы собирают в колбу, туда же сливают и все промывные воды.

Раствор, содержащий серебро, подогревают на песчаной бане до удаления окислов азота, затем охлаждают, разбавляют водой до 50—60 мл и анализируют.

Отобранные в пробу негативы и позитивы на стекле ломают на небольшие кусочки, помещают в колбу для анализа, а остальные материалы с органической или бумажной основой сжигают и золу анализируют.

Рассмотренный метод подготовки проб может быть также использован и для определения серебра из цветного светочувствительного материала.

От сернистого серебра, получаемого при обработке кинофотопленки ренгеноматериалов (фиксажные, промывные и смывные воды), пробу отбирают от просушенного при температуре 105—110°С материала по общепринятым методам в тарированный бюкс с притертой крышкой, после чего она поступает на анализ.

Для определения серебра в цианистых электролитах отбирают две-три жидких пробы в объемах: от рабочего электролита 15—25 мл, от отработанного 150—250 мл.

Глава IV. ОПРОБОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ОБРАБОТКИ

1. Общие сведения о россыпях [37—42]

Россыпями называются рыхлые и сцементированные отложения обломочных горных пород, содержащие зерна или кристаллы полезных минералов или металлов, отличающихся большой плотностью и высокой стойкостью по отношению к процессам выветривания. Россыпи — вторичные месторождения, образующиеся в процессе выветривания и разрушения коренных горных пород или рудных тел под влиянием воздействия различных природных агентов и процессов.

Основными условиями образования золотосодержащих россыпей являются: наличие коренных месторождений и форма нахождения золота в них, благоприятный для разрушения горных пород климат, влияние тектонических процессов (особенно поднятий отдельных выветренных золотоносных блоков с последующим переносом горных пород в районы пониженного рельефа). При этом в результате механического разрушения и перемещения обломочного материала наблюдается определенная концентрация золота с образованием россыпных месторождений (песков).

По условиям образования россыпи подразделяются на элювиальные, делювиальные, алювиальные, пролювиальные, прибрежные, ледниковые и золотые. Золото в россыпях чаще всего встречается в самородном виде и представлено зернами различной величины (от пыли до крупных самородков), пластинками, проволочками, чешуйками, дендритами и редко в виде хорошо сформированных кристаллов. Плотность шликового золота составляет 15,1—18,3 г/см³. В от-

дельных случаях встречается высокопробное золото (990—998 проб) плотностью 19,1 г/см³. В большинстве россыпных месторождений золото имеет пробу от 800 до 900.

Самородное золото обычно содержит то или иное количество примесей, главные из которых — серебро, медь и железо. В некоторых случаях в состав природного золота входят селен, теллур, висмут и металлы платиновой группы. Суммарное содержание легирующих примесей (кроме серебра) обычно не превышает 1%.

Природное золото чаще всего представляет собой бинарный сплав серебра с золотом, и пробаность его определяется в основном соотношением этих двух элементов.

Обычными спутниками золота в россыпях являются минералы с повышенной плотностью (магнетит, гематит, ильменит, циркон, гранат и др.).

Часто самородное золото встречается в сростках с кварцем, сульфидами или бывает покрыто «рубашкой» из окислов железа.

Процессы выщелачивания, непрерывно протекающие в природе, с течением времени изменяют не только форму и размеры частиц содержащегося золота (в россыпях оно весьма часто имеет окатанную форму), но и его состав. Примеси неблагородных металлов и серебро выщелачиваются в большей степени, вследствие чего проба золота, остающегося в россыпях, обычно выше золота коренных месторождений, расположенных в близлежащих районах.

Кроме природных сплавов золота с серебром и другими металлами, известны платинистое золото и родистое золото.

Самородная платина в россыпях в чистом виде почти не встречается. Обычно в ее состав входят в форме твердых растворов железо, иридий, осмий, родий, палладий, иногда золото, никель, олово и т. д. В россыпях платина представлена главным образом минералом поликсеном, в состав которого входят железо (от 4 до 11%) и платина. Самородная платина содержит в форме изоморфных примесей иридий (до 7%), палладий, родий, медь, никель и другие металлы.

Совместно с самородной платиной в россыпях встречаются иногда минералы группы осмистого иридия. Сюда относятся невянскит (Ir, Os), сысерскит (Os, Ir), родиевый невянскит (Ir, Os, Rh), рутеневый сысерскит (Os, Ir, Ru). Все эти минералы характеризуются высоким содержанием иридия и осмия и повышенной твердостью.

Иногда в россыпях встречается сперритит (PtAs₂) в виде мелких кристалликов или их обломков. Сперритит отличается оловянно-белым цветом и сильным металлическим блеском, плотность его равна 10,5—10,7 г/см³. Обычные спутники платины — хромит, магнетит, ильменит, олинит, шпирженит.

2. Эксплуатационное опробование россыпей

Золото, содержащееся в россыпях, в зависимости от его поведения в процессах обогащения может быть условно классифицировано на следующие виды:

1) свободное штиховое золото, хорошо извлекаемое при промывке на штихах и других обогатительных приборах;

2) свободное тонкое золото, выносимое при обычных условиях гидравлического обогащения в хвосты промывочных приборов и поддающееся извлечению лишь с применением более развитых схем обогащения (отсадка, амальгамация, ворсовые покрытия, шлюзы мелкого наполнения и т. д.);

3) связанное, необнаженное золото, определяемое химическим или пробирным анализом.

Самородное золото, платина и металлы платиновой группы имеют высокую плотность и вследствие этого легко извлекаются гравитационными методами обогащения.

Порошковатый, пылевидный, тонкий и пластинчатый металл при обычных способах гравитационного обогащения извлекается неполностью и требует применения особых методов обогащения.

Металл, находящийся в сростках с породой и покрытый пленками гидроксидов силикатов и карбонатов, при обогащении переходит в штиховый ком-

плекс, для окончательной доводки которого применяют специальные методы обработки.

Опробование штиховых концентратов представляет значительные трудности вследствие содержания в них частиц самородного золота различной крупности. Для правильного опробования концентратов свободное золото из них необходимо предварительно удалить контрольным рассевом, способом амальгамации или гравитационным обогащением.

Опробование россыпных месторождений включает обычно следующие операции: отбор проб, промывку, сушку концентрата, отдувку и штиховой анализ (наход, содержание), взвешивание полезного минерала или металла и при необходимости — ситовый анализ конечного продукта.

В зависимости от принятых способов эксплуатации и разведки россыпей, а также от целевого назначения проб опробование подразделяется на три вида: оперативное, систематическое и валовое.

Задача оперативного опробования — ориентировочное определение содержания полезных компонентов в отдельных элементах залегания россыпей (литологических горизонтах, плотике, кровле, бортах). Данные оперативного опробования позволяют принимать необходимые решения о направлении подготовительных и эксплуатационных горных выработок, давать качественную оценку работ по вскрытию торфоп, определять направление хода драг, контролировать потери металлов или минералов на обогатительных приборах и т. д.

Систематическое опробование россыпей осуществляют с целью уточнения границ эксплуатационных контуров, определения мощности песков (горной массы), содержания металла, изучения характера распределения полезных компонентов в различных литологических горизонтах. По результатам систематического опробования подсчитывают запасы полезных ископаемых, прирезку и сокращение контуров обрабатываемой россыпи по сравнению с разведочными данными.

Для более точного определения среднего содержания металлов на отдельных обрабатываемых участках россыпей в практике нередко применяют валовое опробование. Это опробование обычно является контрольным по отношению к систематическому опробованию, осуществляемому геологоразведочной службой предприятия.

Валовые пробы специального назначения отбирают для определения гранулометрического состава россыпи, коэффициента разрыхления отложений, установления схемы обогащения песков или штиховых концентратов. Объем валовых проб чаще всего варьируют в пределах 0,5—2 м³. По результатам валового опробования в приисковой практике часто подсчитывают количество металла (или минерала), добытого из недр и заскладированного в отвалах для летней промывки песков.

Применяемые методы отбора проб россыпей зависят от геологических особенностей месторождения, способов ведения разведочных и горно-эксплуатационных работ, а также от целей опробования. Наиболее распространенными способами опробования россыпей следует считать:

а) лотковое или ковзетное опробование при штиховых металлометрических съемках и первичном опробовании выходов проходов их шурфов или других выработок;

б) бороздочное (иногда задириковое, точечное) и валовое — при разведках горными выработками или опробования отвалов и естественных отложений;

в) опробование керн или шлама при разведке бурением.

В практике геологоразведочного опробования — при осуществлении контроля за ходом обработки и обогащения золотосодержащих песков — до настоящего времени (особенно в отдаленных районах) применяют так называемое лотковое опробование.

Для лоткового опробования золотосодержащих песков обычно пользуются различными типами лотков. Наиболее распространенными из них считаются некоторые образцы, получившие применение в районах Дальнего Востока и Сибири [33, с. 84].

При промывке проб ценные компоненты концентрируются на лотке по принципу разделения минералов и пустой породы в неподвижном вибрирующем

потоке пульпы, при этом частицы с различной плотностью и объемом распределяются в водной среде слоями, образуя на дне прибора постель, состоящую из наиболее обогащенного материала (тяжелая фракция).

Последовательность операций при работе с лотком сводится к дезинтеграции породы, удалению галей, осаждению золота и минералов шлиховой группы, смыванию шлефов, доводке шлихов, отбивке золота и удалению шлихов.

Промывка на лотке одной порции породы массой 6—15 кг обычно занимает 9—12 мин и зависит от состава породы, характера извлекаемых минералов и ряда других факторов. Конечный продукт лотковой промывки — золото и комплекс шлиховых минералов.

При наличии крупного золота пробу доводят до полного его выделения, а шлиховую массу смывают отдельно. В случае, когда присутствует и тонкое

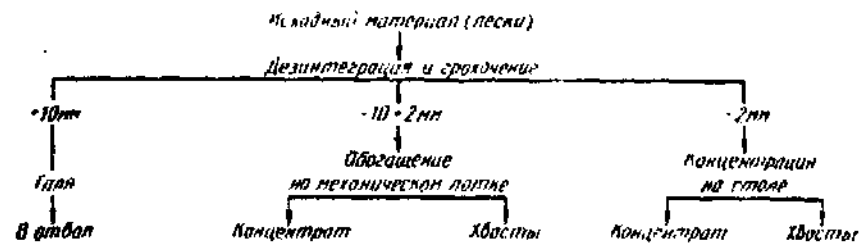


Рис. 36. Схема обработки проб золотосодержащих песков

золото, пробу окончательно доводят с применением амальгамации. В этом случае промывку пробы заканчивают на стадии получения так называемых «черных шлихов», которые тщательно перетирают со ртутью до полного извлечения золота в амальгаму. После этого амальгаму и золото с помощью водяной струи или прибора конструкции Иргиредмета осторожно отделяют от шлихов. Собранную ртуть и амальгаму отжимают через замшу, а полученный кусочек амальгамы отжимают и заворачивают в капсулу для последующего взвешивания.

Работами Всесоюзного научно-исследовательского института золота и редких металлов (ВНИИ-1) установлено, что извлечение золота при опробовании на лотке, даже в случае применения амальгамации, составляет 72—95% в зависимости от характера и крупности золота и состава опробуемых песков.

Кроме того, способ промывки песков с помощью лотка отличается низкой производительностью (0,5—0,6 м³ на одного человека в смену при летней промывке и не более 0,4 м³ при зимней).

По указанным соображениям для обработки проб золотосодержащих песков ВНИИ-1 рекомендовал более совершенную схему с применением механической дезинтеграции, грохочения и обогащения (рис. 36). По этой схеме в концентрат стола извлекается 95—98% свободного золота, а в концентрат механической лотки 1—4% от исходного материала. Потери золота в хвостах опробовательной установки составляют 0,08—0,5%.

В приисковой практике обработку проб с получением шлихового золота и его спутников часто производят на бутах или доводочных станках (рис. 37).

Для обработки проб, содержащих тонкое золото или большое количество минералов шлихового комплекса, в последнее время применяют отсадочные машины или центробежные сепараторы в сочетании с гидrocиклоном. В Центральном научно-исследовательском горноразведочном институте цветных, редких и благородных металлов (ЦНИГРИ) разработана конструкция передвижной механизированной пробоотбирательной установки (рис. 38). Схема обработки проб на этой установке приведена на рис. 39.

Опробуемый материал загружают через приемный бункер и грохот в дезинтегратор, куда подают воду для размыва загружаемой породы.

Галю размерами +32 мм обмывают на грохоте, замеряют и направляют в отвал. Классы —32+8 мм и —8+2,0 мм накапливают в барабане и периодически разгружают. При хорошо промываемых песках материал класса —32; 8 мм

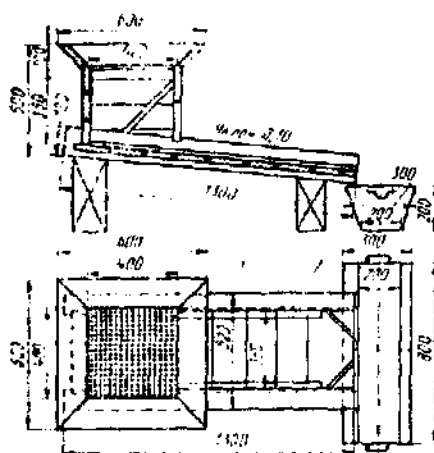


Рис. 37. Доводочный станок для проб:

1 — решетки с отверстием 3 мм; 2 — отсадка

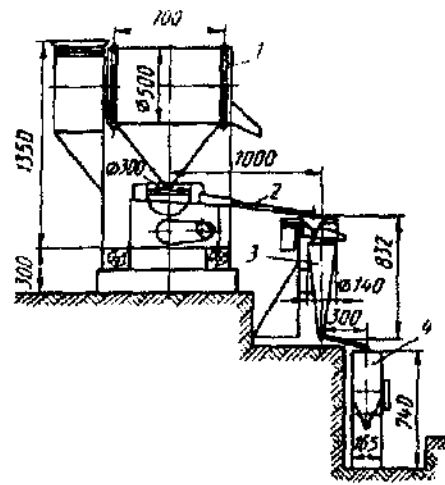


Рис. 38. Схема опытной обогащательной установки для обработки проб:

1 — дезинтегратор; 2 — центробежный сепаратор; 3 — центрифлон; 4 — отсадочная машина

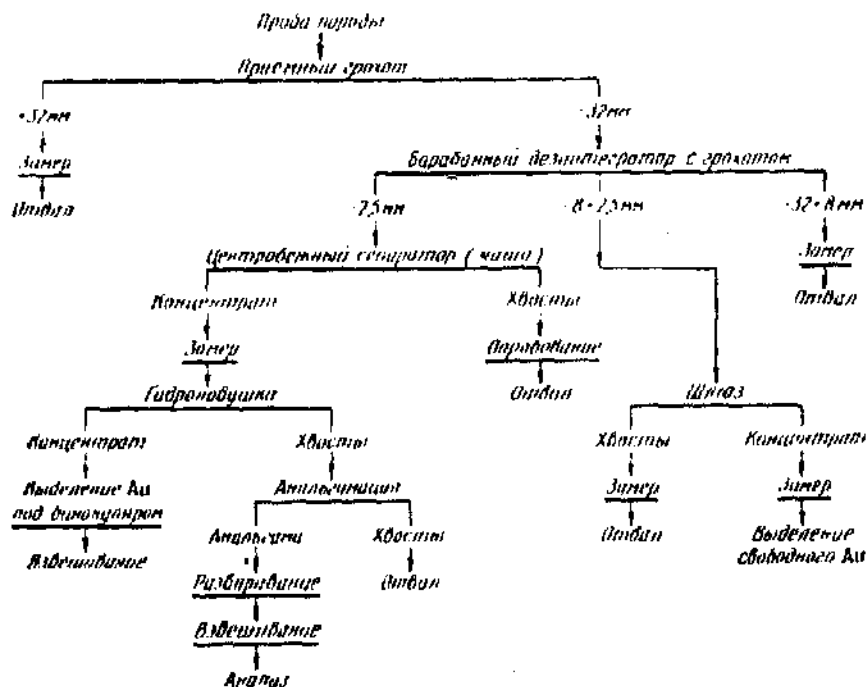


Рис. 39. Схема обработки золотосодержащих песков с применением центробежного сепаратора

можно выпускать непрерывно, но при этом надо тщательно следить за содержанием в этой фракции мелких классов и глинистых примесей.

Более совершенным прибором для механизированной обработки галечных и эфельных проб на драгах, гидравлических установках и эксплуатационных приборах является установка типа ПОУ-4 (рис. 40), разработанная ЦНИГРИ. Схема сокращения и обработки пробы на этой установке приведена на рис. 41.

Для лучшей дезинтеграции месниковатых песков в барабан рекомендуется закладывать по 6—8 стержней диаметром 20 мм и длиной до 600 мм.

Материал класса — 8 | -2,0 мм при выпуске из барабана обрабатывают на шлюзе, покрытом резиновым ковриком. Выход хвостов измеряют с помощью

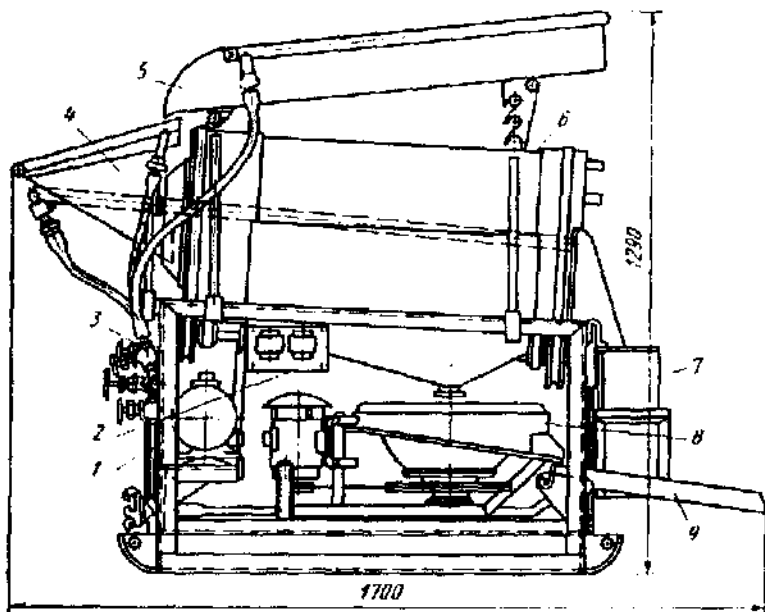


Рис. 40. Передвижная обогатительная установка ПОУ-4м:

1 — рама; 2 — пульт управления; 3 — водораспределитель; 4 — бункер; 5 — загрузочный лоток; 6 — дезинтегратор; 7 — эфельный шлюз; 8 — сепаратор; 9 — контрольный шлюз

соответствующих емкостей, после чего их направляют в отвал, а концентрат доводят на лотке с целью выделения крупных золотин.

Материал класса — 2,0 мм направляют в центробежный сепаратор, чаша которого вращается со скоростью 300 об/мин. Под действием центробежной силы поступающая в сепаратор пульпа поднимается вверх по стенкам чаши, имеющим кольцевые нарифления. Зерна самородного золота и наиболее тяжелых шлиховых минералов задерживаются в нарифлениях, а более легкая пустая порода (хвосты сепарации) вместе с водой удаляется через борта чаши в сборный конус и затем в отвал. Хвосты сепарации подвергают контрольному опробованию путем периодической отсечки пульпы. Концентрат сепарации смывают, измеряют и обрабатывают на гидравлической ловушке с получением обогащенного продукта в количестве нескольких граммов. Из него под бинокуляром отбирают золотинки, а оставшийся шлик присоединяют к хвостам ловушки и амальгируют в мельницах с фарфоровыми шариками.

Амальгаму растворяют в HNO_3 , золото прокалывают и взвешивают, а хвосты амальгамации направляют в отвал или на минералогический анализ (при повышенном содержании в россыли ценных шлиховых минералов).

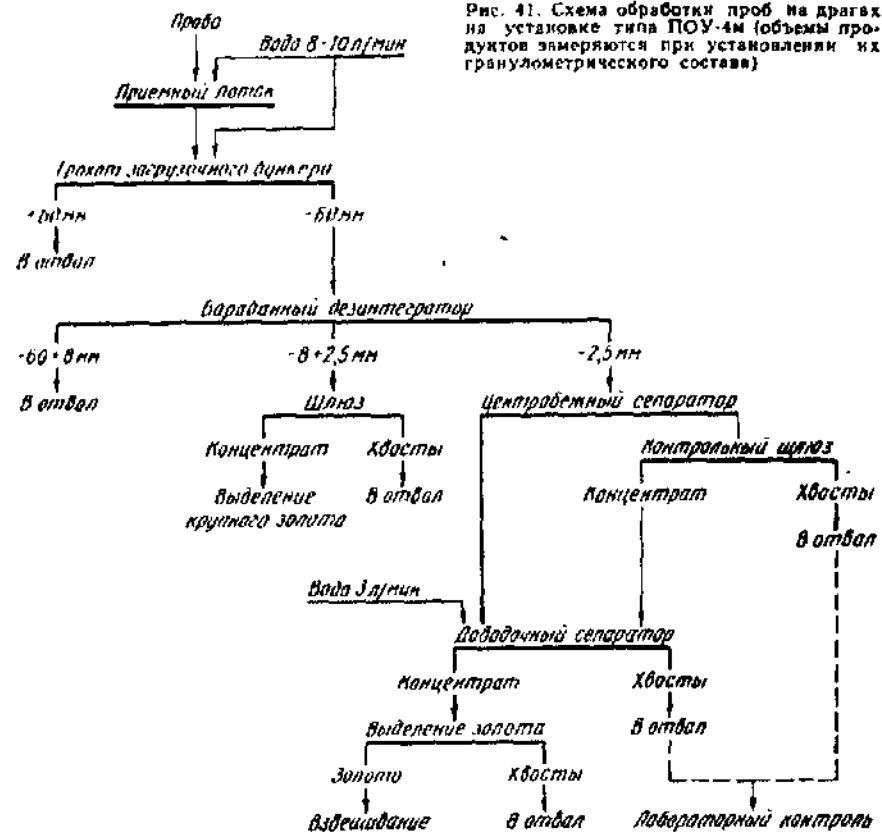


Рис. 41. Схема обработки проб на драгах на установке типа ПОУ-4м (объемы продуктов измеряются при установлении их гранулометрического состава)

Установка ПОУ-4 получила широкое распространение в последние годы при производстве работ по технологическому опробованию золотоносных и редкометальных россыпей.

Ниже приводится техническая характеристика установки:

Производительность, м ³ /ч	0,3
Крупность питания, мм	До 100
Размеры бочки, мм:	
длина	900
диаметр внутреннего грохота	300 (размер отверстий 8 мм)
диаметр наружного грохота	450 (размер отверстий 2 мм)
Скорость вращения бочки, об/мин	17
Угол наклона бочки, град	4
Центробежный сепаратор:	
диаметр, мм	300
скорость вращения, об/мин	340
Размеры эфельного шлюза, мм	1500×300
Мощность установки, кВт	0,52
Общая масса установки, кг	140

3. Контроль процессов обогащения и обработка первичных проб

Задачи и виды опробования [39].

Современные обогатительные установки, применяемые при обработке золотосодержащих россыпей (драги, гидравлические установки, промывочные приборы), неразрывно связаны с необходимостью систематического контроля всех узлов и стадий процесса обогащения с целью обеспечения максимального извлечения ценных компонентов, содержащихся в россыпи.

Цель такого контроля состоит в следующем:

1) выявить потери золота в различных стадиях технологического процесса замером объемов обрабатываемых песков и определением содержания золота в них и в продуктах обогащения;

2) определить оптимальную удельную нагрузку примененного оборудования, позволяющую получить наименьшие потери ценных компонентов в хвостах;

3) установить наилучший режим работы обогатительных устройств и приборов.

В практике работы россыпных золотодобывающих предприятий при различных методах обогащения песков применяют следующие виды опробования: наладочно-балансовое, оперативное и периодическое.

По результатам наладочно-балансового опробования регулируют работу действующего обогатительного оборудования, намечают режимы работы

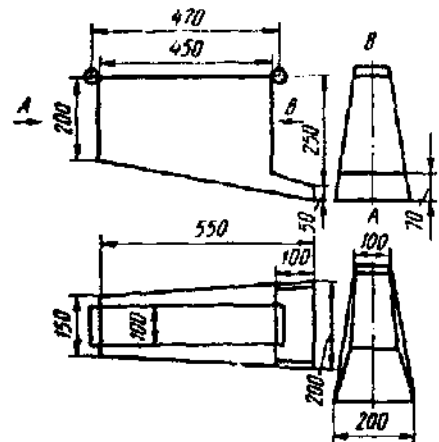


Рис. 42. Ручной пробоотбиратель для эфелей

приборов и ведут учет потерь по всем переделам процесса обогащения.

Для выполнения этой задачи на протяжении пяти и более суток работы прибора отбирают сменные пробы эфелей, галн и шлюзов, подвергающихся в дальнейшем доводке на специально выделенной опробовательной установке.

Оперативное опробование проводят с целью текущего контроля работы оборудования и соблюдения заданного режима работы путем методического отбора проб галн и эфелей, доводку которых осуществляют на лотке или на других приборах.

Периодическое опробование производят для изучения специальных вопросов, касающихся характера обогатимости песков, уточнения конструктивных особенностей промывочных приборов, изучения и отлаживания работы промывочных приборов.

Для отбора проб от продуктов обогащения россыпей применяют следующие основные методы:

- 1) периодический отбор проб пересечением потока движущейся пульпы;
- 2) непрерывный отбор проб отсечением части потока;
- 3) периодическое отсечение отделяемой части потока.

Периодический отбор проб на промывочных приборах производят при текущем опробовании эфельных хвостов либо вручную (рис. 42), либо с помощью стационарных щелевых пробоотсекателей [30, с. 84].

Для непрерывного опробования однородных и мелкозернистых материалов рекомендуется применять автоматические пробоотбиратели типа ПАР-1 (рис. 30) или типа АП-1 [33, с. 91]. Пробоотбиратель АП-1 представляет собой видоизмененную конструкцию прибора ПАР-1.

Масса отбираемой пробы составляет 0,013—0,0016% от общей производительности промывочного прибора.

Автоматические пробоотбиратели ПАР-1 и АП-1 при скорости потока 11 м/с и объеме конечной пробы 700—900 л, по данным ЦНИГРИ, при опробовании эфелей дают отклонения от истинного содержания золота в пробе в пределах, не превышающих 2,5%.

Пробоотбиратель АП-1 характеризуется следующими данными:

Ширина щели пробоотсекающего ножа, мм:	
для пульпы	2—12
для мелких сыпучих материалов	50
Число отсеков проб в час	1—12
Скорость движения ножа, м/с	0,45
Рабочий ход пробоотбирающего ножа, мм	650
Электродвигатель:	
мощность, кВт	0,27
скорость вращения, об/мин	1400
масса, кг	108
Габаритные размеры (без ножа и пускателя), мм:	
длина	1303
ширина	190
высота	618

Пробоотбиратель указанного типа применяют также для отбора проб обезвоживающих устройств. В последнем случае отобранная проба поступает в центрифугу типа ОТВ-600Н, где происходит ступение материала. Рабочая емкость центрифуги 45 л, диаметр ротора 600 мм, высота ротора 350 мм, частота вращения ротора 1550 об/мин, мощность электродвигателя 2,8 кВт.

Обработка проб

Принципиальная схема обработки эфельных и галечных проб предусматривает следующие операции (рис. 43): замер объема пробы и определение объемной массы; дезинтеграцию и грохочение; концентрацию и амальгамацию.

Необходимые минимальные объемы проб, определяющие их представительность, зависят от гранулометрического состава продуктов, содержания золота в них и его крупности.

По материалам ЦНИГРИ для указанной цели рекомендуется пользоваться данными, приведенными ниже.

Распределение золота по классам, %, при крупности класса, мм:

—1,3+0,6	5	—	—	—
—0,6+0,30	30	25	20	40
—0,3+0,15	40	25	20	40
—0,15	25	50	60	60
Число отсеков за смену	100	50	25	25

Объем, проб, л:

хвосты дражных шлюзов, промывочных приборов, гидравлических установок, работающих с предварительной классификацией	400	200	100	100
--	-----	-----	-----	-----

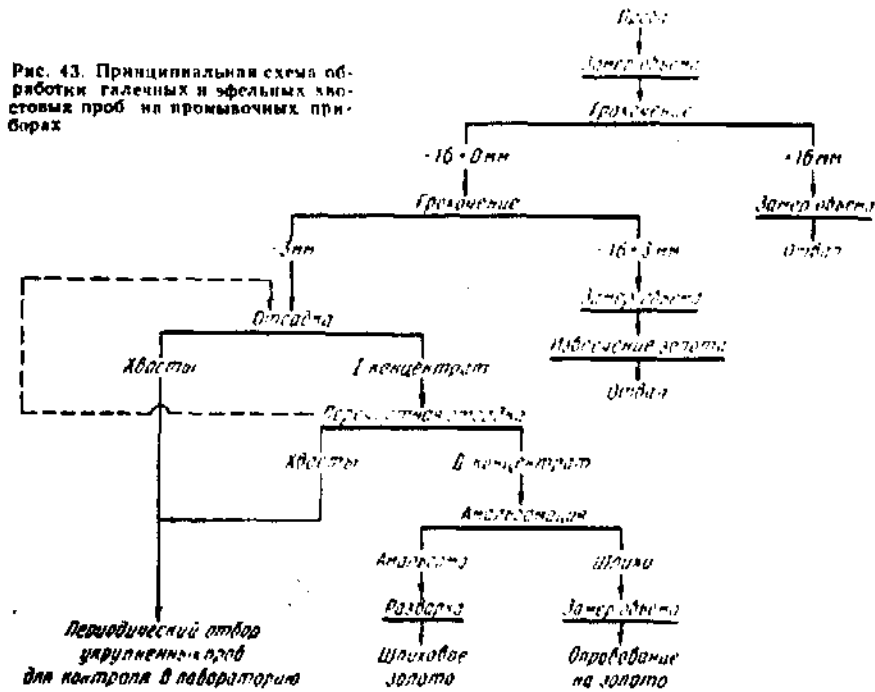
хвосты гидравлических установок, работающих без предварительной классификации 1600 800 400 400

Для других продуктов объемы проб должны быть следующими, л (не менее): 500—600 для гали, 5—10 для илов, 15 для хвостов доводки (концентрационного стока или доводочного шлюза).

Дезинтеграцию и грохочение проб обычно производят вручную с помощью специального набора сит.

В случаях, когда требуется зафиксировать сытовую характеристику материала и распределение золота и шликера в продуктах сытового анализа, поль-

Рис. 43. Принципиальная схема обработки галенных и эфельных хвостовых проб на промывочных приборах



зуются следующим набором сит, мм: 100; 50; 22; 16; 12; 9; 6; 3; 1; 0,5; 0,25; 0,15; 0,07.

Конечные результаты определения содержания золота или других полезных компонентов в пробе россыпей и продуктах их обогащения выражают в граммах (или миллиграммах) на кубический метр исходного продукта.

4. Отбор проб от гали

На драгах и крупных промывочных приборах высокой производительности разгрузку гали обычно осуществляют с помощью транспортеров (стакеров). Отбор проб из гали можно осуществлять с помощью ковшового пробоотбирателя, установленного под выгрузным люком. Пробу гали составляют из ряда частных отсеков, отбираемых с интервалами 2—4 ч, с расчетом получения суточной пробы объемом не менее 0,5 м³. Для россыпей, содержащих крупные самородки

золота, в период генерального и текущего пробоования организуют периодический или постоянный контроль за наличием самородков в галенных продуктах.

На драгах и крупных промывочных приборах для этой цели иногда устанавливают электронный саморядкоузелитель.

5. Схемы отбора проб при обогащении россыпей

Пробы хвостов доводочной аппаратуры (шлюза, доводочного стока, отсадочной машины и других опробовательных установок) отбирают способом полного пересечения струи. Хвосты ватердов чаще всего собирают в пробу полностью, объем пробы хвостов доводочной аппаратуры должен составлять не менее 50 л для доводочных шлюзов и 35—50 л для доводочной отсадочной машины.

Типовые схемы отбора и обработки проб на драгах и гидравлических установках приведены на рис. 44 и 45.

В проекте 600 литровой драги глубокого черпания предложена схема, предусматривающая максимальную степень автоматизации и механизации отбора и доводки проб в различных стадиях переработки песков. На рис. 46 приведена схема цепи аппаратов по отбору и обработке проб хвостов отсадочных машин, а на рис. 47 — схема отбора пробы от слива классификатора, применяемого в процессе обогащения глинистых россыпей с тонким золотом.

Отобранные пробы амальгамируют (в кислой или щелочной среде) и доводят до шликового золота по обычной схеме.

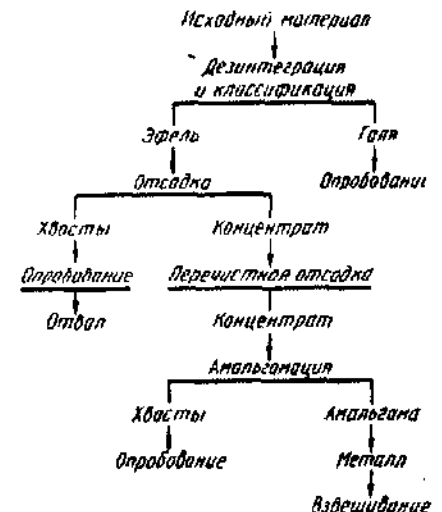


Рис. 44. Схемы отбора проб на драгах, оборудованных отсадочными машинами

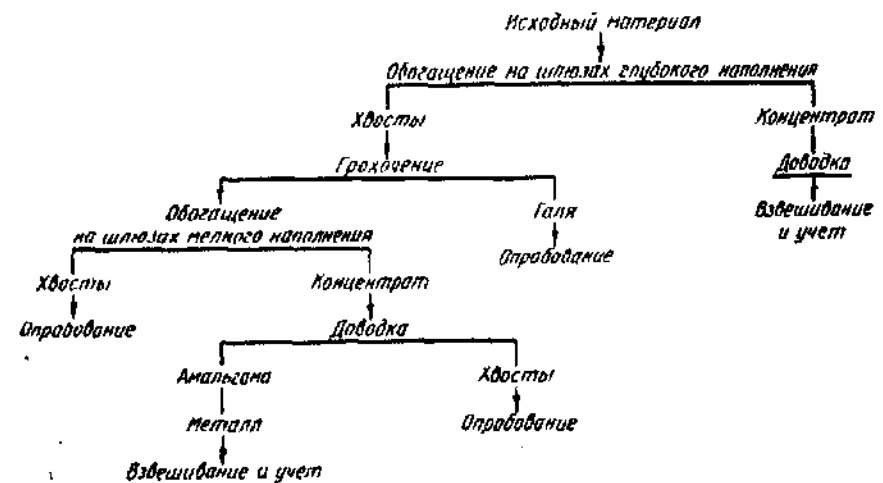


Рис. 45. Схема отбора проб на гидравлических установках

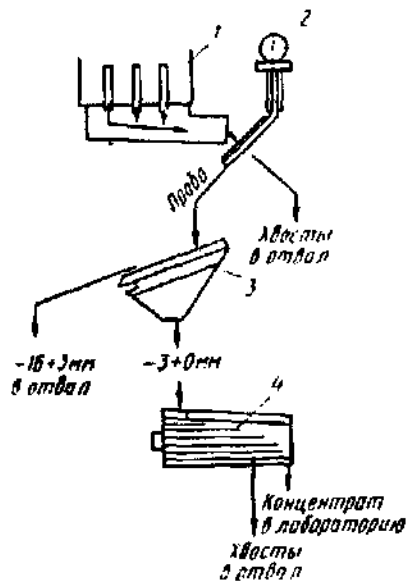


Рис. 46. Схема отбора хвостов отсадки:
1 — щелевой пробоотбиратель; 2 — автоматический пробоотбиратель; 3 — самоцентрирующийся грохот; 4 — концентрационный стол

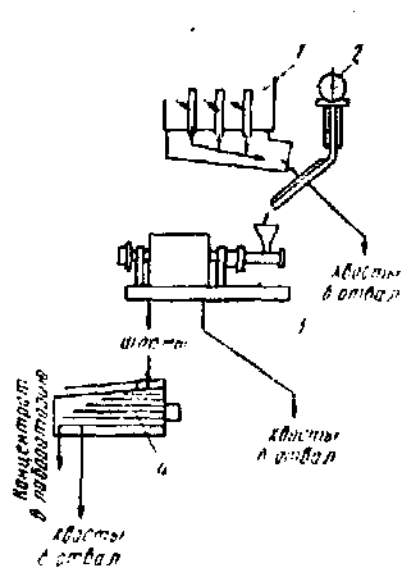


Рис. 47. Схема отбора пробы слива классификатора:
1 — щелевой пробоотбиратель; 2 — автоматический пробоотбиратель; 3 — центрифуга ИОГШ-230; 4 — концентрационный стол (450X1000 мм)

6. Опробование самородного золота

Шлиховое золото, получаемое в виде конечной продукции на предприятиях, эксплуатирующих россыпные месторождения, характеризуется значительной неоднородностью состава как по крупности, так и по наличию сопровождающих его компонентов-примесей.

Для правильного определения золота в этой продукции, особенно при начале эксплуатации новых месторождений, рекомендуется проводить периодическую плавку отдельных крупных партий самородного золота (3—5 раз за сезон) с последующим опробованием полученного металлического слитка по общепринятым методам [43].

Опробованию подвергают партию шлихового металла массой 10—20 кг, предварительно очищенную от механических примесей и после удаления крупных самородков (от 50 г и выше), представляющих научный интерес. В случае, когда генеральная партия шлихового золота представлена более крупной массой, ее подвергают методическому перемешиванию и сокращению для получения исходной пробы, необходимой для плавки.

Полученную пробу тщательно просматривают с удалением присутствующих в ней механических примесей металлов, минералов и частиц пустой породы. Качественную оценку состава примесей обычно производят с помощью минеральных кислот.

Очищенную пробу ставят затем на 1—2 ч в сушильный шкаф для удаления гигроскопической влаги. Охлажденный металл взвешивают с точностью до 0,1 г и загружают в предварительно прокаленный и нагретый графитовый тигель. Содержимое тигля сверху покрывают слоем плавленной буры. Шихту плавят в самотоном горне или в электрической индукционной печи до полного перехода металла в жидкое состояние. Расплавленный металл выливают в чугунную из-

ложницу, предварительно смазанную окисью железа. Шлак отделяют от слитка. Лигатурные золоты охлаждают и взвешивают.

Необходимые пробы для анализа получают по общепринятой методике опробования сплавов: высверливанием слитка или зачерпыванием (в процессе плавки в индукционной печи).

Взятые пробы (массой 250 мг) анализируют по обычной схеме. Разваривание золотосеребряных корошков рекомендуется проводить в серной кислоте, исключая распадение получаемой корточкой золота.

Пробность благородных металлов рассчитывают по следующим формулам:

$$\frac{\text{масса корточек чистого золота, г}}{\text{масса пробы, взятой для анализа, г}} \cdot 1000 \text{ (для золота),}$$

$$\frac{\text{масса корточек золотосеребряного сплава — масса корточек чистого золота, г}}{\text{масса пробы, взятой для анализа, г}} \cdot 1000 \text{ (для серебра).}$$

Мелкое россыпное золото, получаемое при обогащении россыпей, перед анализом подвергают предварительной доводке с целью удаления механических примесей, пустой породы и минералов шлихового комплекса. Для этого обычно применяют следующие методы: измельчение сростков золота с пустой породой, визуальную выборку примесей, выделение магнитных металлов и минералов с помощью ручного магнита типа РМЧ, отдувку пустой породы и т. д.

Немагнитную часть пробы подвергают электромагнитной сепарации на ролликовом сепараторе 138Т-СЭМ, позволяющим обрабатывать навески массой не менее 40—50 г [44]. При этом при силе тока в катушках электромагнита около 3—4 А в магнитную фракцию переходит сидерит, а при 5—6 А — гематит и ильменит.

В немагнитной части ролликового сепаратора остаются золото, платина, пирит, арсеницит, халькопирит, галенит и часть минералов пустой породы (кварц, апатит, циркон, дисфен, барит).

Указанные минералы могут быть отделены от золота и платины с помощью магнитодростатической сепарации на приборе МГС-1. В качестве парамагнитной жидкости при этом используют насыщенный водный раствор хлористого марганца, позволяющий в регулируемых условиях неоднородного магнитного поля с напряженностью в пределах от 10 до 20 тыс. Э весьма эффективно обеспечивать отделение золота от большинства минералов шлихового комплекса.

Как показывают наблюдения [45], отделяемые при этом примеси располагаются по высоте подъема в парамагнитной жидкости с максимальной плотностью до 8,9 г/см³ в следующем порядке по плотности г/см³: кварц (2,7), апатит (3,2), дисфен 3,6), барит (4,5), циркон (4,7), пирит (5,0) арсеницит (5,9), галенит (7,4), медь (8,9), свинец (11,3) и золото (19,0).

Метод магнитодростатической сепарации может быть успешно использован при доводке черных шлихов, гравитационных концентратов и других зернистых продуктов крупностью — 2 мм.

По окончании доводки исходной пробы от нее отбирают (с учетом выхода) несколько средних лабораторных навесок по 1—5 г, каждую из которых растворяют в царской водке с последующим упариванием остатка для удаления окислов азота и переводением всех присутствующих металлов в хлориды. Выпавшее при этом хлористое серебро вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают. Из полученного раствора объемом 250 мл отбирают аликвотную часть, поступающую на химический или инструментальный анализ.

Химический способ анализа шлихового золота, предложенный Д. И. Рябчиковым и Г. В. Княжевой [46], осуществляется следующим образом: к 25 мл отмеренного раствора хлорного золота, полученного растворением пробы в царской водке, добавляют 25 мл воды и 20 мл насыщенного раствора щавелевоуксусного аммония. Осаждение золота происходит по реакции



(52)

Для лучшей коагуляции золота раствор нагревают в течение 15–20 мин. Золото отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой, сушат и взвешивают.

Выделенное на первом этапе анализа золото может быть также определено потенциометрическим титрованием солью Мора или гидроквином (см. с. 97).

В некоторых случаях, когда при извлечении тонкого россыпного золота применяют амальгамацию, полученную амальгаму подвергают отпарке на черновой металл, состоящий из золота, серебра, остатков ртути и небольшого количества различных примесей (черные и цветные металлы, иногда платиноиды).

Опробование черного металла производят по методу, описанному на с. 97.

Анализ небольших геологических проб россыпного золота (массой до 1,0 г) производят либо пробирным способом (в тиглях малой емкости или в шерберах в восстановительной атмосфере без добавления свинца или селена), либо современными физико-химическими методами.

Для определения пробы природного золота ЦНИГРИ предложил метод с применением атомно-абсорбционной спектроскопии [47]. По этому способу анализируемую пробу металла (минимальной массой 20–30 мг) без предварительного взвешивания растворяют в колбе емкостью 50 мл в царской водке при нагревании на плите в течение 2 ч для последующего получения золотохлористородородной кислоты по общепринятой схеме. В конце операции к оставшемуся раствору добавляют 3 мл HCl (1,9 г/см³), кипятят 2 мин и охлаждают. Содержимое колбы растворяют 3 н. HCl до перехода зеленого оттенка жидкости в безцветный.

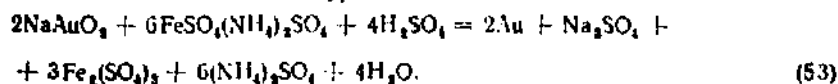
После тщательного перемешивания раствор объемом 10 мл распыляют в пламени горелки спектрофотометра и последовательно определяют золото и серебро сравнением с эталонными пробами растворов. Среднеквадратичная ошибка измерений, установленная на эталонных растворах различных концентраций золота и серебра, составляет 0,64%.

Мокрый способ анализа россыпного золота

Л. Н. Цобарь [48] рекомендует следующую методику анализа шихового золота. Навеску металла 0,1–0,5 г растворяют в отмеренном количестве царской водки (для 0,1 г достаточно 4–5 мл) в круглодонной колбе емкостью 250 мл при нагревании. Остаток кислоты упаривают, затем нейтрализуют насыщенным раствором бикарбоната натрия (или аммония), приливаемого из бюретки.

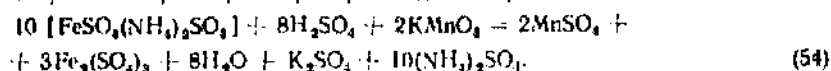
Так как самородное золото часто содержит медь, о конце нейтрализации узнают по образованию аморфного голубовато-зеленоватого осадка медных солей типа [CuCO₃·Cu(OH)₂] и резкому изменению цвета светло-желтого раствора (небольшой избыток бикарбоната не влияет на точность результатов). После этого добавляют 8–10 капель 4 н. H₂SO₄, что приводит к полному растворению осадка основного карбоната меди и осветлению раствора, принимающего зеленовато-желтый оттенок. Раствор после подкисления доводят до кипения и охлаждают.

Затем из бюретки приливают 25 мл титрованного 0,1 н. раствора соли Мора в разбавленной серной кислоте и в течение полминуты выбалтывают раствор. При этом раствор быстро осветляется и на дне колбы собирается выделившийся осадок золота. Реакция идет по уравнению



Коагуляция золота ускоряется в присутствии AgCl. Из прилитых к исследуемому раствору 25 мл соли Мора большая часть двухвалентного железа идет на восстановление трехвалентного золота, а избыточная часть сохраняется в виде раствора двухвалентного железа, титруемого впоследствии стандартным раствором KMnO₄.

Титрование пробы раствора происходит по реакции



Последняя контрольная капля раствора KMnO₄ окрашивает раствор в медно-розовый цвет.

Расхождения в содержании золота предложенным методом в сравнении с пробирным анализом, по данным автора А. Н. Цобаря, не превышают 0,1%.

Анализ золотых самородков

Золотые самородки средних и крупных размеров представляют определенную научно-популярную ценность. В связи с этим определение в них содержания золота, серебра и лигатуры в природных условиях вызывает необходимость использования более простых и общедоступных методов.

В практике природных предприятий содержание золота и серебра в самородках чаще всего рассчитывают по массе самородков и средним пробам добытого вместе с ним шихового золота на участке эксплуатируемого месторождения.

Указанный метод нельзя признать достаточно точным, поскольку самородки часто имеют в себе разнообразные включения примесей горных пород, количество которых может колебаться в широких пределах.

И. Т. Филенико с сотрудниками [49, с. 85–94] предложил оригинальную методику приближенного определения золота, серебра и лигатуры в золотых самородках без нарушения их физической целостности. В основу методики положено определение объема и плотности самородков гидростатическим способом путем взвешивания самородка в воздухе и дистиллированной воде с последующим определением золота, серебра, лигатуры и примесей горной породы расчетным путем.

Объем и плотность самородка рассчитывают по следующим формулам:

$$V_{\text{сам}} = \frac{P'_{\text{сам}} - P''_{\text{сам}}}{\gamma_{\text{воды}}}; \quad (55)$$

$$\gamma_{\text{сам}} = \frac{P'_{\text{сам}}}{V_{\text{сам}}}, \quad (56)$$

где $V_{\text{сам}}$ — объем самородка, см³;

$P'_{\text{сам}}$ — масса самородка в воздухе, г;

$P''_{\text{сам}}$ — масса самородка в воде, г;

$\gamma_{\text{воды}}$ — плотность воды при температуре взвешивания, г/см³;

$\gamma_{\text{сам}}$ — плотность самородка с точностью до 0,01 г/см³.

При расчетах условно принимают, что самородок состоит из золота, серебра и меди, образующих его металлическую часть (именуемую в дальнейшем сплавом), и горной породы, условно принимаемой за кварц.

Для определения плотности сплава применяют следующую формулу:

$$\gamma_{\text{спла}} = \frac{100}{\frac{a}{\gamma_{\text{Au}}} + \frac{b}{\gamma_{\text{Ag}}} + \frac{c}{\gamma_{\text{Cu}}}}, \quad (57)$$

где $\gamma_{\text{спла}}$ — плотность сплава самородка, г/см³;

a — содержание золота в сплаве, %;

b — содержание серебра в сплаве, %;

c — содержание меди (лигатура) в сплаве, %;

γ_{Au} , γ_{Ag} , γ_{Cu} — плотность золота, серебра и меди соответственно, г/см³.

* Перед взвешиванием самородка в воде рекомендуется промыть его спиртом или другим раствором, уменьшающим поверхностное натяжение воды, после чего просушить для удаления пузырьков воздуха и влаги, оставшихся в порах и на поверхности самородка.

Поскольку плотности самородного золота и серебра являются непостоянной величиной, то при расчетах ее принимают по табличным данным: $\gamma_{Au} = 19,3 \text{ г/см}^3$; $\gamma_{Ag} = 10,5 \text{ г/см}^3$; $\gamma_{Cu} = 8,9 \text{ г/см}^3$.

Объем каждого элемента, входящего в состав сплава самородка, определяют по следующим уравнениям:

$$V_{сам} = V_{спл} + V_{кв}; \quad (58)$$

$$P'_{сам} = V_{спл}\gamma_{спл} + V_{кв}\gamma_{кв}, \quad (59)$$

где $V_{спл}$ — объем металлической части самородка, см^3 ;
 $V_{кв}$ — объем горной породы в самородке, см^3 ;
 $\gamma_{кв}$ — плотность горной породы, условно принимаемой за кварц ($2,6 \text{ г/см}^3$).
 Из уравнения (58) следует, что

$$V_{спл} = V_{сам} - V_{кв}. \quad (60)$$

Подставляя значение $V_{спл}$ в уравнение (59), получим

$$\begin{aligned} P'_{сам} &= (V_{сам} - V_{кв})\gamma_{спл} + V_{кв}\gamma_{кв} = \\ &= V_{сам}\gamma_{спл} - V_{кв}\gamma_{спл} + V_{кв}\gamma_{кв} = V_{сам}\gamma_{спл} - V_{кв}(\gamma_{спл} - \gamma_{кв}), \text{ откуда} \\ V_{сам}\gamma_{спл} - P'_{сам} &= V_{кв}(\gamma_{спл} - \gamma_{кв}). \end{aligned}$$

Следовательно:

$$V_{кв} = \frac{V_{сам}\gamma_{спл} - P'_{сам}}{\gamma_{спл} - \gamma_{кв}}. \quad (61)$$

Определив $V_{кв}$, находим объем металлической части самородка по формуле (60).

Зная объем и плотность сплава, находим величину массы металлической части самородка:

$$P_{спл} = V_{спл}\gamma_{спл}. \quad (62)$$

Тогда массы каждого из определяемых компонентов сплава определяются по уравнениям

$$P_{Au} = \frac{P_{спл}a}{100}; \quad (63)$$

$$P_{Ag} = \frac{P_{спл}b}{100}; \quad (64)$$

$$P_{Cu} = \frac{P_{спл}c}{100}. \quad (65)$$

Сумма трех значений P_{Au} , P_{Ag} , P_{Cu} дает величину массы сплава P .

Для определения массы самородка пользуются следующим уравнением:

$$P_{сам} = P_{Au} + P_{Ag} + P_{Cu} + P_{кв}. \quad (66)$$

Если расчетная масса самородка, найденная по уравнению (66), совпадает в пределах до 0,01 г с его фактической массой, установленной взвешиванием, средние пробы золота и серебра в самородке определяются по следующим формулам:

$$\text{Проба золота} = \frac{P_{Au}}{P_{сам}} \cdot 100; \quad (67)$$

$$\text{Проба серебра} = \frac{P_{Ag}}{P_{сам}} \cdot 100. \quad (68)$$

Проверку расчетных и экспериментальных результатов определения массы и плотности самородка производят исходя из следующих соображений; если расчеты произведены правильно, масса самородка, найденная по уравнению (66),

должна совпасть с фактической массой самородка, определенной взвешиванием в воздухе.

Плотность самородка определяют по формуле

$$\gamma_{сам} = \frac{100}{\frac{a'}{\gamma_{Au}} + \frac{b'}{\gamma_{Ag}} + \frac{c'}{\gamma_{Cu}} + \frac{q}{\gamma_{кв}}}, \quad (69)$$

где a' и b' — содержание золота и серебра в самородке, % ($a' = \frac{\text{проба Au}}{10}$, $b' = \frac{\text{проба Ag}}{10}$);

c' — содержание меди в самородке, % ($c' = \frac{P_{Cu}}{P'_{сам}} \cdot 100$);

q — содержание горной породы в самородке, % ($q = \frac{P_{кв}}{P'_{сам}} \cdot 100$).

Разница в величине плотности самородка, вычисленной по формуле (69) и установленной тщательно выполненным гидростатическим замером, как правило, не превышает 0,01 г/см³.

Многочисленные проверки содержания золота и серебра в самородках пробирным путем (в результате их плавки и последующего анализа получаемых слитков и сплавов) показали, что относительное отклонение содержания золота в самородках составляло по этому методу +0,12% и серебра —6,44%.

Опробование черного золота

Черное золото, получаемое на золотоизвлекательных фабриках, драгах, гидравлических установках и промывочных приборах, применяющих ртуть для извлечения металла, отличается неоднородным составом и перед опробованием его плавят в графитовом тигле. В качестве флюсов при этом используют соду и буру и некоторое количество селитры. Флюсовую смесь составляют в пропорции, ч. (по массе): 100 буры, 50 соды и 3 селитры. При сильно загрязненном золоте в шихту добавляют еще кварц. Для лучшего окисления примесей (особенно сульфидов) во время плавки расплавленную массу периодически перемешивают стальным стержнем.

Металл отливают в предварительно подогретые чугунные изложницы, смазанные стеарином, окисью железа или графитом. По охлаждении изложницы опрокидывают и от слитков отбивают шлак (в некоторых случаях и штейн). Слиток очищают щетками или обрабатывают раствором серной кислоты. Охлажденный слиток опробуют путем высверливания отверстий в 4—5 точках: в двух-трех диагонально противоположных углах, снизу и сверху слитка на глубину 0,6—1 см. Полученную стружку плавят в графитовом тигле и отливают в небольшой слиточек, остывший металл прокатывают в тонкую пластинку (на валках) и разрезают на кусочки, от которых отбирают навески для анализа.

Этим способом чаще всего пользуются в процессе приемной плавки металлов, поступающих на очистку.

В пробирной практике при установившейся пробности извлекаемого золота состав черного металла, получаемого после отпарки амальгамы, часто рассчитывают по средним пробам, получаемым за длительный промежуток времени от аффинажного завода.

При значительном содержании тяжелых металлов в составе черного золота его иногда подвергают обработке в разбавленной HNO_3 при нагревании. Получаемую при этом золотую «крупку» тщательно отмывают от избытка HNO_3 и растворимых солей, просушивают и взвешивают, а из раствора высаживают серебро в виде AgCl .

От тщательно перемешанного золотого осадка отбирают навески для пробирного анализа (6—8 шт. по 250—500 мг каждая) и анализируют по схеме пробирного анализа золотых слитков.

Пробность золота подсчитывают при этом с учетом первоначальной массы материала, поступившего на обработку.

7. Особенности состава и опробования шлиховых концентратов

Продуктом первичного обогащения россыпей обычно являются так называемые серые шлихи, представляющие собою смесь зерен полезного ископаемого (золото, платина и др.) и минералов с высокой плотностью (в основном более 4 г/см³). В серых шлихах чаще всего встречаются магнетит, ильменит, гематит, пирит, гранат, турмалин, рутил, циркон, вольфрамит, касситерит, шеддит и некоторые другие минералы.

Выход шлихового комплекса зависит от минералогического состава россыпи и обычно колеблется от 0,1 до 5 кг на 1 м³ промываемой горной массы.

Первичные серые шлихи доводят для удаления легких минералов и получения богатых золотосодержащих (черных) шлихов. Одна из наиболее распространенных схем такой доводки приведена на рис. 48.

Черные шлихи, получаемые в результате доводочных операций, содержат благородные металлы как в свободном виде, так и в виде сростков с отдельными минералами пробы. Для извлечения благородных металлов шлихи амальгамируют с предварительным допэмальчиванием.

Для определения содержания золота в хвостах доводочных приборов (бургары, ашгерды, концентрационные столы и т. д.) рекомендуется пользоваться схемой, показанной на рис. 49.

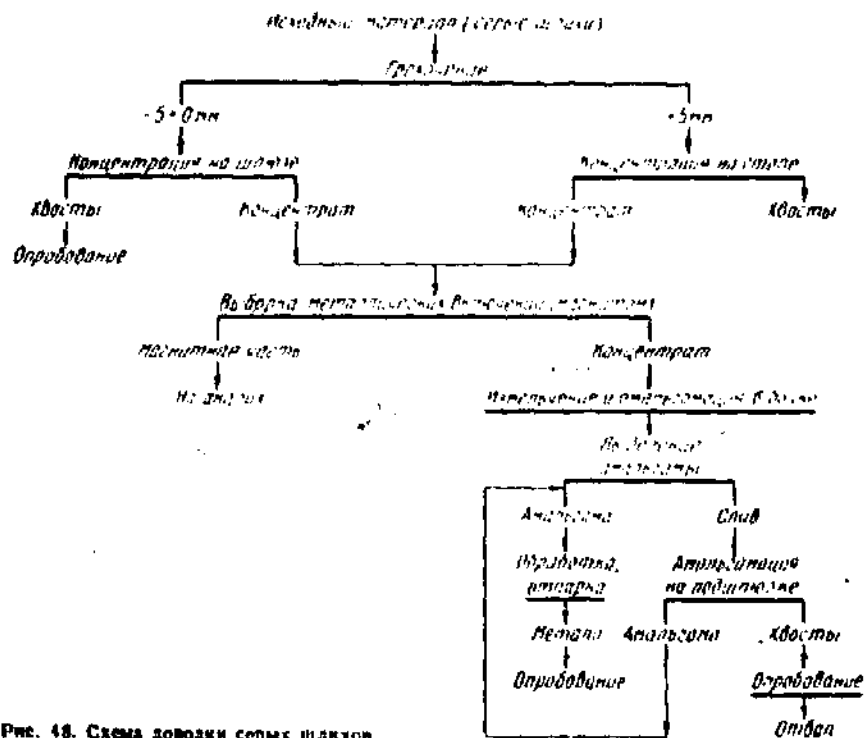


Рис. 48. Схема доводки серых шлихов

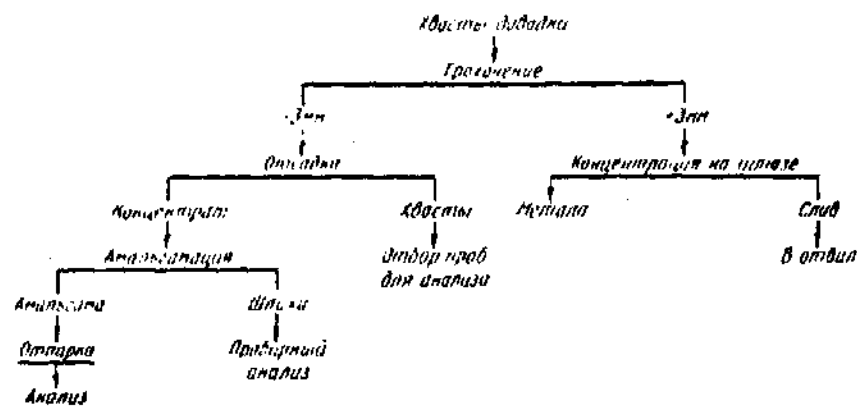


Рис. 49. Схема определения содержания золота в хвостах доводочных приборов

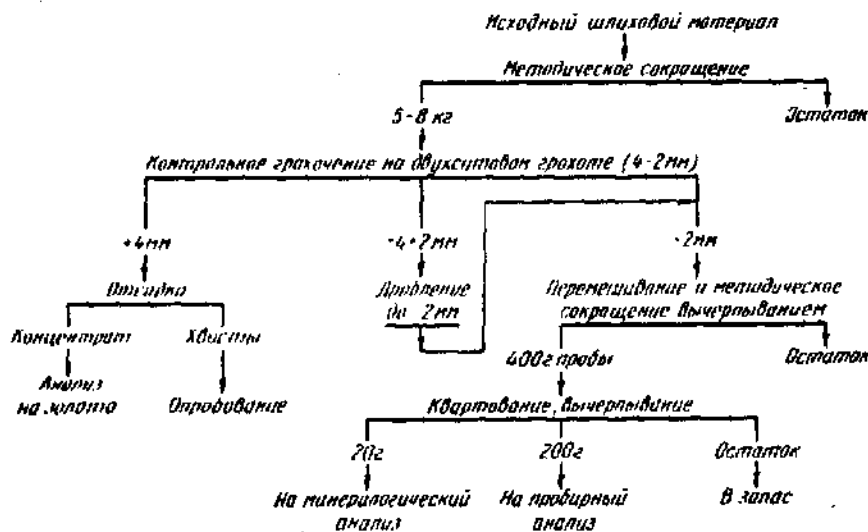


Рис. 50. Лабораторная схема сокращения шлихов

Шлихи, поступающие в лабораторию для анализа на золото и серебро, в количестве от 30 до 100 кг от каждой партии подвергают тщательному перемешиванию и сокращению методом сбрасывания на конус и квартованием по схеме, приведенной на рис. 50.

Для определения содержания золота в шлиховых концентратах (навеска 30—50 г) Иргридмет рекомендует пользоваться шихтой следующего состава, г:

	Черные шлихи	Серые шлихи
Глет	75—90	60—65
Бура	25—30	18—22
Сода	65—70	60—65
Стекло	12—15	6—8
Селитра	3—4	—
Уголь	—	2—3

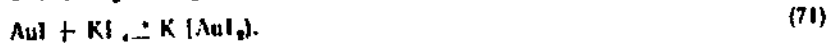
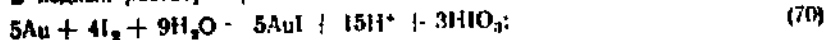
При содержании в шлихах свободного золота анализ последних следует производить с предварительной амальгамацией исходного материала или с использованием гравитационных и других методов обогащения.

Нодная проба на золото. При определении золота в шлихах, кварцевых и окисленных рудах в полевых условиях иногда пользуются так называемой «нодной пробой» на золото [50].

Сущность метода состоит в следующем. Пробу массой от 10 до 50 г обрабатывают в фарфоровой чашке или ступке раствором иода в иодистом калии (2 ч. 1₂ + 4 ч. KI в 100 мл воды) до исчезновения коричневой окраски. Пробу с раствором оставляют на ночь либо растривают в ступке через каждые 5—10 мин в течение 1 ч. Если раствор обесцвечивается, то добавляют еще некоторое количество растворителя. Раствор фильтруют. Осадок промывают до исчезновения окраски иода в промывной воде.

Если прибавлено слишком много иода и раствор окрашен в интенсивно бурый цвет, к нему прибавляют немного NaOH до появления бледно-желтой окраски раствора.

В иодный раствор переходит все золото по реакции



Для извлечения золота из раствора к нему прибавляют металлическую ртуть из расчета 10 г на каждые 100 мл раствора. Пробу перемешивают со ртутью в течение одного часа (вручную или механическим способом).

При взбалтывании раствор обесцвечивается, а ртуть разбивается на мелкие капли, иногда покрывающиеся налетом HgI₂.

Для лучшей коалесценции ртути рекомендуется добавить к раствору несколько капель HNO₃. Промытую амальгаму растворяют в разбавленной HNO₃ (1 : 2) при осторожном нагревании. Раствор азотной кислотой ртути отмывают от золота многократной декантацией. Остаток золота сушат, прокалывают в фарфоровом тигле и взвешивают.

В некоторых случаях оставшуюся корточку золота растворяют в царской водке, остаток выпаривают на водяной бане и конечное определение его производят «капельной» пробой (визуально) с помощью фильтровальной бумаги, предварительно обработанной раствором азотной кислотой закиси ртути (метод бумажной хроматографии).

Получаемое при этом темное пятно восстановленного золота сравнивается по интенсивности окраски со стандартной шкалой, специально приготовленной для этой цели.

Сульфидные руды при анализе этим способом предварительно разлагают азотной кислотой при осторожном и слабом нагревании. Остаток фильтруют и промывают несколько раз горячей водой. Осадок обрабатывают по предыдущей схеме. Чувствительность определения золота (при навесках 10—50 г) составляет 0,005 г.

Точность методики определения золота оценивают для кварцевых и окисленных руд в пределах 5—10%, а для сульфидных с предварительной обработкой азотной кислотой 30—50%.

Для доводки небольших проб шлихов и концентратов самородного золота, содержащих в качестве примесей тяжелые минералы шлихового комплекса, весьма часто пользуются ручными магнитами, электромагнитами и различными типами аппаратов.

В порядке последовательности обогащенные материалы этого типа вначале делятся на две фракции: магнитную и слабомангнитную, включающую металлическое железо, магнетит, пирротин, сидерит, гематит и ильменит, и немагнитную, состоящую из благородных металлов, сульфидов железа, мышьяка, меди, свинца, а также минералов пустой породы (кварц, апатит, циркон, дисфен, барит).

Хорошие результаты по отделению примесей из немагнитной фракции можно получить с помощью магнитодростатического сепаратора МГС-1, разработанного специальным конструкторским бюро Министерства геологии СССР по техническим условиям ЦНИГРИ.

В конструкции предложенного сепаратора для разделения немагнитных минералов предусмотрено использование парамагнитной жидкости (водный раствор хлористого марганца), плотность которой изменяется от величины напряженности магнитного поля с максимальным значением 8,9 г/см³.
Ниже приводится техническая характеристика этого сепаратора:

Регулируемая напряженность магнитного поля в воздушном зазоре между полюсными наконечниками, Э	0—20 000
Регулируемый ток нагрузки, А	0—5,5
Максимально потребляемая мощность, кВт	1,3
Питание	Переменный ток 220 В, 50 Гц
Крупность разделяемого материала, мм	0,1—2
Наибольшая масса загружаемой дозы, г	40
Производительность, 1/ч	50
Число сменных камер	6
Число сменных магнитных наконечников	5
Зазор между полюсными наконечниками, мм	9; 12; 16; 20
Размеры сепаратора, мм:	
длина	1000
ширина	560
высота	1200
Масса сепаратора, кг	900

Глава V. ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ЛАБОРАТОРНЫХ ПРОБ

1. Техническая документация проб

Опробование руд и продуктов их переработки на содержание промышленно-ценных компонентов имеет важное значение для организации нормальной работы горнорудных и металлургических предприятий.

Каждая проба, взятая для контроля производственного процесса, представляет собой технический документ определенной важности и подлежит обязательной регистрации в журнале опробования предприятия (цеха, участка) в строгом соответствии с действующей на предприятии инструкцией о порядке отбора и документации проб. Перечень проб, направляемых заказчиком на анализ, вносятся в сопроводительную ведомость, составляемую в двух экземплярах, из которых один передается в лабораторию, а другой, с подписью ответственного приемщика лаборатории, возвращается заказчику. Сопроводительные ведомости хранятся в лаборатории в течение года, по истечении указанного срока они уничтожаются.

Остатки (дубликаты) проб, принятых лабораторией, подлежат обязательному хранению.

Общие правила о порядке и сроках хранения дубликатов проб устанавливаются главным инженером предприятия. В них должно предусматриваться:

- 1) соблюдение строгой документации дубликатов;
- 2) хранение дубликатов проб в сухих специальных помещениях;
- 3) упаковку, исключающую возможность «заражения» и потери проб;
- 4) особые условия хранения богатых по содержанию благородных металлов проб (растворы, металлическая стружка, слитки, шламы, соли и т. д.);
- 5) условия, сроки хранения и порядок ликвидации дубликатов.

Лаборатории, выполняющие контрольные или арбитражные анализы, должны сохранять дубликаты проб заказчика не менее двух лет. По истечении указанного срока эти лаборатории с разрешения заказчика ликвидируют соответствующие дубликаты.

Предприятия (организации), направляющие пробы из внешней лабораторный контроль, а также для проведения технологических исследований, оставляют у себя в качестве дубликата представительную пробу по каждому отправляемому виду материала в объеме, достаточном для проведения последующего контрольного анализа или технологического испытания.

Дубликаты исследовательских и технологических проб, как правило, должны сохраняться до утверждения отчета по соответствующей научно-исследовательской работе.

Порядок прохождения проб внутри лаборатории и выдачи анализов по ним утверждает главный инженер предприятия.

Технологические пробы, направляемые на исследования, оформляются соответствующими паспортами, предусматривающими:

- 1) назначение проб;
- 2) название месторождения (или участка, блока, выработки) с указанием разновидности руд или продуктов их переработки;
- 3) краткое изложение методики отбора пробы и схему ее сокращения.

В необходимых случаях предусматривается также представление картографических материалов, характеризующих горно-геологическую структуру месторождений.

2. Определение влажности проб руд и продуктов, поступающих в лабораторию [51—53]

Рудное сырье и продукты его переработки анализируют на нужные компоненты по так называемой воздушно-сухой массе. Этим же критерием обычно пользуются и при составлении балансов сырья и распределения металлов в продуктах обогащения и металлургического передела. Поэтому при взвешивании сырья или продуктов обогащения так же, как и при последующей подготовке проб для анализа, отбираются необходимые представительные пробы для определения влажности.

Влага, содержащаяся в различных продуктах (рудах, концентратах, эфелях, хвостах обогащения, кеках, металлических шламах, понообменных смолах и т. д.), по своему характеру подразделяется на конституционную, кристаллизационную и адсорбированную (гигроскопическую). В обычной практике при определении воздушно-сухой массы пробы чаще всего учитывают последнюю разновидность влаги, определяемую при нагревании вещества до 105—110° С.

Правильное определение исходной влаги имеет особое значение для богатых материалов, так как позволяет избежать многих ошибок при учете продуктов по массе и создать необходимые предпосылки для более точного и надежного определения анализируемых компонентов и составления по ним металлургических балансов.

Пробы на влагу от фабричных руд, поступающих в обработку, чаще всего отбирают либо с ленточного транспортера по всей его ширине перед поступлением в расходные бункеры одновременно со взвешиванием, либо из вагонеток, либо из автомашин, поступающих на разгрузку.

Отбор проб для определения товарной влаги в рудах цветных металлов осуществляют согласно типовой схеме, предусмотренной ГОСТ 14180—69, из материала крупностью — 12 (10) мм из навесок массой 2 кг.

Пробу на влагу от концентратов, шламов и других мелких материалов отбирают в момент погрузки этих продуктов в соответствующие емкости или на склад; интервалы между взятием частных проб для сменного контроля обычно принимают в пределах 15—20 мин. Количество вещества, отбираемого в пробу, зависит от характера материала и степени однородности распределения влаги. Для мелких материалов величину навески для определения влаги берут в пределах 100—1000 г (для однородных и сыпучих материалов навески могут быть меньше).

При установлении влажности проб, как правило, берут не менее двух параллельных определений. Допускаемое расхождение при этом не должно превышать 5% (отн.) от наименьшего результата.

Порядок определения влаги в минеральном сырье и в различных технологических продуктах и применяемая при этом аппаратура подробно описаны в работах [33, с. 51—53].

Содержание влаги в понообменных смолах устанавливают в соответствии с ГОСТ 10898. 1—74 путем сушки навесок 3—4 г до постоянной массы при температуре 100—105° С для термостойких иолитов и при 80 ± 2° С для нетермостойких.

Для определения влаги в цинковых осадках и медеэлектролитных шламах рекомендуется брать навески от 5 до 10 г и доводить их до постоянной массы при температуре 105—110° С.

Пробы руд, концентратов и других продуктов обогащения в обычной лабораторной практике поступают на анализ после предварительной сушки при той же температуре.

3. Дробление и измельчение проб

Процесс подготовки проб для пробирного анализа включает следующие операции: дробление, измельчение, просеивание, перемешивание и сокращение. Механическое дробление проб крупностью от 50 до 12—18 мм осуществляют в лабораторных щековых дробилках, одна из моделей которых приведена на рис. 51. Техническая характеристика лабораторных щековых дробилок следующая:

	ДЦ-100×60	ДЦ-150×80
Размеры загрузочного отверстия, мм	100×60	150×80
Производительность (по кварцу), кг/ч, при ширине щели, мм:		
3	190	380
6	230	500
10	400	660
20	—	1000
Наибольший размер кусков в питании, мм	60	80
Установочная мощность электродвигателя, кВт	1,0	1,7
Скорость вращения, об/мин	1410	1420
Масса дробилки, кг	65	154
Размеры, мм	346×380×394	460×450×451

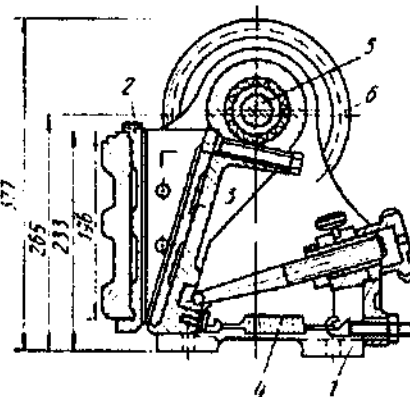


Рис. 51. Щековая дробилка ДЦ-100×60: 1 — станция; 2 — неподвижная щека; 3 — подвижная щека; 4 — пружины; 5 — шатун; 6 — маховик

Для более мелкого дробления проб (1,0—2,0 мм) применяют валковые дробилки (рис. 52). Ниже



Рис. 52. Лабораторная валковая дробилка типа 59ВДР

приведена техническая характеристика лабораторных валковых дробилок двух моделей:

	ДВ 200×125	ЭВДр
Размеры валков, мм:		
диаметр	200	200
ширина	125	75
Максимальная крупность поступающих кусков, мм	10	10
Крупность кусков помола, мм	0—10	—
Скорость вращения, об/мин	970	—
Мощность электродвигателя *, кВт	1,5	1,0
Масса дробилки, кг	410	150
Размеры (длина, ширина, высота), мм	890×700×465	—

* Тип электродвигателя А 02-52-6

Для тонкого измельчения проб используют различного рода истиратели, шаровые и стержневые мельницы. Дисковые истиратели (рис. 53) выпускают двух типоразмеров: ИДА-175 и ИДА-250 (истиратель дисковый агрегатированный).



Рис. 54. Вибрационный стаканчиковый истиратель:

1 — корпус; 2 — резиновая подвеска; 3 — vibrator; 4 — гнездо для стакана; 5 — стакан; 6 — крышка; 7 — рама; 8 — скоба с зажимным винтом; 9 — привод; 10 — кронштейн

Рис. 53. Дисковый истиратель

Техническая характеристика истирателей следующая.

	ИДА-175	ИДА-250
Диаметр рабочих дисков, мм	175	250
Крупность питания, мм	—3	—3
Максимальная тонина измельчения, мм	0,074	0,074
Производительность, кг/ч	40	60
Скорость вращения диска, об/мин	1420	1420
Мощность электродвигателя, кВт	1,7	2,8
Размеры агрегата (длина, ширина, высота), мм	809×318×372	917×390×425
Масса агрегата, кг	89	124

Измельчение пробы можно проводить в лабораторной шаровой мельнице с возвратной осью модели 40 МЛ.

Основные технические данные этой мельницы приведены ниже:

Размеры барабана, мм:		
диаметр		240
длина		200

Масса одновременной загрузки, кг	8
Скорость вращения мельницы, об/мин	55
Установочная мощность, кВт	0,6
Шаровая загрузка:	
диаметр шаров, мм	15—25
масса шаров, кг	9
Масса мельницы, кг	153

Для сухого измельчения небольших проб в лабораториях используют вибрационный стаканчиковый истиратель конструкции Механобра модели 756-ДР (рис. 54).

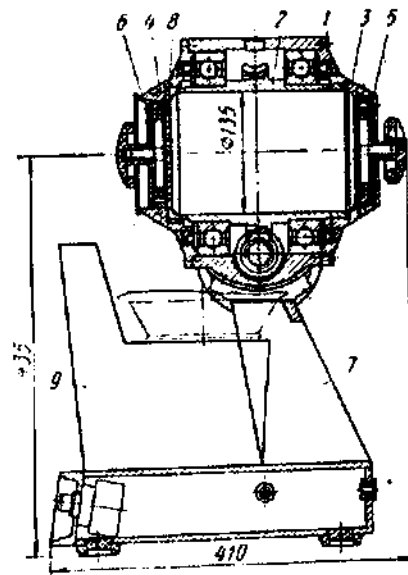


Рис. 55. Лабораторная мельница конструкции СКВ ЦМ (Гинцветмет):

1 — корпус мельницы; 2 — барабан мельницы; 3, 4 — люки; 5, 6 — распорные крышки; 7 — стойка; 8 — разгрузочная решетка; 9 — приемник

Ниже приведена техническая характеристика истирателя 756-ДР:

Количество стаканов, шт.	4
Объем стакана, мл	360
Предельная загрузка одного стакана, г	50
Скорость вращения, об/мин	1400
Установочная мощность электродвигателя, кВт	0,6
Масса установки, кг	190
Предельная крупность исходного материала, мм	2—3
Продолжительность истирания (по кварцу) в пределах крупности 0,15—0,05 мм, мин	1—4

Вибрационный измельчитель модели 75Г-ДРМ имеет смонтированное реле времени, которое обеспечивает автоматическое отключение прибора по истечении заданной продолжительности измельчения.

СКВ ЦМ при Гинцветмете разработало компактную конструкцию настольного варианта лабораторной мельницы (рис. 55). Техническая характеристика мельницы следующая:

Полный объем барабана, л	3
Масса дробящей среды, кг	6
Масса измельчаемого материала, кг	До 1,5
Скорость вращения барабана, об/мин	90
Коэффициент заполнения барабана дробящей средой	0,4
Усилие при повороте барабана в вертикальное положение, кг	2
Мощность электродвигателя АВО72-4, кВт	0,4
Скорость вращения, об/мин	1400
Масса установки, кг	50
Габаритные размеры установки, мм	410×530×660

Для тонкого измельчения проб часто применяют лабораторные шаровые (металлические или фарфоровые) мельницы с фрикционными валками (рис. 56 и 57) [54].

На рис. 58 показана лабораторная цилиндрическая мельница с валками из монолитной резины на стальных осях, используемая в ЦНИГРИ Мингео

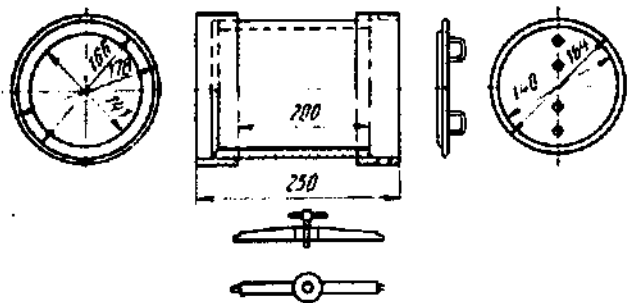


Рис. 56. Лабораторная мельница

СССР [44]. В качестве дробящей среды используют стальные шары диаметром 15—20 мм или стержни диаметром 10—20 мм. Предельная нагрузка мельницы 1 кг руды. Валки рассчитаны на две мельницы и имеют три скорости вращения. Измельчение можно производить как мокрым, так и сухим способом.

Для истирания лабораторных проб горных пород, руд, минералов с целью подготовки их для химического и других видов анализов, требующих тонкого (до 0,074 мм) измельчения, в лабораторных и полевых условиях рекомендуется использовать лабораторный дисковый истиратель ЛДН-209 опытно-экспериментального предприятия ВНИМСа Министерства геологии СССР (рис. 59).

Этот истиратель с диаметром дисков 56 мм предназначен для тонкого измельчения лабораторных проб массой от нескольких грамм до 200—300 г при исходной крупности материала — 2 мм.

Техническая характеристика истирателя ЛДН-209 следующая:

Диаметр дисков, мм	56
Твердость дисков по Роквеллу	До 90—92
Скорость вращения рабочего диска, об/мин	До 2800
Емкость приемника, г	До 300
Ход подачи прижимного диска, мм	До 5
Мощность электродвигателя, Вт	200
Рабочее напряжение, В	127
Масса прибора, кг	10

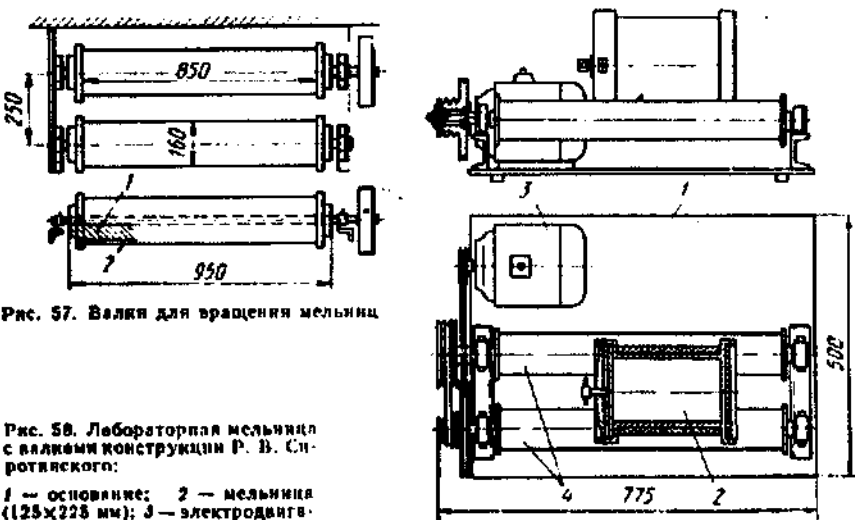


Рис. 57. Валки для вращения мельниц

Рис. 58. Лабораторная мельница с валками конструкции Р. В. Спиротляского:

1 — основание; 2 — мельница (125×225 мм); 3 — электродвигатель; 4 — валки

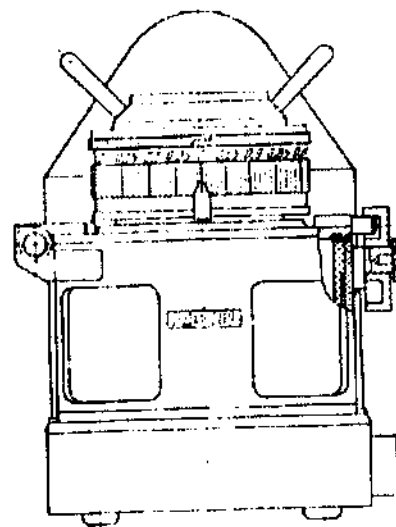


Рис. 59. Лабораторный дисковый истиратель ЛДН-209



Рис. 60. Лабораторная шаровая мельница типа КМ-1 (ГДР)

Для измельчения проб массой от 1 до 10 г можно использовать лабораторную шаровую мельницу типа КМ1 производства ГДР (рис. 60). Измельчение в этой мельнице осу-

ществляется шаром, свободно перемещающимся в размоляющем сосуде. Продолжительность измельчения зависит от твердости и количества измельчаемого материала. Встроенное часовое реле обеспечивает автоматическое отключение прибора по истечении установленного времени измельчения. Прозрачный котлак из пластика над размоляющим сосудом дает возможность вести наблюдение за процессом.

Техническая характеристика мельницы КМ-1 следующая:

Размеры, мм:	
высота	330
ширина	250
длина	350
Масса, кг	40
Мощность электродвигателя, кВт	0,1
Заполняемый объем, см ³	До 15
Размер поступающих кусков, мм	3

Для истирания лабораторных проб используют механические ступки различной конструкции. Механическая ступка типа СМБМ изготавливается из технического хальцедона. В комплект установки входят пестики и чаша двух размеров. Габаритные размеры ступки 300×235×410 мм. Техническая характеристика ступки СМБМ для радиусов рабочей полости чаши следующая:

	40 мм	50 мм
Величина навески для истирания, г	1—3	5—15
Крупность исходного зерна, мм	0,8	1,2
Производительность ступки, кг/ч	0,050—0,060	0,10—0,15

Механические ступки исключают потери истираемого материала, облегчают работу обслуживающего персонала и улучшают санитарно-технические условия. Ситовой анализ. Для просеивания тонкого материала в конечных стадиях измельчения (от 2 мм и тоньше) пользуются стандартными лабораторными ситами. Просеивание производят как ручным способом, так и с помощью механических встряхивателей. Для механического рассевания применяют следующие

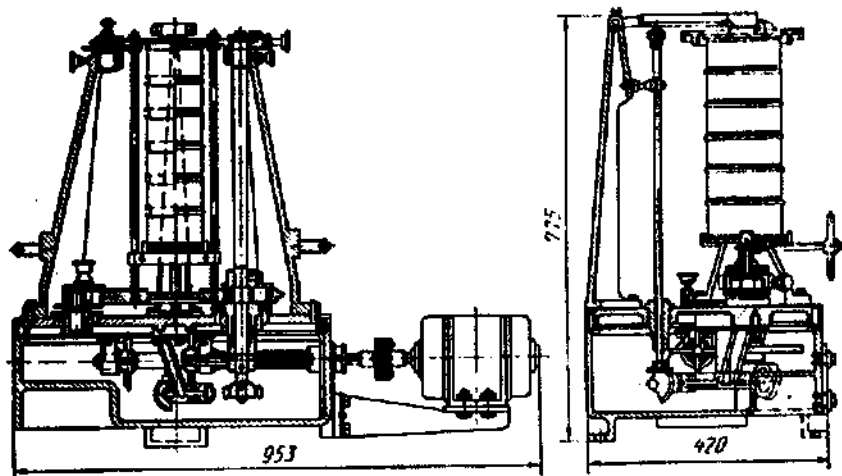


Рис. 61. Лабораторный ситовой анализатор модели 71^б ГР

приборы: ситовой лабораторный анализатор модели 71^б ГР (рис. 61) и лабораторный рассеиватель типа УМЗ-1. Основные технические данные этих приборов приведены ниже:

	71 ^б ГР	УМЗ-1
Диаметр сита, мм	200	200
Количество установленных сит, шт	6	11
Нормальная масса пробы, г	100	50—200
Скорость вращения шала, об/мин	280	300
Число ударов колотушки, удар/мин	140	180
Установочная мощность электродвигателя, кВт	0,27	0,5
Масса установки с электродвигателем, кг	127	180

Рассеиватели типа УМЗ-1 выпускаются с комплектом стандартных сит (11 штук), крышкой и поддоном (по ГОСТ 3584—53).

Величину зерен руды при измельчении определяют просеиванием навески через сито или несколько сит с определенными размерами отверстий. Выход каждого класса дается в единицах по массе (кг, г) и в процентах. Результаты ситового анализа оформляют соответствующей таблицей.

Ситовые анализы выполняют сухим или комбинированным (мокро-сухим) способом.

Сухой анализ осуществляют следующим образом: навеску измельченной руды просеивают последовательно через ряд сит начиная с более крупного сита, после чего взвешивают материал, остающийся на каждом сите и прошедший через последнее сито. Массу продукта, остающегося на сите, обозначают соответствующим номером сита со знаком плюс, а просев — номером сита со знаком минус.

При комбинированном способе навеску материала (100—200 г) взмучивают в стеклянном цилиндре с избытком воды и мутный декантат сливают через сито с отверстиями 0,074 мм, установленное над сосудом. Взмучивание и декантацию повторяют до тех пор, пока декантат не станет прозрачным. Выделенные классы (песок и ил) сушат, взвешивают. Песок затем подвергают сухому рассеиванию на ситах, включая сито с отверстием 0,074 мм. Характеристика наиболее распространенных наборов лабораторных сит приведена в работах [33, 44].

* Раздел второй

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Глава VI. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Золото и серебро

Золото, серебро, платина, палладий, родий, рутений, иридий, осмий относятся к группе благородных металлов благодаря своей химической инертности, которая особенно проявляется при образовании кислородных соединений. Химическая инертность благородных металлов неодинакова: наиболее высокая у золота и менее высокая у металлов платиновой группы.

Золото. Элемент первой группы периодической системы Д. И. Менделеева; атомный его номер 79, атомная масса золота 196,967. Температура плавления золота 1063,4° С. Температура кипения 2947° С. Кристаллическая структура — куб с центрированными гранями, параметр 4,070 Å. Для золота известны изотопы с массовыми числами 183—201, однако стабилен только изотоп ¹⁹⁷Au [55].

В природе золото встречается главным образом в самородном виде, часто в сплавах с другими металлами, среди которых основное место занимают серебро, медь, железо, реже висмут и металлы платиновой группы. Месторождения золота подразделяются на два вида:

- коренные (рудные), где золото находится либо в свободном металлическом, либо в связанном виде, часто в тонкодисперсном состоянии в твердых кристаллических породах или жильных минералах. Весьма распространенными золотосодержащими минералами в рудных месторождениях являются сульфиды;
- россыпные месторождения — продукт разрушения коренных месторождений, в которых золото чаще всего находится в свободном виде среди обломочных рыхлых отложений.

Из химических соединений золота в природе известны только его соединения с теллурием, называемые теллуридами. Химическое соединение золота с теллурием содержит 44% Au и 56% Te. В природе близкий к нему минерал калаверит AuTe₂ содержит около 39% Au и 3% Ag. Все прочие теллуриды представляют собой изоморфные смеси теллуридов золота и серебра. Химически чистое золото — тяжелый блестящий металл желтого цвета; находясь в тонкодисперсном виде, оно имеет цвет — от пурпурового до сине-серого и даже черного. Чистое золото — мягкий, ковкий, весьма тягучий металл с высокой плотностью, равной 19,3 г/см³. Плотность самородного золота несколько ниже, чем химически чистого, и колеблется в пределах 18—18,5 г/см³.

Примеси, входящие в состав самородного золота, изменяют его окраску. При содержании в золоте до 25% Ag оно имеет зеленовато-серебристый оттенок. С увеличением количества серебра цвет золота бледнее, а при 60% Ag желтая окраска совершенно исчезает. Медь придает золоту красноватый оттенок.

Плавление золота с другими металлами придает ему большую твердость, а в некоторых случаях и хрупкость (сплав с мышьяком, кадмием, висмутом, платиной, теллурием и особенно со свинцом). Примеси серебра (до 33%) и меди (до 12%) делают золото более твердым. Все металлы, образующие сплавы с золотом, понижают температуру плавления золота заметно улетучивается. Летучесть золота зависит от температуры, состава окружающей атмосферы, а также от содержания других примесей, понижающих поверхностное натяжение расплавленных металлов (теллур, селен, мышьяк, сурьма, ртуть, цинк и др.).

Золото проявляет степень окисляемости +1; +2; +3 [55]. Наиболее устойчивы и характерны соединения, в которых золото проявляет степень окисления +3.

С кислородом золото не соединяется даже при высокой температуре. На него не действуют разбавленные и концентрированные кислоты: соляная, азотная, серная, плавиковая и органические кислоты, а также расплавленные щелочи. Золото растворяется в смеси (3 : 1) соляной и азотной кислот, в растворах цианидов щелочных металлов и в слабых растворах тиоцианатов. Растворителями золота являются также гидросульфиты и полисульфаты щелочей. При растворении золота в смеси соляной и азотной кислот образуется HAuCl_4 .

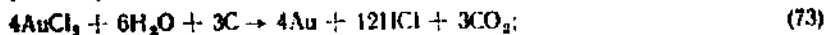
Из других элементов золото непосредственно соединяется только с хлором, бромом, иодом. При соединении золота с хлором в присутствии воды образуется хлорное золото AuCl_2 . Эта соль легко распадается при температуре выше 180°C на хлор и хлористое золото, а выше 220°C — на хлор и металлическое золото. Хлорное золото на свету постепенно разлагается. Способность золота растворяться в присутствии кислорода в растворах цианистого калия или натрия с образованием комплексной соли KAu(CN)_2 или NaAu(CN)_2 используется для извлечения золота из руд методом цианирования.

Золото в ряду напряжений относится к числу наиболее электроположительных металлов. Стандартный потенциал аниона Au(I) равен $1,85 \pm 0,05\text{ В}$. Относительно потенциалов Au(III) в водных растворах имеются разноречивые данные. Величину стандартного потенциала Au(III) , равную $-1,50\text{ В}$, некоторые исследователи считают неверной, так как она вычислена в предположении существования аниона Au(III) , что весьма сомнительно [55].

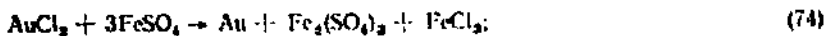
Известны реакции осаждения золота из его солянокислых растворов сернистым газом:



углеродом (углем):



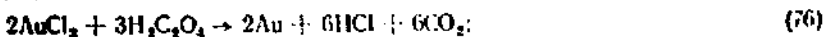
сернистой солью закисного железа:



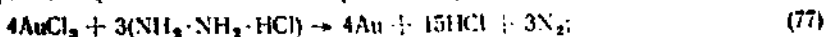
хлористым оловом (касснев пурпур):



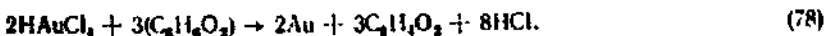
шевелевой кислотой:



гидразинном (солянокислым или сернистым):



гидрохиноном



Перекись водорода восстанавливает золото (III) до металла в щелочных и кислых растворах.

Золото может быть осаждено из растворов и другими реактивами (меркаптобензотриазолом, муравьиной кислотой и др.), а также с помощью электролиза. Восстанавливается золото металлами Zn , Al , Mg , Fe , Ni , Te , Se и амальгамами цинка, свинца и висмута. Эти восстановители используют при определении и концентрировании золота [55].

Серебро принадлежит к элементам первой группы периодической системы Д. И. Менделеева. В природе серебро встречается как в самородном состоянии, так и в виде соединений.

Чаще всего оно присутствует в рудах в виде минералов, представляющих собой химические соединения. Основные минералы серебра — аргентит (Ag_2S), кераргирит (AgCl), пираргирит ($\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$), прустит (Ag_3AsS_3), полибазит $[\text{S}(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Sb}_2\text{S}_3]$, стерафит ($\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_3$) и др. [57].

Серебро содержится в золотых, медных, свинцовых, цинковых и полиметаллических рудах.

Атомный номер серебра 47; атомная масса 107,868 [56]. Плотность серебра при 20°C составляет $10,50\text{ г/см}^3$, температура плавления $960,5^\circ\text{C}$, температура кипения 2212°C , температура начала улетучивания 850°C .

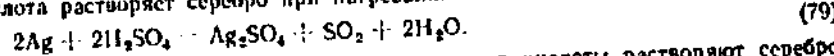
Серебро имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром $4,0772\text{ \AA}$ (при 20°C). Для серебра известны изотопы с массовыми числами 102—117 [56], но стабильны два изотопа: ^{107}Ag и ^{109}Ag [57].

Химически чистое серебро — блестящий металл белого цвета. Оно тверже золота, но мягче меди. Из всех металлов серебро имеет наивысшие отражательную способность, электропроводность и теплопроводность.

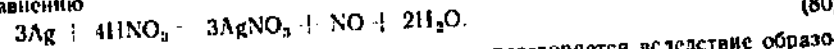
Степень окисления серебра в его соединениях составляет преимущественно $+1$. Двухвалентное серебро более устойчиво в комплексных соединениях [56]. Известны соединения, в которых серебро трехвалентно. На воздухе серебро слабо окисляется. Однако при повышенных температуре и давлении образуется Ag_2O . В расплавленном состоянии серебро поглощает до 22 объемов кислорода, который при застывании серебра интенсивно выделяется, вызывая разбрызгивание расплавленного металла и образуя паросты и вздутия в затвердевшем металле.

Серебро сравнительно легко соединяется с серой, образуя Ag_2S . При длительном пребывании на воздухе серебро постепенно темнеет, покрываясь тонкой пленкой Ag_2S под действием сероводорода, содержащегося в воздухе в ничтожных количествах. Хлор, бром, иод медленно реагируют с серебром даже при комнатной температуре.

Растворы щелочей не действуют на металлическое серебро. Серебро не растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Концентрированная серная кислота растворяет серебро при нагревании:



Концентрированная и разбавленная азотная кислоты растворяют серебро с образованием нитрата серебра. Реакция с разбавленной кислотой протекает по уравнению



В соляной кислоте серебро практически не растворяется вследствие образования на нем пленки труднорастворимого хлористого серебра, прекращающей доступ кислоты к внутренним частицам и дальнейшее растворение. Образование хлорида серебра — характерная качественная реакция на серебро.

Галогенные соединения серебра мало растворимы. Растворимость AgCl в растворах соляной кислоты или хлоридов щелочных металлов меньше, чем в воде, однако в концентрированных растворах при возрастании концентраций хлорид-ионов увеличивается растворимость хлористого серебра вследствие образования комплексных анионов AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и AgCl_4^{3-} [56]. Многие нерастворимые соли серебра в воде растворяются в водных растворах аммиака, образуя комплексный катион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Характерной особенностью солей серебра является их способность разлагаться на свету.

Летучесть серебра наблюдается в любой газовой атмосфере. Но в восстановительной атмосфере она меньше, чем в окислительной*. Летучесть серебра объясняется присутствием в расплавленном металле восстановленной окиси серебра, которая понижает поверхностное натяжение расплава. Особенно велики потери серебра в атмосфере хлора и в присутствии других легколетучих металлов.

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

Серебро хорошо соединяется с ртутью, образуя серебряную амальгаму.

2. Платина и металлы платиновой группы [28, 58, 59]

Платина, палладий, иридий, родий, осмий, рутений находятся в VIII группе периодической системы Д. И. Менделеева. Все металлы платиновой группы относятся к малораспространенным в природе элементам. Они не образуют в земной

* Лодыжников В. В., Пугачева К. Д. Рациональное использование сербросодержащих руд. М., «Недра», 1973. 220 с. с ил.

Таблица 20. Физические свойства благородных металлов

Металл	Атомный номер	Атомная масса	Плотность при 20° С, г/см ³	Температура, °С		Кристаллическая структура
				плавления	кипения	
Au	79	196,967	19,3	1063,4	2947	Куб с центрированными гранями
Ag	47	107,868	10,50	960,5	2212	Гранецентрированная кубическая
Ru	44	101,7	12,45	2310	4900	Гексагональная плотноупакованная
Rh	45	102,91	12,41	1960	4500	Кубическая гранецентрированная
Pd	46	106,7	12,02	1552	3980	То же
Os	76	190,2	22,48	3050	5500	Гексагональная плотноупакованная
Ir	77	193,1	22,65	2443	5300	Кубическая гранецентрированная
Pt	78	195,23	21,45	1769	4590	То же

коре сколько-нибудь значительных скоплений. Их находят в месторождениях, генетически связанных с ультраосновными породами и с основными породами, содержащими сульфиды меди, никеля и железа. В природе металлы платиновой группы обычно сопутствуют друг другу. Они встречаются как в виде самостоятельных минералов, так и в виде сульфидов, теллуридов, арсенидов.

По своим физическим и химическим свойствам металлы платиновой группы во многом сходны между собой. Их характерными общими свойствами являются: высокая температура плавления, сходство в цвете и высокая плотность. По плотности металлы платиновой группы разделяются на легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий, платина).

По внешнему виду металлы платиновой группы характеризуются светло-серым цветом разных оттенков с металлическим блеском.

Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке. Кристаллические решетки осмия и рутения — гексагональные с плотнейшей упаковкой.

Наиболее тугоплавкими металлами являются осмий и рутений. Самый легкоплавкий — палладий. Температура кипения платиновых металлов очень высокая.

Все металлы этой группы, за исключением палладия, трудно поддаются действию кислот, щелочей и других реагентов. Палладий — единственный металл, растворяющийся в горячей азотной кислоте. Платина и палладий хорошо растворяются в смеси соляной и азотной кислот, в то же время смесь слабо действует на рутений и в малой степени на родий и иридий.

Несмотря на большую устойчивость платиновых металлов по отношению к химическому воздействию различных реагентов в определенных условиях, они способны растворяться в кислотах, щелочах, взаимодействовать со щелочами, кислородом, водородом.

В практике анализа часто металлы платиновой группы сплавляют с более легкоплавкими металлами — свинцом, оловом, висмутом и др. Но чаще сплавление производят с цинком. После сплавления они могут быть растворены в кислотах, в которых в обычных условиях не растворялись.

Металлы платиновой группы, сплавленные с медью, могут быть растворены в смеси соляной и азотной кислот.

Параметр кристаллической решетки при 20° С, Å	Твердость		Удельная теплотоплавления, ккал/(г·°С)	Теплопроводность от 0 до 100° С, ккал/(см·°С)	Удельное электросопротивление при 20° С, Ом·см	Цвет
	по Бриллюэ, кгс/мм ²	по Моосу				
4,070	20	2,5	0,0313	0,744	2,25	Желтый
4,0772	25	2,7	0,0565	1,0	1,59	Белый
2,7056	193,6	6,5	0,057	1,05	6,71	Матово-серый или серебристо-белый
3,8031	100—120	6,0	0,0609	0,213	4,33	Серовато-белый
3,8907	40—42	4,8	0,0584	0,161	9,93	То же
2,7341	300—670	7,0	0,0309	—	8,12	Синевато-серый
3,8394	200—240	6,5	0,0309	0,141	4,71	Серебристо-белый
3,9231	40—42	4,3	0,0312	0,165	9,85	Серовато-белый, блестящий

При сплавлении с щелочами в присутствии окислителей платиновые металлы образуют соединения, растворимые в воде (Ru, Os), в соляной, бромистоводородной кислотах и в смеси соляной и азотной кислот.

В своих соединениях металлы платиновой группы проявляют различную степень окисления — от 0 до 8.

Все металлы платиновой группы обладают большой склонностью к комплексообразованию.

Физические свойства благородных металлов приведены в табл. 20 [28, 58, 59].

3. Изотопы благородных металлов [60, 61]

Атомы одного и того же элемента, отличающиеся составом и массой ядра, называются изотопами. Изотопы характеризуются одинаковым зарядом атомного ядра и, обладая, как правило, тождественными химическими свойствами, занимают в периодической системе одно и то же место.

Большинство элементов имеет несколько стабильных (устойчивых) изотопов. Наряду со стабильными изотопами все элементы могут иметь также неустойчивые изотопы, ядра которых претерпевают самопроизвольный распад, превращаясь при этом в ядра атомов других элементов. Такие изотопы называются радиоактивными. Большинство из них не встречается в природе вследствие неустойчивости. Они могут быть получены искусственным путем.

Искусственные радиоактивные изотопы получают в результате ядерных реакций. Радиоактивные изотопы могут быть легко обнаружены по их излучению специальными приборами-счетчиками. Радиоактивность — «метка», позволяющая отличать радиоактивные изотопы от нерадиоактивных. На этом свойстве основано широкое применение радиоактивных изотопов под названием «меточных атомов» в технике для решения различных технологических задач, для изучения механизма химических реакций и т. д. Изотопы нашли применение и в технике количественного анализа. При анализе благородных металлов практическое значение имеют радиоактивные изотопы золота ¹⁹⁸Au, ¹⁹⁹Au, серебра ^{110m}Ag, ^{111m}Ag.

В табл. 21 приведены важнейшие свойства радиоактивных изотопов благородных металлов.

Таблица 21. Таблица изотопов благородных металлов

Элемент	Атомный номер Z	Изотоп	Период полураспада	Тип превращения	Элемент	Атомный номер Z	Изотоп	Период полураспада	Тип превращения
Рутений	44	103	39,4 дня	β^-	Осмий	76	191	14,6 дня	β^-
Родий	45	105	4,4 ч	β^-	Иридий	77	193	29,8 ч	β^-
		100	9 мин	β^+			194	6 лет	β^-
		104	43 с	β^+			192	74 дня	β^-
		105	36,5 ч	β^+ , β^- , ϵ			194	19 ч	β^-
Палладий	46	109	14 ч	β^-	Платина	78	197	18 ч	β^-
		111	15 мин	β^-			199	32 мин	β^-
		112	21 ч	β^-			194	39,5 ч	β^- , ϵ
		110	24 мин	β^- , β^+ , ϵ			196	6 дней	β^-
Серебро	47	106	2,42 мин	β^-	Золото	79	198	2,7 дня	β^-
		108		β^-			199	3,2 дня	β^-
		110	24,93 с	β^-					
		111	7,5 дня	β^-					

4. Сплавы благородных металлов [28, 59]

Большинство благородных металлов обладает высокой степенью ковкости, вязкости и тягучести, поэтому использование их в промышленности в чистом виде невозможно. Обычно их применяют в виде сплавов.

Золото дает сплавы с многими металлами, но наиболее важными в промышленности являются сплавы его с серебром, свинцом, медью, ртутью, цинком, кадмием, родием, вольфрамом и титаном. При высокой температуре золото легко растворяется в сплавах сульфидов — медном, никелевом и свинцовом штейнах.

С серебром и медью золото сплавляется во всех пропорциях с образованием твердых растворов.

Сплавы Au—Ag (рис. 62) представляют собой непрерывный ряд твердых растворов этих металлов друг в друге. Они отличаются мягкостью, обладают хорошей ковкостью и хорошо поддаются механической обработке. С увеличением количества серебра цвет сплавов изменяется от желтого к белому.

Сплавы Au—Cu представляют собой непрерывный ряд твердых растворов только при высокой температуре. С понижением температуры (426—450°С) твердый раствор с 50 и 75% (ат.) Cu переходит соответственно в два химических соединения — AuCu₂ и AuCu. Твердый раствор — пластичное мягкое вещество, которое хорошо прокатывается и вытягивается в проволоку. Соединения AuCu — твердое и хрупкое вещество. Для сплава с 50% (ат.) Au закалка и отжиг оказывают обратное влияние на свойства по сравнению с другими металлами; отжиг придает такому сплаву твердость и хрупкость, а закалка делает его мягким и пластичным. Медь придает золоту твердость. Сплавы, содержащие >12% Cu, трудно поддаются обработке вследствие их твердости.

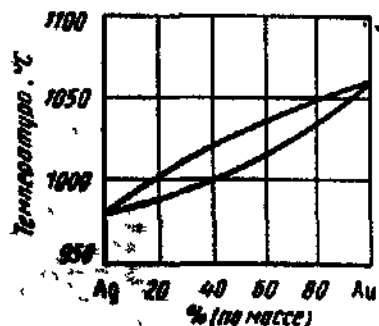


Рис. 62. Диаграмма состояния системы Au—Ag

Свинец не дает твердых растворов с золотом. Сплавы Au—Pb (рис. 63) образуют два химических соединения — AuPb₂ и Au₂Pb. Соединение AuPb₂ образует со

свинцом эвтектику, содержащую 14,8% Au, с температурой плавления 215°С. Сплавы золота со свинцом хрупки.

Сплавы благородных металлов со ртутью представляют собой твердые смеси, называемые амальгами. Сплавы Au—Hg образуют три соединения — AuHg₂, Au₂Hg, Au₃Hg и твердый раствор ртути в золоте с максимальной концентрацией золота в ртуть при температуре 10—30°С находится в пределах 0,15—0,2%.

Сплавы Au—Pt с содержанием платины до 25% (по массе) представляют собой твердые растворы платины в золоте, а сплавы с содержанием платины выше 80% — твердые растворы золота в платине [59].

С увеличением содержания платины твердость сплавов увеличивается.

Сплавы Au—Pd образуют непрерывный ряд твердых растворов. Сплав, содержащий 85% (ат.) Pd, обладает максимальной твердостью.

Серебро в расплавленном виде смешивается со многими металлами в любых соотношениях. Оно дает сплавы с золотом, медью, свинцом, платиной и металлами платиновой группы без образования химических соединений.

Наибольшее значение из серебряных сплавов имеют сплавы, содержащие медь.

Сплавы Ag—Cu (рис. 64), содержащие от 6 до 97% (по массе) Cu, образуют смесь двух твердых растворов. С увеличением количества меди в сплавах возрастает их твердость и увеличивается вязкость.

Сплавы обладают хорошей пластичностью.

Сплавы Ag—Pb (рис. 65) в твердом состоянии образуют механические смеси. Сплавы, содержащие до 4% Pb, образуют твердые растворы при температуре ниже 900°С.

Сплавы Ag—Hg (амальгамы) образуют твердый раствор ртути в серебре с предельной концентрацией серебра 55% (по массе). При содержании в амальгаме 29—30% Ag образуется химическое соединение Ag₂Hg.

Сплавы Ag—Pt, содержащие до 3% и выше 80% Ag, образуют твердые растворы. При содержаниях 25, 50 и 75% (ат.) Pt образуются химические соединения Ag₂Pt, AgPt и AgPt₂, которые во время отжига при температуре 550°С изменяют состав.

Остальные сплавы являются механическими смесями твердых растворов.

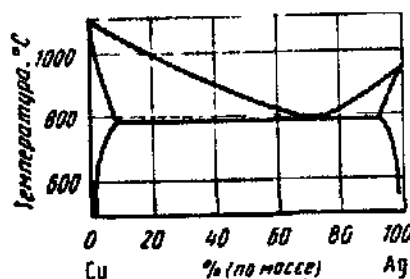


Рис. 64. Диаграмма состояния системы Ag—Cu

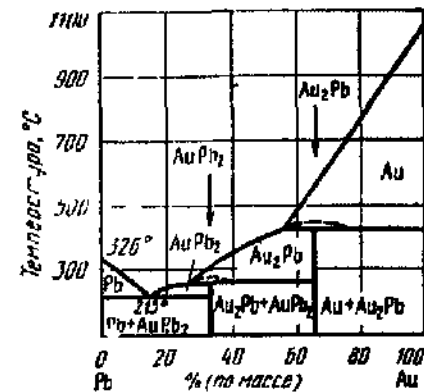


Рис. 63. Диаграмма состояния системы Au—Pb

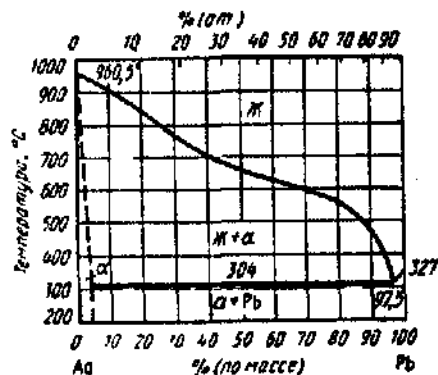


Рис. 65. Диаграмма состояния системы Ag—Pb

Сплавы Ag—Pd образуют твердые растворы и интерметаллические соединения. Обладают высокой пластичностью и неокисляемостью.

Большинство сплавов платины с металлами платиновой группы (Pt—Pd, Pt—Ir; Pt—Rh; Pt—Ru) представляют собой твердые растворы [28]

Сплавы Pt—Pb образуют химическое соединение PtPb, которое дает с избытком свинца легкоплавкую смесь с температурой плавления 290° С.

Сплавы Pt—Hg (амальгамы) при содержании 1,7% Pt образуют жидкие растворы платины в ртути и при содержании 23% Hg — твердые растворы ртути в платине, а также три химических соединения — PtHg, Pt₂Hg, Pt₃Hg

Глава VII. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ

1. Общие сведения

Пробирный анализ является основным методом определения большинства благородных металлов. При пробирном анализе обычно используют большие (представительные) навески вещества, что дает возможность определять содержание благородных металлов даже в относительно бедных материалах

Для извлечения благородных металлов в пробирном анализе пользуются свойством расплавленного металлического свинца хорошо растворять металлические золото, серебро и другие благородные металлы с получением легкоплавких сплавов. Для последующего отделения золота и серебра от свинца пользуются другим свойством свинца — способностью быстро окисляться кислородом воздуха (процесс купелирования).

В общем виде пробирный метод анализа материалов на золото и серебро можно представить в виде следующей схемы.

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

Кроме известных приемов аналитической химии, в пробирном анализе проводят ряд следующих специальных операций:

Кальцинирование или прокаливание. Оно проводится с целью изменения физического состояния вещества, выделения из вещества некоторых летучих компонентов (CO₂, H₂O, SO₂, Hg); прокалывания амальгам для отгонки ртути; отжига сплавов золота и серебра с целью повышения ковкости сплава и т. д.

Окислительный обжиг проводят для окисления и удаления из вещества (частично или целиком) серы, мышьяка, сурьмы и других летучих компонентов. Окислителем служит кислород воздуха. Большинство сульфидов в процессе обжига переходит в сульфаты, которые с повышением температуры диссоциируют. Температуры разложения сульфатов приведены в табл. 22.

Восстановительный обжиг применяют для восстановления некоторых химических соединений.

Плавление. Различают несколько видов плавления: окислительное, восстановительное, растворительное или шлакующее, осадительное.

Окислительное плавление служит для разделения металлов на основе их различного сродства к кислороду. Легко окисляющиеся металлы переходят в окислы, которые позднее вывариваются и удаляются из процесса.

Восстановительное плавление применяют для выделения металлов из их окислов. Породообразующие компоненты при этом переходят в шлак (восстановительная тигельная плавка проб с глетом и восстановителем).

Таблица 22 Диссоциация сульфатов металлов [62]

Сульфат	Температура, °С		Продукт разложения	Сульфат	Температура, °С		Продукт разложения
	начала разложения	энергичного разложения			начала разложения	энергичного разложения	
FeSO ₄	167	480	Fe ₂ O ₃ ·2SO ₂	ZnSO ₄	702	720	3ZnO·2SO ₂
Fe ₂ O ₃ ·2SO ₃	492	560	Fe ₂ O ₃	3ZnO·2SO ₂	755	767	ZnO
CuSO ₄	653	670	2CuO SO ₂	MgSO ₄	890	972	MgO
2CuO·SO ₂	702	736	CuO	MnSO ₄	699	720	Mn ₂ O ₃
PbSO ₄	637	705	6PbO·5SO ₂	CaSO ₄	1200	—	CaO
6PbO·5SO ₂	952	962	2PbO·SO ₂	5CdO SO ₂	827	—	5CaO·SO ₂
Al ₂ (SO ₄) ₃	590	639	Al ₂ O ₃		878	—	CdO

Растворительное или шлакующее плавление служит для перевода в шлак примесей и пустой породы

Осадительное плавление основано на свойстве железа разлагать металлические сульфиды с выделением соответствующего металла.

В качестве коллектора для извлечения благородных металлов используют свинцовые соединения — окись свинца или глет (PbO), иногда сурьм (Pb₂O₃), искусноокисленный свинец Pb(CH₃COO)₂, плюмбит (N₂O·PbO), которые в процессе плавки восстанавливаются до металлического свинца. В специальных случаях в качестве коллектора используют также медь, никель, олово и другие металлы и сплавы

Анализируемая руда обычно состоит из двух частей, металлосодержащей (ценной части) и пустой породы. Компоненты пустой породы разделяются соответственно их химическому составу на два класса — кислые и основные. Силикаты относятся к первому классу. Окислы кальция, магния, железа, марганца, натрия, калия и некоторые другие относятся ко второму классу.

В состав золотосодержащих руд входят обычно следующие химические соединения: кремнезем, углекислый кальций, окись алюминия, окись магния, барит, различные окислы тяжелых и легких металлов, а также сульфидные минералы (пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит и др.).

2. Классификация руд

Руды, концентраты и другие продукты, поступающие на пробирный анализ, в зависимости от их минералогического состава классифицируются следующим образом:

I класс. Руды, не содержащие сульфидов, арсенидов, антимонидов, теллуридов или содержащие незначительное количество их, т. е. руды, не имеющие восстановительной или окислительной способности. К ним относятся кварцевые, силикатные, основные, карбонатные, глинистые руды.

II класс. Сульфидные руды и другие продукты с небольшим количеством примесей, требующих применения специальных методов плавки. Сюда относятся руды, обладающие восстановительной способностью по отношению к глету и содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и различные органические вещества.

III класс. Окисленные руды, обладающие окислительной способностью по отношению к свинцу. Они содержат высшие окислы железа и марганца (Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO₂). Эти окислы в процессе плавки восстанавливаются до закисных соединений и переходят в легкоплавкие шлаки

IV класс. Руды и продукты, содержащие значительное количество примесей, затрудняющих плавку (медные, мышьяковистые, сурьмянистые, теллуристые, се-

ленистые, руды и продукты со значительным содержанием хрома, железа, никеля, кобальта и др.), и требующие специальной предварительной обработки.

Количественный минералогический состав руд лучше всего можно установить на основании химического анализа руды, однако чаще всего состав руд, поступающих на пробирный анализ, не определяя. Ориентировочный минералогический состав руды обычно определяют визуально. Для установления класса руды чаще всего пользуются результатами предварительной пробы.

3. Реактивы, применяемые в пробирном анализе

Реактивы, применяемые в пробирном анализе, по характеру их действия можно разделить на следующие группы:

- 1) коллекторы — собирающие или концентрирующие вещества;
- 2) флюсы или растворяющие реактивы (кислые и основные). Цель их перевести пустую породу в жидкий, легкоплавкий шлак;
- 3) восстановители — вещества, способствующие восстановлению металлов из их химических соединений;
- 4) окислители — вещества, легко отдающие свой кислород другому веществу;
- 5) осадители или десульфуризирующие реагенты — вещества, которые энергично соединяются с серой и способны выделить ее из некоторых соединений с металлами;
- 6) реактивы, предохраняющие пробу от доступа воздуха и применяемые в виде так называемых «покрышек».

Коллекторы или собиратели. Их назначение собирать благородные металлы в одном корольке. К ним относятся: пробирный или зерненный свинец (температура плавления 327,4° С), металлическое серебро (температура плавления 960,5° С), металлическая медь (температура плавления 1083° С), никель, олово, некоторые виды штейнов и т. д.

Флюсы. Флюсы относятся к веществам, способным переводить тугоплавкие соединения в форму шлаков с пониженной температурой плавления. К таким тугоплавким веществам принадлежит кварц, окислы алюминия, магния, цинка, хрома и т. д. Различают кислые и основные флюсы. К кислым флюсам относятся кварц, измелеченное стекло, бура, к основным — сода, поташ, глет.

К-в и р (SiO₂). Образует с окислами металлов силикаты — основу всех шлаков. Применяется при недостатке кварца в руде и служит для защиты тиглей, шерберов от сильно разъедающего действия глета и других окислов (например, окислов меди).

Измельченное стекло (xNa₂O · yCaO · zSiO₂). Употребляется в некоторых случаях вместо кварца. Обыкновенное оконное стекло представляет собой силикат окиси кальция и окиси натрия, содержащий избыток кремнезема (60—70% SiO₂).

Бура (Na₂B₄O₇ · 10H₂O). Употребляется в сыром, кальцинированном или в плавленом виде. Сырая (водная) бура сильно вспучивается при нагревании вследствие выделения воды, что может вызвать потери металлов при анализе, поэтому при плавке проб употребляют прокаленную (безводную) и плавленную измелеченную буру. Бура плавится при низкой температуре (560° С) и способствует полному разложению руды и образованию жидкоплавкого шлака. Бура особенно пригодна для окисления окислов цинка, магния, кальция, железа, марганца, алюминия и применяется для этой цели вместо кремнезема, дающего с указанными основными элементами вязкие и тугоплавкие шлаки.

Сода (Na₂CO₃) — сильно основной флюс, плавится при 854° С. Обычно пользуются кальцинированной (безводной) содой. Сода дает с кремнеземом и силикатами легкоплавкие шлаки. Кроме того, сода употребляется в качестве десульфуризатора при плавке сульфидов и является флюсом для ошлакования известняка вследствие образования легкоплавкого двойного силиката окиси кальция и окиси натрия.

Поташ (K₂CO₃). Употребляется как основной флюс, действие которого аналогично действию углекислого натрия. Температура плавления 891° С.

Глет (PbO). Сильно основной флюс, образует легкоплавкие силикаты, легко растворяющие окислы металлов. Плавится при 883° С и имеет в пробирном ана-

лизе весьма важное значение. Глет легко отдает кислород при нагревании с восстановителями. Он действует как окислитель, а при содержании серы служит также и десульфуризатором. Сплавы окиси свинца с содой хорошо растворяют барит BaSO₄ и Са(РО₄)₂. Глет легко реагирует с кремнеземом, поэтому при недостатке в шихте кремнезема он энергично растворяет стенки тигля, содержащие кремнезем, и способствует разеданию тигля. Глет содержит небольшое количество серебра (5—30 г/т), поэтому каждую новую партию его, поступающую в пробирную лабораторию, следует хорошо перемешать, а затем опробовать на содержание серебра.

Восстановители. Восстановителями называют реактивы, которые отнимают от окислов весь кислород или часть его и производят полное или частичное восстановление окисных соединений металлов. Действующим началом большинства восстановителей служит углерод. Большой избыток углерода при плавке проб создает весьма вязкий и тугоплавкий шлак, в связи с чем восстановленные частицы металла не соединяются в королек.

Восстановительная способность реагента выражается количеством металлического свинца, восстанавливаемого 1 г восстановителя при плавке его с избытком глета. Ниже приводится восстановительная способность основных восстановителей, применяемых в пробирном анализе, г:

Древесный уголь в виде порошка	25—30
Пшеничная или ржаная мука (C ₆ H ₁₀ O ₅)	10—12
Отруби	12
Виноный камень (неочищенный) (KHC ₄ H ₄ O ₆ · 4 · C)	8—12
Виноный камень (очищенный) (KHC ₄ H ₄ O ₆)	4,5—6,5
Крахмал или декстрин (C ₆ H ₁₀ O ₅) _x	11,5—13
Сахар (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	14,5
Серя	13—19
Железные опилки	4,6
Бумага (1/4 газеты)	4

К числу восстановителей относятся также сульфиды и некоторые металлы (железо и т. д.). В табл. 23 приведена восстановительная способность минералов по Бергби [21].

Окислители. Окислителями, кроме кислорода воздуха, служат: селитра (KNO₃), глет (PbO), шихта сурь (Pb₂O₃). Селитра (KNO₃ или NaNO₃) является одновременно и основным флюсом.

KNO₃ при температуре выше 336° С разлагается с выделением кислорода, окисляющего сульфиды и металлы, находящиеся в шихте (особенно свинец и медь). Окислительное действие реактива выражается количеством металлического свинца окисляемого 1 г окислителя. Для селитры оно равно около 4 г. Большое количество селитры вызывает бурное кипение пробы. Во избежание вскипания и потери пробы плавку в этом случае необходимо вести медленно и осторожно.

Т а б л и ц а 23. Восстановительная способность минералов, г

Минерал	Найдено вычисленным		Установлено экспериментально
	при окислении до SO ₂	при окислении до SO ₃	
Галенит (PbS)	2,6	3,46	3,41
Халькозин (Cu ₂ S)	3,9	5,2	—
Арсенопирит (FeAsS)	5,7	6,69	—
Стибнит (Sb ₂ S ₃)	5,5	7,35	6,75
Халькопирит (CuFeS ₂)	6,2	8,44	7,85
Сфалерит (ZnS)	6,37	8,5	7,87
Пирротин (Fe ₇ S ₈)	7,35	9,9	10,0
Пирит (FeS ₂)	8,6	12,07	11,05

Осадители. Осадители применяют для разложения сульфидов свинца, серебра, сурьмы, висмута и других сульфидов с выделением соответствующего металла. К ним относятся: железо, употребляемое в виде гвоздей, стержней, опилок, жидких тиглей; цинковый калий; щелочи.

Решетки, предохраняющие пробу от доступа воздуха (покрышки). Покрышки в процессе плавки применяют для образования жидкого слоя, предохраняющего пробу от доступа воздуха. Образующийся жидкий слой создает на внутренней поверхности тигля глазурь, предотвращающую прилипание корочек свинца и частей руды к стенкам тигля. В процессе плавки при повышении температуры глазурь обтекает по стенкам тигля, омывая и очищая их от прилипших частиц.

В последнее время в практике пробирного анализа применяют покрышку, состоящую из смеси сухой буры и кальцинированной соды в соотношении 1 : 1,5—1 : 3,0.

4. Основы тигельной плавки

Золото и серебро в рудах чаще всего встречаются в свободном состоянии, иногда в виде химических соединений и очень часто в тонкодисперсном состоянии. Для определения содержания благородных металлов в руде анализируемую навеску пробы переводят в жидкое состояние для последующего улавливания этих металлов расплавленным металлическим свинцом.

Тигельная плавка предусматривает восстановительно-растворительное плавление навески руды с глетом, восстановителем и флюсами и применяется для определения благородных металлов в рудах и технологических продуктах. Для плавки выбирают шихту, обеспечивающую получение легкоплавкого шлака.

В процессе плавки глет под действием восстановителя восстанавливается при низкой температуре. Восстановленный свинец остается некоторое время в расплаве шихты во взвешенном состоянии и приходит в контакт с частицами благородных металлов. Почти одновременно с восстановлением глета начинает плавиться бура.

Образовавшийся в первый период шлак имеет вязкую консистенцию вследствие присутствия в шихте буры. В последующей стадии при небольшом перегреве он становится жидким. Расплавленный свинец в виде дождя промывает массу шихты и растворяет содержащиеся в ней благородные металлы. Свинцовый сплав собирается на дне тигля под слоем шлака.

Реакции, протекающие при тигельной плавке, могут быть подразделены на три группы: реакции восстановления глета до свинца, реакции окисления свинца и избытка восстановителя и реакции шлакования компонентов породы при взаимодействии их с основными или кислыми флюсами. Свинец из глета восстанавливается как содержащимися в самой руде восстановителями, так и восстановителями, специально вводимыми в шихту. Действие вводимого углерода можно представить следующими реакциями:



Первая реакция становится заметной при температуре 400—500° С и энергично протекает при 600—700° С; вторая начинается при 160—185° С и проходит активно при 400° С и выше.

Одновременно с глетом могут восстанавливаться и другие легко восстанавливаемые окислы металлов. К ним относятся окислы меди, сурьмы, мышьяка, олова и др. Восстановленные окислы, а также некоторые сульфиды растворяются в свинцовом сплаве и делают его твердым и хрупким. Наличие примесей в сплаве затрудняет определение восстановленных мельчайших капелек свинца и приводит к потере частиц их в шлаке.

Присутствие серы, мышьяка, сурьмы и других примесей в руде может вызвать серьезные затруднения вследствие образования штейна и шлейзы, коллектирующих в себе благородные металлы.

Избыток восстановителя в шихте может также привести к получению чрезмерно большого выхода свинцового сплава, что нежелательно для последующей его обработки.

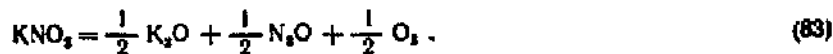
Руды и продукты, содержащие сульфиды и легковосстановимые примеси, требуют применения особых приемов анализа.

При плавке сульфидных руд и концентратов необходимо вводить в шихту определенное количество окислителя. Кроме того, сульфиды могут быть окислены предварительным обжигом до плавки.

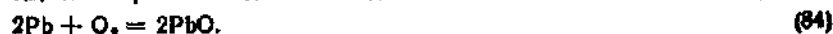
В качестве окислителя чаще всего применяют калийную селитру KNO_3 . KNO_3 плавится без разложения при 339° С. При температуре выше 400° С разлагается с выделением кислорода и образованием азотистокислого калия:



При дальнейшем взаимодействии нитрит калия разлагается по реакции



По этим реакциям в пересчете на 1 моль селитры (102 г) выделяется 1 моль кислорода, что теоретически достаточно для окисления 2 г атома свинца (414 г):



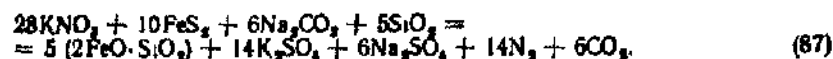
Ход реакций окисления в значительной мере зависит от состава применяемой шихты. Так, в отсутствие щелочных карбонатов и при наличии кремнезема сера окисляется селитрой только до двуокиси по следующей реакции:



В более основной шихте, содержащей избыток соды и глета, при малом количестве кремнезема (или отсутствии его) сульфиды окисляются с образованием высших окислов, как это следует из реакции



Окись железа плохо растворяется в шлаках, а в основных шлаках совершенно не растворяется. Образование ее нежелательно, и поэтому при составлении шихты в нее вводят кремнезем в количестве, необходимом для шлакования закиси железа (с получением моносилката). Окисляющее действие селитры при этом может быть представлено реакцией



Эффективность окисления понижается с увеличением кислотности шихты. На величину окислительной способности селитры, кроме того, влияют температура и скорость ее повышения. В зависимости от указанных условий окислительная способность селитры обычно изменяется от 3,7 до 4,7 г свинца К высшему значению она приближается при отсутствии в шихте кремнезема и буры и при избытке глета и соды.

Основные продукты тигельной пробы — свинцовый сплав и шлак. Для полного извлечения золота и серебра в пробирном анализе выход свинцового сплава для навески пробы 50 г должен составлять 28—30 г, или ~15% от массы шихты.

Количество коллектора зависит не только от величины навески и массы шихты, но и от степени дисперсности благородных металлов в анализируемых продуктах; оно должно быть тем больше, чем выше дисперсность частиц золота и серебра. Для руд, содержащих благородные металлы в виде крупных частиц, необходим меньший выход коллектора, чем для продуктов, содержащих золото в виде солей.

Для полного извлечения золота и серебра количество восстановленного свинца при плавке навесок до 30 г должно быть не менее навески руды, а при больших навесках составлять 30—40% от величины навески. Считается, что 28 г свинца могут извлечь все золото и серебро из 50 г навески.

Величина навески и степень измельчения исходного материала для анализа

В процессе тигельной плавки обычно применяют навески 10—100 г, а иногда и 200 г. Правильный выбор величины навески анализируемого материала и степени его измельчения имеет важное значение для получения надежных результатов анализа.

Гинцетмет проводил работы по определению необходимой степени измельчения проб и величины навесок, подготовленных для пробирного анализа [63]. В частности, была проверена известная формула Годена, устанавливающая зависимость массы исходной пробы от целого ряда факторов, обуславливающих эту массу. Минимальное число частиц искомого компонента в пробе по Годену зависит от ожидаемого содержания искомого компонента; от точности, с которой производится опробование, и от природы и характера вкрапленности анализируемого компонента.

Анализ большого количества определенных благородных металлов, произведенных рядом пробирных лабораторий, позволил Гинцетмету дать рекомендации о величине навесок и крупности измельчения проб руд и продуктов металлургического производства, поступающих на пробирный анализ (кроме металлов, шламов, штейнов и клинкеров) (табл. 24).

Для материалов с равномерным распределением золота при измельчении исходных проб до 0,044 мм можно пользоваться следующими данными:

Содержание золота, г/т	0,1—0,4	1,0—5,0	5,0—10,0	10,0—25,0	25,0
Величина навески, г, не менее	100	50	25	10	5

В случае затруднений при анализе больших навесок анализируемых проб (например, при анализе штейнов) определение производят из нескольких параллельных навесок и содержание благородных металлов устанавливают по суммарной массе королек, полученных после купелирования параллельных навесок (так называемая «концентрационная плавка»), или производят анализ с предварительной обработкой пробы методом сульфатизации.

Ниже приведены обычные минимальные числа навесок, применяемых при анализе руд, хвостов флотации, меков, огарков, промпродуктов, концентратов, штейнов:

Рядовой анализ текущих проб	2
Анализ балансовых проб и проб товарной продукции	3
Контрольные анализы	4
Арбитражные анализы	6
Анализ электролитных шламов, цинковых осадков и других богатых продуктов:	
рядовой	4
арбитражный	6

Таблица 24. Величина навесок и степень измельчения проб при пробирном анализе

Содержание золота, г/т	Измельчение, мм, не менее	Величина навески, г, не менее	Содержание золота, г/т	Измельчение, мм, не менее	Величина навески, г, не менее
<2,0	—0,044	100	60,0—175,0	—0,147	50
2,0—40,0	—0,104	100	175,0—300,0	—0,104	10
	—0,074	50		—0,147	25
40,0—60,0	—0,044	10		—0,104	10
	—0,147	100			
	—0,104	50			
	—0,074	10			

Подготовка и шихтовка проб

Первая стадия пробирного анализа состоит из взятия навески и приготовления шихты для плавки. Тонкоизмельченную пробу массой 400—500 г тщательно перемешивают на клеенке многократным перекачиванием, разравнивают стеклянной или металлической палочкой на круг толщиной 8—12 мм и делят на квадраты со стороной 30—50 мм. Материал отбирают шпательем, зачерпывая его из квадратов в шахматном порядке до дна слоя. Если требуется отобрать больше двух навесок, остаток материала снова тщательно перемешивают и навески отбирают таким же способом.

Навески рекомендуются взвешивать на весах типа ВЛТК-500 (ВЛКТ-500) или технических весах первого класса.

Восстановитель взвешивают с точностью до 0,01 г.

Для обеспечения тесного контакта глета с испытуемым веществом рекомендуется следующий порядок шихтования. Вначале смешивают навеску руды, глет и восстановитель. Затем к смеси добавляют остальные компоненты шихты: соду, буру и стекло в виде заранее приготовленной смеси и вновь тщательно перемешивают. Наиболее эффективное перемешивание достигается с помощью механических лабораторных перемешивателей.

При определении в пробах только одного золота (если неизвестно содержание серебра) при шихтовании добавляют (присаживают) металлическое или хлоридное серебро из расчета ~5 мг металлического серебра на одну навеску. Зашиxtованную пробу высыплют в бумажный кулек, покрывают покрывкой из смеси-буры и соды толщиной 2—6 мм и передают в плавку. По окончании плавки тигель вынимают из печи, содержимое его выливают в металлическую изложницу. После затвердевания сплава изложницу опрокидывают и шлак отделяют от свинца.

Полученный свинцовый сплав очищают от шлака, отковывают молотком на цокольной, придавая ему форму куба, и взвешивают. Затем сплав купелируют. Если сплав содержит примеси или масса его превышает 30—35 г, его предварительно очищают или сокращают шербованием.

Предварительное испытание реактивов

Перед плавкой руды необходимо проверить содержание благородных металлов в реактивах. Это производится методом тигельной плавки. В конечные результаты анализа пробы вносят соответствующие поправки на содержание благородных металлов в глете.

Так как обычно минералогический состав руды известен лишь приблизительно, приходится производить две предварительные пробы — одну для определения восстановительной способности руды и вторую для определения окислительной способности селитры.

Для предварительных проб рекомендуется следующий состав шихты, г:

	Шихта № 1	Шихта № 2
Руда	5—10	5—10
Сода	10—20	10—20
Глет	60	60
Кремнезем	5	5
Селитра	—	4
	Масса сплава х г	Масса сплава у г

Окислительную способность селитры А рассчитывают по формуле

$$A = \frac{x - y}{4} \quad (88)$$

Продукты тигельной плавки

В результате тигельной плавки получают два основных продукта — свинцовый сплав и шлак. В некоторых случаях вследствие неудачной плавки могут образоваться штейн и шлейза.

Иногда на поверхности затвердевшего шлака образуется слой солей щелочных металлов или сульфатов, возникающий всегда в результате окисления сульфидов солирой при плавке сульфидных проб.

Свинцовый сплав. Свинцовый сплав должен быть светлым, мягким, ковким и легко отделяется от шлака. Если свинцовый сплав твердый или хрупкий или масса его превышает 35 г, то его следует сократить шерберованием. Твердость свинцового сплава указывает на присутствие в нем меди, мышьяка, сурьмы, олова, никеля и т. д.; хрупкость — на наличие серы, сурьмы, мышьяка и т. д.

Шлак. Общепринятой теорией строения силикатных расплавов долгое время была молекулярная. Согласно этой гипотезы, окисные расплавы состоят из молекул, в большей или меньшей степени подвергшихся термической диссоциации на простейшие окислы. По мнению сторонников данной гипотезы, основу шлаковых расплавов составляет несколько прочных соединений, таких, например, как $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.

В настоящее время всеобщее распространение получила ионная теория строения шлаковых расплавов, согласно которой компоненты, составляющие шлаки, находятся в расплаве в состоянии ионной диссоциации, и все важнейшие электрохимические явления, характерные для растворов электролитов, свойственны также и шлаковым расплавам [64]. Шлаки тигельной плавки можно рассматривать как сплавы силикатов и боратов различных окислов металлов. Шлаки должны быть однородными, не содержать частиц нерастворившейся руды и включений свинца.

Кислые шлаки отличаются вязкостью, медленно остывают, легко вытягиваются в длинные нити, особенно это видно, когда сливаются его последние капли. По охлаждению делают стекловидными и хрупкими. Основные шлаки в расплавленном состоянии — жидкие, льются как вода, не вытягиваются в нити и быстро затвердевают. Основные шлаки в холодном состоянии имеют тусклый вид, часто бывают темного цвета и вследствие высокого содержания в них оснований имеют более высокую плотность.

Цвет шлаков зависит от состава шихты и часто служит показателем присутствия в шихте тех или иных металлов. Кислые шлаки с малым содержанием силиката железа — зеленоватые и прозрачные. В зависимости от содержания железа окраска шлака может изменяться от желтовато-коричневой до черной. Медь в отсутствие железа придает основному глетистому шлаку кирпично-красный цвет. Кальций, магний, алюминий и цинк дают белые или серовато-белые шлаки, более или менее непрозрачные. Кислые силикаты натрия и свинца дают светлые или бесцветные стекла. Кобальт придает характерный синий цвет. Значительные количества железа и марганца дают черные шлаки. Присутствие одного марганца в шлаке в небольшой концентрации вызывает появление окраски от свинцово-розовой до пурпурной. Сурьма придает стекловидным шлакам зеленовато-желтый цвет, который легко маскируется окраской других компонентов.

Хороший шлак должен иметь следующие особенности.

1) относительно низкую температуру плавления, легко достигаемую в печи;
2) небольшую плотность для хорошего отделения от свинцового сплава;
3) достаточную в первый период плавки (в период восстановления глета) вязкость для того, чтобы удержать во взвешенном состоянии капли свинца до момента полного разложения пробы и освобождения части благородных металлов от связи с породой;

4) жидкое состояние при небольшом перегреве с тем, чтобы образующийся при плавке свинец мог легко опуститься вниз и полностью собраться на дне тигля;

5) свойства, исключающие возможность растворения или удерживания благородных металлов;

6) состав, препятствующий усилению разеданию стенок тигля;

7) нужную структуру, позволяющую ему в холодном состоянии хорошо отделяться от свинца.

На температуру плавления шлаков влияют следующие факторы

а) степень кислотности (K);

б) природа оснований: свинец, натрий и калий дают более легкоплавкие силикаты; марганец — трудноплавкие; кальций, магний, алюминий — весьма тугоплавкие;

в) тонкость измельчения и тщательность перемешивания шихты;

г) количество введенной буры, резко снижающей температуру плавления шлака, особенно при основных рудах.

Пробирные шлаки классифицируются по степени кислотности и соотношению главных компонентов по массе. Под степенью кислотности понимают отношение массы кислорода в кислых окислах к суммарной массе его в основаниях, входящих в состав шлака.

$$K = \frac{\text{кислород кремнезема и других кислых окислов}}{\text{сумма кислорода во всех основаниях}}$$

Классификация шлаков, применяемых в тигельной пробе, по степени кислотности приведена в табл. 25.

Таблица 25 Классификация шлаков по степени кислотности

Название шлака (по степени кислотности)	Степень кислотности K	Формула шлака	Название шлака (по степени кислотности)	Формула шлака
Субсиликат	0,5	$4\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$	Субборат	$6\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Моносиликат	1,0	$2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноборат	$3\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Сесквисиликат	1,5	$4\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Сесквиборат	$2\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Бисиликат	2,0	$\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$	Биборат	$3\text{RO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
Трисиликат	3,0	$2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Триборат	$\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Для тигельной плавки в большинстве случаев применяют шлаки со степенью кислотности, находящейся в интервале между бисиликатом и моносиликатом. Такие шлаки хорошо растворяют многие основания и в то же время слабо разъедают стенки тигля.

Шпейза. Шпейза представляет собой сплав арсенидов или антимонидов, получающихся в процессе плавки. При пробирном анализе шпейза может образоваться при осадительной плавке с железом руд и концентратов, содержащих мышьяк. Сурьмяная шпейза образуется реже. Шпейза в процессе плавки располагается над свинцовым сплавом и прочно пристает к нему.

Штейн. Штейн представляет собой сплав сульфидов (типа $\text{FeS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$), образующихся в процессе плавки сульфидных руд при недостатке в шихте селитры и малом количестве глета. Слой штейна располагается над свинцовым сплавом. Штейн и шпейза растворяют некоторое количество золота и серебра. При нормально подобранной шихте и хорошем проведении плавки штейн и шпейза практически не образуются.

5. Тигельная плавка руд I класса

Руды, подлежащие пробирному анализу, классифицируются по составу и количеству содержащихся в них окислов (категория) и по величине их окислительной или восстановительной способности (класс). К классу I относятся кислые и основные руды. В кислых рудах преобладающими компонентами являются кварц и силикаты.

Плавка кварцевых руд

Кварцевые руды принадлежат к числу наиболее простых руд, встречающихся в пробирной практике. В рудах этого класса количество SiO_2 редко превышает 80—90%, остальное составляют CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 в большем или меньшем количестве. Для ошлакования этих оснований добавляют буру, в качестве кислого флюса.

Кварцевые руды обычно содержат небольшое количество сульфидов. Основные реакции шлакообразования для этого типа руд сводятся к следующим уравнениям:

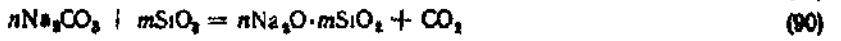


Таблица 26. Состав шихты для плавки кварцевых руд, г

Компонент	По данным				По данным Иргиредмета содержание SiO_2 , %			
	Бегби **	И. Н. Пляк-сина **	ЦНИИРИ	ДР **	90	75	до 60	до 67
Руда . . .	30/60	100/50	50	50	50	50	50	100
Сода . . .	30/60	100/60	70-80	80	90	60	70	120
Глет . . .	70/100	120/70	50	30	40	40	40	50
Бура . . .	5-10/10-15	20/15	10-12	5	15	15	30	50
Стекло . . .	—	—	—	—	—	12	8	15
Мука . . .	—**	—**	2-3	—**	2-3	2-3	2-3	2-3

** В числителе приведены данные для состава № 1, в знаменателе — для состава № 2.
** Дирасужское рудоуправление. ** В зависимости от данных предварительной пробы.

Бисиликаты дают достаточно легкоплавкие и жидкие шлаки и требуют меньше флюсов, чем более основные шлаки.

Шихта при плавке кварцевой руды состоит из следующих компонентов: соды, глета, небольшого количества буры и восстановителя.

Для руд с невысоким содержанием сульфидов количество восстановителя определяют по предварительной пробе.

Примерные составы шихт для плавки кварцевых руд приведены в табл. 26.

Плавка основных руд

При плавке основных руд добавляют кислые флюсы — кремнезем и буру, чтобы получить легкоплавкий шлак. Количество буры, вводимое в шихту, возрастает с увеличением содержания оснований.

Таблица 27. Состав шихты для плавки основных руд, г

Компонент	По данным					
	Бегби		В. Я. Мо- стоича	И. Н. Пляк- сина	Иргиредмета	
	основная руда	чистый наквстияк %	магнези- товые ка- пели	известняк	основная руда	до 70% карбона- тов
Руда . . .	30	30	30 **	50	100	50
Сода . . .	30	30	30	50	150	50
Бура (плавле- ная) . . .	10,7	23,6	60	40	70	40
Глет . . .	60	60	30	90	80	50
Мука ** . . .	2,3	2,3	5	—	—	3
Кварц . . .	12,8	28,3	—	—	—	—
Стекло . . .	—	—	—	40-45	40	25
Уголь . . .	—	—	—	1	2-3	—

** Часть капели, принятая глетом. ** Восстановительная способность муки 12.

Ввиду того, что силикаты и бораты Fe, Ca, Mg, Al, сами по себе тугоплавки и требуют высокой температуры для расплавления, их окисляют избытком глета и соды. В смеси с кремнеземом и бурой эти реактивы образуют легкоплавкий шлак, в котором растворяются силикаты тугоплавких окислов.

Степень кислотности шлака изменяется от би- до сесквисиликата. При плавке на моносиликат может возникнуть опасность неполного разложения руды. Для плавки основных руд соду берут в количестве, равном массе навески.

Рекомендуемые шихты для плавки основных руд приведены в табл. 27.

Плавка глинистых руд

Оксид алюминия, содержащаяся в глинистых рудах, представляет наибольшие трудности для шлакования. Она делает шлаки вязкими и тугоплавкими. Температура плавления Al_2O_3 — выше $2000^\circ C$. Из диаграммы плавкости $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 66) следует, что данная система не образует легкоплавкой смеси.

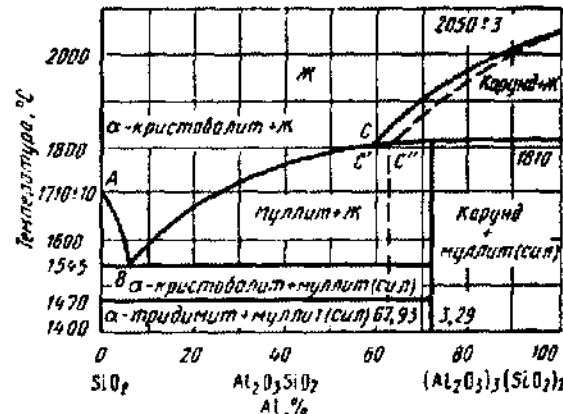


Рис. 66. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$

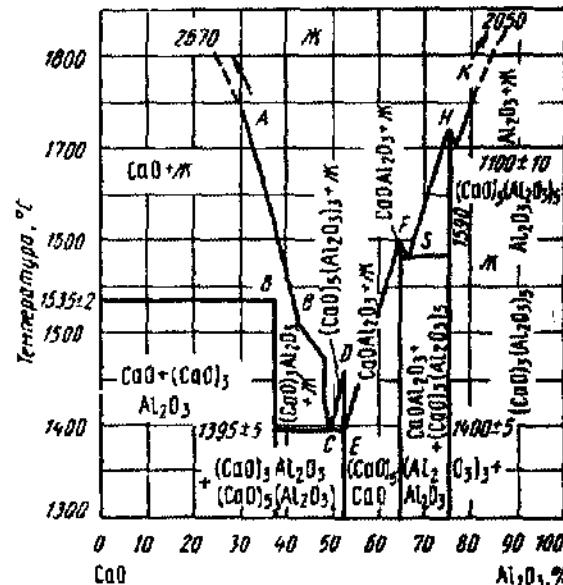


Рис. 67. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3$

Этантика, содержащая 5,5% Al_2O_3 , плавится при $1545 \pm 5^\circ C$, все сплавы этой смеси вязкие. Согласно диаграмме плавкости системы $CaO-Al_2O_3$ (рис. 67), известность способствует шлакованию глинозема. Бура и окись бора — лучшие флюсы для шлакования Al_2O_3 , но они дают вязкие шлаки. Поэтому при плавке глинистых руд в состав шихты вводят известь в количестве около 40% от массы каолина (глины) и избыток буры (до 50% и более от навески). Температуру плавления глинистых шлаков весьма эффективно понижают соли плавиковой кислоты. При значительном содержании в руде Al_2O_3 прибавляют 5—10 г плавикового шпата (CaF_2), криолита (Na_4AlF_6) или какой-либо другой соли плавиковой кислоты.

Примерный состав шихт для плавки руд с высоким содержанием глинозема приведен в табл. 28.

Т а б л и ц а 28. Примерный состав шихт для плавки руд с высоким содержанием глинозема, г

Компонент	Золотосодержащая бурожерстая глина (по данным В. Я. Мостовича)	По данным Иргредмета		Чистый каолин (по данным зарубежных лабораторий)
		глина	глинистая руда, до 40% глины	
Руда (глина) . . .	50	50	50	15
Сода	60	50	70	20
Глет	75	75	50	45
Известь	15	—	—	6
Бура (прокаленная)	25	35	20	12*
Кварц	15**	—	—	12
Стекло	—	30	10	—
Мука	**	3	3	2,5—3,0

* Прокаленная бура может быть заменена плавиковой в количестве 10 г ** Кварц может быть заменен 25 г стекла ** Для получения свинцового сплава 28—30 г

Табличный расчет шихт для тигельной плавки (по Б. Н. Лебедеву)

Для расчета шихты тигельной пробы предварительно определяют класс руды, категорию руды по кислотности, необходимую кислотность шлака, исходную массу анализируемого вещества. Для выбора величины исходных навесок можно пользоваться следующими данными:

Ожидаемое содержание Au, г/т	0,5	1—5	5—10	10—25	25—50	>50
Оптимальная величина навески, г:						
при равномерном распределении Au						
в очень тонком измельчении пробы	100	75	50	25	20	10
при более точных определениях*	200	100	75	50	25	20

* Исследовательские работы, арбитражные пробы.

Затем устанавливают восстановительную или окислительную способность руды (по данным предварительной пробы) и намечают желательный выход свинцового сплава, как показано ниже:

Навеска руды, г	25	50	100	200
Выход свинцового сплава, г:				
при крупном золоте и низком его содержании	20	25	30	40
при дисперсном золоте и более высоком его содержании	25	30	35	50—60

Т а б л и ц а 29. Таблица эквивалентов для расчета шихт при тигельной плавке (по Б. Н. Лебедеву)

Компонент	Атомная масса *	Количество SiO_2 на 1 г компонента, г, при типе и кислотности шлака			
		бисиликат, K = 2,0	сескисиликат, K = 1,5	моносиликат, K = 1,0	субсиликат, K = 0,5
PbO	223	0,27	0,202	0,135	0,067
Na_2CO_3	106	0,57	0,424	0,283	0,142
K_2CO_3	138	0,43	0,326	0,220	0,110
$CaCO_3$	100	0,60	0,450	0,300	0,150
$MgCO_3$	84	0,71	0,535	0,357	0,178
$NaNO_3$	85	0,35	0,264	0,176	0,088
KNO_3	101	0,30	0,223	0,148	0,074
CaO	56	1,07	0,806	0,536	0,268
MgO	40	1,50	1,122	0,750	0,372
BaO	153	0,39	0,294	0,196	0,098
$BaSO_4$	233	0,26	0,193	0,129	0,064
Al_2O_3	102	1,76	1,323	0,882	0,441
FeO	72	0,83	0,624	0,416	0,208
Fe_2O_3	160	1,13	0,844	0,563	0,281
CuO	80	0,75	0,562	0,375	0,187
ZnO	81	0,74	0,556	0,370	0,185
FeS_2	120	0,50	0,375	0,250	0,125
ZnS	97	0,62	0,464	0,309	0,155
PbS	239	0,25	0,188	0,125	0,063
Cu_2S	159	0,33	0,282	0,188	0,094

* Округленно.

Исходную пробу руды измельчают до тонкого состояния и при этом тем тоньше, чем выше содержание золота в анализируемом материале. Количество SiO_2 , необходимое для ошлакования компонентов руды и добавляемых флюсов, по выбранному типу шлака устанавливают с помощью таблицы эквивалентов (табл. 29).

Для ошлакования присутствующих в руде оснований — CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 — чаще всего пользуются бурой в качестве кислого флюса и частично тонкоизмельченным оконным стеклом.

Для расчета добавок кислых флюсов для шлаков с различной степенью кислотности рекомендуется пользоваться эквивалентами, приведенными в табл. 30.

Из общего необходимого количества SiO_2 вычитают содержание его в навеске. Недостающее количество SiO_2 полностью или частично заменяют бурой: при навесках 50 г не более 15—20 г и при навеске 100 г не более 25—35 г. Остальное недостающее количество SiO_2 заменяют тонкоизмельченным оконным стеклом.

Т а б л и ц а 30. Коэффициенты пересчета кислых флюсов

Эквиваленты 1 г флюсов	Коэффициент пересчета при кислотности шлака K			
	2,0	1,5	1,0	0,5
$Na_2B_4O_7 \cdot SiO_2$	0,60	0,67	0,743	0,817
$SiO_2 \cdot Na_2B_4O_7$	1,67	1,5	1,345	1,22
SiO_2 — стеклу	1,7	1,5	1,35	1,25

Количество потребного восстановителя (с учетом бумажного кулечка, в который засыпает пробу) определяют в зависимости от восстановительной способности пробы. Для глинистых, карбонатных и других тугоплавких руд и продуктов (капеля, оглеуновы и т. д.), а также руд II, III и IV классов необходимо учитывать их особенности и принятый метод плавки. При подборе шихты для плавки проб рекомендуется пользоваться примерными расчетами, приведенными ниже.

Пример табличного расчета шихты неизвестного химического состава руды

Руда кислая, со слабо выраженной восстановительной способностью (пирит), содержащее золота в руде в пределах 6—10 г/т с равномерным распределением. Для анализа принимают навеску массой 60 г, тип шлака бисиликатный ($K = 2$). Данные предварительного расчета приведены в табл. 31.

Т а б л и ц а 31. Расчет предварительного состава шихты

Компоненты руды	Содержание, %	Количество в навеске, г	Эквивалент SiO_2 при $K = 2$	Нужно SiO_2 , г
SiO_2	81,0	40,5	—	—
CaO	2,6	1,3	1,07	1,39
Al_2O_3	6,1	3,05	1,76	5,37
FeO	7,4	3,7	0,83	3,07
FeS_2	2,9	1,45	0,50	0,73
Итого на навеску	100	60	—	10,56

Количество глета и соды на принятую навеску руды принимают соответственно 100 и 120% (60 и 60 г). Для ошлакования соды и части глета, переходящего в шлак, при заданной степени кислотности шлака потребуется кремнезема

$$(60 \cdot 0,57) + (20 \cdot 0,27) = 39,6 \text{ г.}$$

а с учетом шлакования других компонентов руды всего потребуется кремнезема

$$39,6 + 10,56 = 50,16 \text{ г}$$

Учитывая, что в навеске имеется 40,5 г SiO_2 , требуется добавить к шихте кремнезема

$$50,16 - 40,5 = 9,66 \text{ г.}$$

или с учетом эквивалента буры (безводной)

$$9,66 \cdot 1,67 = 16,1 \text{ г.}$$

При восстановительной способности пирита равной 10 и массе бумажного кулечка 3 г общая восстановительная способность составит

$$(1,45 \cdot 10) + 3,0 = 17,5 \text{ г.}$$

Тогда для свинцового сплава массой 28 г потребуется муки

$$\frac{28 - 17,5}{11} \sim 1 \text{ г.}$$

Окончательный расчетный состав шихты, г, будет следующим: 50 навески, 60 соды, 60 глета, 16,1 буры, ~1 муки, 10 покрышки.

Пример табличного расчета шихты при неизвестном составе руды. Просмотр пробы руды под бинокулярной лупой и отмывкой 10 г порции руды на лотке устанавливает примерный состав руды.

Руда — мало кварцевая, присутствуют карбонаты (кальцит) и окристо-глинистые вещества, сульфиды отсутствуют. Ожидаемое содержание золота — ниже 5 г/т. Принимаем шлак типа сесквисиликата ($K = 1,5$). Навеска 100 г. Предварительный состав шихты определяем по данным табл. 32.

Т а б л и ц а 32. Расчет предварительного состава шихты

Компоненты руды	Содержание, %	Количество в навеске, г	Эквивалент SiO_2 при $K = 1,5$	Нужно SiO_2 , г
SiO_2	50	50	—	—
$CaCO_3$	20	20	0,45	9,0
Al_2O_3	8	8	1,32	10,6
FeO	15	15	0,62	9,3
Прочие	7	7	0,6	4,2
Итого на навеску	100	100	—	33,1

Норму расхода соды и глета на принятую навеску массой 100 г принимаем соответственно 100 и 120 г. Для ошлакования соды и части глета, переходящего в шлак, потребуется кремнезема

$$(100 \cdot 0,24) + (82 \cdot 0,202) = 59,0 \text{ г.}$$

а всего с учетом компонентов руды 92,1 г

Вычитая из этого количества 50 г SiO_2 , содержащегося в навеске руды, получим дополнительное количество SiO_2 , необходимое для ошлакования. Оно равно 42,1 г. С учетом эквивалента буры это составит

$$42,1 \cdot 1,5 = 63,1 \text{ г } SiO_2$$

Из них 30 г может быть взято для шихты, а остальное количество заменено измельченным стеклом. Количество восстановителя (муки) с учетом восстановительной способности бумажного кулечка определим из расчета

$$\frac{35 - 4}{11} = 2,8 \text{ г.}$$

Окончательный расчетный состав шихты, г, следующий: 100 навески; 100 соды, 120 глета, 30 буры (безводной), 33 стекла, 2,8 муки, 15 покрышки.

6. Тигельная плавка руд II класса

Сульфидные руды вызывают затруднения в пробном анализе вследствие возможного образования штейна и шпейзы [66, 66].

Для анализа руд II класса применяют один из следующих методов плавки: а) с селитрой и избытком глета, б) с железом (осадительная плавка); в) с предварительным обжигом. Выбор метода зависит от состава руды.

Плавка с селитрой и избытком глета

Полному окислению сульфидов при этом методе плавки благоприятствуют основные высокоглинистые шлаки. Плавку с селитрой ведут быстро (30—40 мин) при более высокой температуре, более жидких шлаках, значительном количестве соды, минимальном количестве буры (особенно при цинковых продуктах) и с избытком глета. Глета рекомендуется брать 200—300 и до 400% от массы навески; при «атриазненных» продуктах (As, Sb, Cu, Zn, Ni) — соды не менее 100—150%

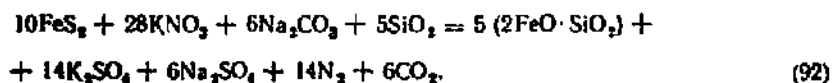
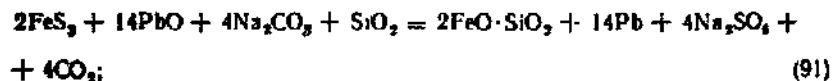


Рис. 68. Диаграмма расчета селитры (по данным И. Н. Плаксина):

1—3 — группа руд (см. табл.)

зуются эмпирическим правилом, по которому количество глета в шихте должно быть на 15—25% больше по отношению к тому количеству, которое необходимо для окисления сульфидов при плавке навески руды.

Для окисления сульфидов селитрой требуется добавлять в шихту повышенное количество соды, как это видно из следующих реакций:



Сульфаты калия и натрия почти нерастворимы в силикатном шлаке и, будучи легки, всплывают на его поверхность, образуя после затвердевания белый кристаллический солевой слой.

Кремнезем следует вводить в шихту в ограниченном количестве, чтобы не понижать окисляющего действия глета.

В присутствии пирротина или арсенопирита в руде свинец при плавке часто разбивается на мелкие корольки, легко запутывающиеся в шлаке; при вылавкивании пробы сначала сливается чистый шлак, за которым следует полоса шлака, наполненного свинцовыми корольками. Это явление наблюдается при слишком низкой температуре плавки либо при малом количестве кремнезема в шихте; оно может быть вызвано также присутствием окиси железа в шлаке.

Количество селитры, необходимое для плавки, определяют расчетом по восстановительному действию руды, если известен его минералогический состав, и окислительному действию селитры, а также с помощью предварительной пробы.

Для расчета количества селитры при различных содержаниях в руде сульфидных материалов И. Н. Плаксин [2] приводит диаграмму, показанную на рис. 68. В табл. 33 приведены данные о восстановительной способности руд 1, 2 и 3-й групп (см. кривые 1, 2, 3 на рис. 68).

Потери золота и особенно серебра в шлаках пробирной плавки с селитрой обычно получаются выше, чем в шлаках при плавке окисленных руд. Для этого способа тщательной плавки пользуются небольшими навесками (15—25 г), поэтому они мало пригодны для руд с низким содержанием благородных металлов.

В табл. 34 приведены примерные составы шихт для плавки сульфидных руд с селитрой [2].

Э. Берги [21] рекомендует следующий состав шихты для плавки руд с селитрой (табл. 35).

Для плавки свинцовых концентратов (56,1% Pb; 7,5% Cu; 5,6% Zn; 20% S) и промпродукта свинцовой флотации (37,1% Pb; 3,1% Cu; 18,4% Zn; S не определялась) рекомендуется шихта, состав которой приведен ниже [3].

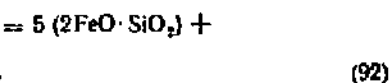
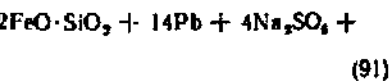
от массы навески, буры — не более 10—12 г. При этих условиях обеспечивается полное разложение пробы и предупреждается образование штейна.

Добавляемая в шихту селитра препятствует восстановлению избытка свинца против того количества его, которое требуется для полного извлечения золота и серебра.

Чистые сульфидные руды плавят на моносиликатный шлак. Плавку руд, содержащих сульфиды меди, мышьяка, сурьмы, теллура, никеля и висмута, ведут на более основные, субсиликатные шлаки.

Для загрязненных руд пользуются эмпирическим правилом, по которому количество глета в шихте должно быть на 15—25% больше по отношению к тому количеству, которое необходимо для окисления сульфидов при плавке навески руды.

Для окисления сульфидов селитрой требуется добавлять в шихту повышенное количество соды, как это видно из следующих реакций:



Сульфаты калия и натрия почти нерастворимы в силикатном шлаке и, будучи легки, всплывают на его поверхность, образуя после затвердевания белый кристаллический солевой слой.

Кремнезем следует вводить в шихту в ограниченном количестве, чтобы не понижать окисляющего действия глета.

В присутствии пирротина или арсенопирита в руде свинец при плавке часто разбивается на мелкие корольки, легко запутывающиеся в шлаке; при вылавкивании пробы сначала сливается чистый шлак, за которым следует полоса шлака, наполненного свинцовыми корольками. Это явление наблюдается при слишком низкой температуре плавки либо при малом количестве кремнезема в шихте; оно может быть вызвано также присутствием окиси железа в шлаке.

Количество селитры, необходимое для плавки, определяют расчетом по восстановительному действию руды, если известен его минералогический состав, и окислительному действию селитры, а также с помощью предварительной пробы.

Для расчета количества селитры при различных содержаниях в руде сульфидных материалов И. Н. Плаксин [2] приводит диаграмму, показанную на рис. 68. В табл. 33 приведены данные о восстановительной способности руд 1, 2 и 3-й групп (см. кривые 1, 2, 3 на рис. 68).

Потери золота и особенно серебра в шлаках пробирной плавки с селитрой обычно получаются выше, чем в шлаках при плавке окисленных руд. Для этого способа тщательной плавки пользуются небольшими навесками (15—25 г), поэтому они мало пригодны для руд с низким содержанием благородных металлов.

В табл. 34 приведены примерные составы шихт для плавки сульфидных руд с селитрой [2].

Э. Берги [21] рекомендует следующий состав шихты для плавки руд с селитрой (табл. 35).

Для плавки свинцовых концентратов (56,1% Pb; 7,5% Cu; 5,6% Zn; 20% S) и промпродукта свинцовой флотации (37,1% Pb; 3,1% Cu; 18,4% Zn; S не определялась) рекомендуется шихта, состав которой приведен ниже [3].

	Свинцовый концентрат	Промпродукт
Навеска руды	20	25
Сода	25	25
Глет	80	100
Бура	5	3
Селитра	18—23	25
Кварц	5	15
Масса получаемого свинцового сплава	28—33	34

Таблица 33. Восстановительная способность руд при различном содержании в них сульфидных минералов (исходная навеска 15 г, расчетный выход свинцового сплава 25 г)

Группа руд	Основные минералы	Восстановительная способность (ВС)	Среднее значение ВС	Группа руд	Основные минералы	Восстановительная способность (ВС)	Среднее значение ВС
1	Халькозин	4,8	4,1	2	Халькопирит	8,5	7,6
2	Галенит	3,4				8,9	
	Арсенопирит	7,0	7,0				
	Борнит	7,4	11,6	3	Пирит	11,6	—

Таблица 34. Шихта для плавки сульфидных руд с селитрой, г

Компоненты	Пиритный концентрат	Медный концентрат (по данным Иррихедмета)	Пиритно-мышьяковый концентрат
Навеска руды	25	20—25	20
Сода	35	30	40
Глет	75—100	120—200	60—80
Бура (прокаленная)	5	—	5
Кварц	5	15 (стекло)	10
Селитра	20	15—40	25

Таблица 35. Шихта для плавки чистых сульфидных руд, г

Компоненты	Чистый галенит			Чистый пирит			
	Чистый галенит	Чистый сфалерит	Чистый пирит	Чистый галенит	Чистый сфалерит	Чистый пирит	
Навеска руды	15	15	15	Бура (плав- лая)	0	10	5
Сода	19	21	25	Кварц	5	6	8
Глет	50	60	60	Селитра	5	23	35

Пример табличного расчета шихты для плавки проб с селитрой. Принимаем, что химический и минералогический составы руды известны. Предварительными плавками установлено, что восстановительная способность руды равна 3,06 и

Т а б л и ц а 36. Расчет предварительного состава шихты

Компонент	Содержание %	Количество в навеске, г	Эквивалент $\frac{MnO_2}{K \cdot 0,5}$	Нужно SiO_2 , г
SiO_2	49,3	24,65	—	—
Cu_2S	4,24	2,12	0,163	0,346
FeS_2	18,2	9,10	0,125	1,138
FeO	6,84	3,42	0,208	0,711
Al_2O_3	18,46	9,23	0,441	4,070
Прочие	2,96	1,48	0,2	0,296
Итого на навеску	100	50,00	—	6,561

окислительная способность селитры 4,12. Навеску руды для анализа принимаем равной 50 г, степень кислотности шлака K составляет 0,5. Руда восстановит свинец

$$50 \cdot 3,06 = 153 \text{ г.}$$

Данные предварительного расчета приведены в табл. 36.

Для получения свинцового сплава массой 33 г следует окислить $153 - 33 = 120$ г свинца + 3 г свинца, эквивалентного величине восстановительной способности бумажного кулика, поступающего в операцию. С учетом этого потребуется селитры

$$123 : 4,12 = 30 \text{ г.}$$

Количество глета и соды на принятую навеску руды 50 г принимаем соответственно 300 и 150%, или 150 и 75 г. Для ошлакования щелочи типа K_2O , образующейся при разложении селитры, части глета, переходящего в шлак, и соды при заданной степени кислотности шлака потребуется кремнезема

$$(117 \cdot 0,067) + (75 \cdot 0,142) + (30 \cdot 0,074) = 20,87 \text{ г.}$$

С учетом состава компонентов навески (см табл. 36) нужно дополнительно внести 6,561 г кремнезема, а всего требуется кремнезема $20,87 + 6,56 = 27,43$ г. При содержании последнего в навеске в количестве 24,65 г необходимо добавить в шихту

$$27,43 - 24,65 = 2,78 \text{ г.}$$

или в пересчете на эквивалент буры

$$2,78 \cdot 1,22 = 3,40 \text{ г.}$$

Окончательный расчетный состав шихты следующий, г: 50 навеска, 75 соды, 150 глета; 30 селитры, 3,4 буры.

Плавка с железом

Плавка состоит в восстановительно-осадительном плавлении руды с избытком соды и ограниченным количеством глета в присутствии избытка железа (в виде крупных гвоздей или прутьев, или полос). Главное различие между этим и другими способами плавки — в применении металлического железа как восстановителя и десульфуризирующего реагента. В основе процесса плавки лежат реакции разложения сульфидов и окиси свинца металлическим железом.

Если сернистое железо, образующееся в процессе контакта с сульфидами, выводить из сферы взаимодействия реагирующих веществ, то разложение сульфидов железом можно довести до конца. Для этого необходимо получить сильно основной натриевый шлак, который хорошо растворяет сернистое железо.

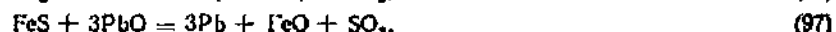
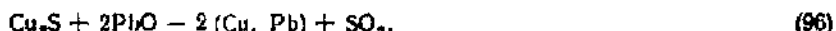
При плавке с железом часть серы пирита и других сульфидов улетучивается, часть окисляется небольшим количеством глета. Значительная часть серы растворяется в основном шлаке.

Весь глет, вводимый в шихту, восстанавливается железом и частично сульфидами по реакции



Количество свинцового сплава равно массе свинца, введенного в шихту в виде глета. Поэтому в шихту добавляют ограниченное количество глета (30—35 г).

При плавке протекают следующие реакции

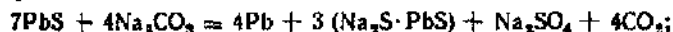


После того как восстановление глета окончилось, происходят реакции разложения сульфидов металлическим железом.



Присутствие заметных количеств Sb , As , Bi , Co , Cu , Ni , Te и Sn может затруднить и даже сделать невозможной плавку с железом.

Кроме этих реакций, при плавке с железом протекают реакции разложения сульфидов щелочами



Образующийся железонатриевый штейн растворяется в щелочном шлаке.

Лучшие результаты получаются при шлаках со степенью кислотности 0,5 (субсиликат), в которых около 75% кремнезема заменено бурой. При данном способе плавки применяют шлак моносилкатный и субсиликатный ($K = 1 + 0,5$). Способ плавки с железом можно применять в тех случаях, когда не требуется очень большая точность результатов определения.

Потери серебра при этом методе плавки увеличиваются вследствие повышенной растворимости его в щелочном сернистом шлаке.

При подборе шихты для плавки с железом количество соды принимают равными 200—300% от величины навески (табл. 37). В шихту вводят ограниченное количество буры — примерно 25% от массы соды. При отсутствии или малом количестве кремнезема в руде добавляют кварц в количестве 20% от массы буры (если руда содержит 2—3 г кремнезема, то последний в шихту не вводят).

Шихту тщательно перемешивают, загружают в тигель, вставляют в нее 2—3 железных гвоздя или один прут длиной 8—12 см. Плавку ведут медленно в течение 40—60 мин. По окончании плавки гвозди вынимают, осторожно постукивая о край тигля, и обмывают в шлаке. После удаления гвоздей пробу выливают в изложницу.

Иногда вследствие избытка кремнезема или недостатка соды в шихте и малой продолжительности плавки образуется штейн.

Недостатки способа — ограниченность применения, повышенные потери серебра в шлаках, длительность плавки.

Т а б л и ц а 37. Состав шихт для плавки с железом, г

Компоненты	Пирит-ная руда	Пирротин-ная руда	Сульфид-ный концентрат	Сульфидная руда (~15% сульфидов)	Цинковый концентрат (по данным Пиритрудмета)
Навеска руды	50	50	25—50	50	25
Сода	150	100—120	120	70	50
Глет	35	35—40	40	40	40
Бура	40	25	30	20	50
Кварц	—	—	—	—	—
Винный камень	—	—	—	—	—
Мука	—	—	2	2	2
Стекло	—	10	—	2	20
Железная проволока (диаметр 6 мм, длина 200 мм)	2—3	2—3	1—2	1	1

Плавка с предварительным обжигом

Этот способ применяют преимущественно для руд и продуктов с низким содержанием благородных металлов и высоким содержанием углерода и сульфидов (пирита, пирротана, углистых сланцев).

Предварительный обжиг дает возможность удалить серу, мышьяк и частично сурьму, затрудняющие плавку. Обжиг производят в шамотных или металлической лодочках, внутреннюю поверхность которых предварительно покрывают тонким слоем мела или окиси железа во избежание прилипания к ней обжигаемого материала. Обжиг начинают при 450—500° С. Обжигаемую руду периодически перемешивают гребком. После того как миует опасность спекания или сплавления материала, температуру муфеля постепенно повышают до 650—700° С и при этой температуре ведут обжиг до полного удаления серы.

В случае декрипитизирующих руд, содержащих пирит и свинцовый блеск, шамотную лодочку накрывают другой такой же перевернутой лодочкой или куском асбеста.

Иногда для предотвращения приплавления руды к лодочке перед обжигом на дно ее насыпают слой измельченного (предварительно взвешенного) кварца, а затем навеску руды. При дальнейшей плавке кварц используют в качестве флюса. Количество кварца берут в зависимости от характера материала. В случае сильноосновных руд количество кварца должно быть не более 30—40% от массы навески.

Большинство сульфидов при обжиге переходит в сульфаты, которые в свою очередь с повышением температуры разлагаются с образованием окислов и удалением серы в виде SO₂.

При значительном содержании меди и цинка в огарке необходимо применять комбинированный способ обработки с предварительным выщелачиванием этих металлов разбавленной серной кислотой из огарка.

При окислительном обжиге достаточно полно могут быть удалены сера, углерод, селен. Продукт обжига плавят как руду I класса, а при большом содержании окиси железа — как руду III класса. Недостатками способа плавки с предварительным обжигом является его длительность и возможность потерь благородных металлов как механических, так и вследствие улетучивания.

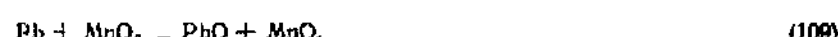
Обжиг необходимо производить медленно, не допуская сплавления или спекания руды, при которых в сульфиды перейдет большая часть золота и серебра.

Спеченная или оплавленная проба считается потерянной.

В случае, когда известен химический состав анализируемой пробы, расчет шихты для плавки руды с предварительным обжигом может быть произведен по схеме, описанной в работе [33].

7. Тигельная плавка руд III класса

Руды этого класса содержат высшие окислы железа (Fe₂O₃, Fe₃O₄) и марганца (MnO₂). Чтобы эти окислы ошлаковать, необходимо их восстановить до закиси. Присутствие высших окислов железа и марганца обуславливает окислительную способность анализируемого вещества, что видно из следующих реакций:



Если бы шихта, приготовленная для этих руд, содержала бы только обычное количество восстановителя, то оно было бы полностью израсходовано на восстановление имеющихся окислов, и на получение свинцового сплава не хватало бы восстановителя. Поэтому перед плавкой руд этого класса проводят предварительную пробу для определения окислительной способности руды. Анализ руд и огарков ведут таким же способом, как и руд I класса с добавлением требуемого избытка восстановителя.

Иногда при плавке окисленных руд и огарков вследствие неполного восстановления высших окислов до закиси получают вязкие железистые шлаки, значительно затрудняющие плавку.

Для предупреждения потерь благородных металлов окись железа должна быть восстановлена до закиси.

В табл. 38 приведены составы шихт для плавки окисленных и обожженных руд.

Т а б л и ц а 38 Составы шихт для плавки огарков и окисленных руд, г

Компоненты	По данным В Я Мосто в ча		По данным И П П Аксина				По данным Ирг-рудмета	
	обоженные продукты						огарки от пирит-ных и мышья-ковых концентратов	огарки, содер-жащие медь до 5%
	гексатитовая руда	обоженные концентраты	огарки руды	мышьяковистые руды	пирротин-ные концентраты	пирротин-ная руда с шлаком		
Руда (огарок)	50	30	100	50	20	40	25—50	25—50
Сода	30	30	100	60	35	40	60	60
Глет	50	45	120	70	40	75	40	75—90
Бура	30	30	20	10	5	20	25	25
Стекло	10—25	—	25	20	15	—	25	25
Кварц	30	20	—	—	—	20	—	—
Мука	7	5	*	*	*	*	4	4

* * По данным предварительной пробы.

8. Тигельная плавка руд IV класса

К этому классу относятся руды и продукты их обработки, содержащие значительные количества примесей, затрудняющих плавку и требующих предварительной обработки. К ним относятся сульфидные руды, богатые цинком, теллуристые руды, руды и продукты со значительным содержанием меди, железа, хрома, никеля, кобальта, олова, висмута, мышьяка, сурьмы.

Плавка сульфидных руд, богатых цинком

Сульфидные руды со значительным содержанием цинка вызывают осложнения как при плавке с селитрой, так и при плавке с предварительным обжигом. Такие руды рекомендуют предварительно обжигать, а затем удалять окись цинка из огарка выщелачиванием 10%-ной серной кислотой при нагревании. Полученный остаток после выщелачивания плавят.

Обжиг проводят при температуре не выше 650—700° С во избежание перехода окиси цинка в трудно растворимые ферриты.

Для растворения берут 400—500 мл H_2SO_4 . Продолжительность выщелачивания равна 2—3 ч. При обработке кислотой серебро частично переходит в раствор. Поэтому до фильтрования остатка его необходимо осадить.

Серебро обычно осаждают в виде хлорида прибавлением 0,01 н. хлористого натрия. Для этого готовят раствор, содержащий 5,45 г NaCl на 1 л; 1 мл такого раствора эквивалентен 10 мг серебра.

Для получения 0,01 н. раствора берут 12 мл указанного раствора и доводят водой до 100 мл.

Отфильтрованный осадок высушивают и плавят.

Плавка руд и продуктов с высоким содержанием меди

При тигельной плавке материалов со значительным содержанием меди большая часть этого элемента переходит в свинцовый сплав, вызывая потери золота и серебра при купелировании; кроме того, при разваривании сильно медистых королек неизбежно получение пылевидного золота. Максимально допустимое количество меди в шихте при тигельной плавке составляет около 7,5 г [2].

К сульфидным рудам, содержащим медь, применяют специальные способы плавку с селитрой на высокоглистистый шлак с показателем кислотности 0,5 или плавку с предварительным обжигом и последующим растворением меди.

Плавка медистых руд и продуктов основана на растворимости меди в сильно основном глистистом шлаке, для чего в шихту вводят большой избыток глета (до 300 ч. PbO на 1 ч. Cu). Для ослабления разъедающего действия высокоглистистого шлака берут 1 ч. SiO_2 на 15—20 ч. PbO ; буры совсем не применяют; соду берут в количестве, равном навеске руды. В качестве смеси для покрывки используют соду и буру. Плавку проводят быстро (за 20—30 мин) и сразу при высокой температуре (1100—1150° С).

В табл. 39 приведены примерные составы шихт [3] для плавки руд и продуктов с высоким содержанием меди.

Т а б л и ц а 39. Примерные составы шихт для плавки руд и продуктов с высоким содержанием меди, г

Компоненты	Концентрат (8—15% Cu ; 2—4% S)			Компоненты	Штейн (20—45% Cu ; 30% S)		
	Концентрат (8—15% Cu ; 2—4% S)	Штейн (20—45% Cu ; 30% S)	Штейн		Концентрат (8—15% Cu ; 2—4% S)	Штейн (20—45% Cu ; 30% S)	Штейн
Навеска	30	15	15	Кварц	8	12	12
Сода	30	25	25	Селитра	40—60	18	18
Глет	150	200	200				

В практике пробирного анализа широко применяется комбинированный метод определения золота и серебра в рудах и продуктах с высоким содержанием меди. Навеску руды (от 10 до 100 г) обжигают при температуре не выше 700° С. Обожженный продукт растворяют в 10%-ной H_2SO_4 при нагревании. Затем осаждают серебро хлористым натрием, кипятят, фильтруют, сушат и плавят, как руды I или III класса. При правильно проведенном обжиге способ дает точные результаты.

Плавка руд, содержащих никель и кобальт

Присутствие никеля и кобальта в пробах в значительных количествах затрудняет плавку и требует предварительного их удаления. Максимальное допустимое количество никеля при тигельной плавке составляет 4 г [2].

Для руд, содержащих небольшое количество никеля, обычная тигельная плавка дает удовлетворительные результаты. Сульфидные руды с высоким содержанием никеля плавят с селитрой на высокоглистистый шлак с показателем кислотности 0,5.

Для руд со значительным содержанием никеля более высокие и воспроизводимые результаты дает комбинированный метод. Навеску руды обрабатывают крепкой азотной кислотой (100 мл кислоты на 15 г руды) при нагревании, затем разбавляют дистиллированной водой. К пробе добавляют раствор NaCl в количестве, достаточном для полного осаждения серебра в виде хлорида, но избегая значительного избытка его. Осадок отфильтровывают, сушат и плавят.

Плавка руд и продуктов, содержащих висмут

Висмут редко встречается в количествах, затрудняющих пробирный анализ; его присутствие существенно не влияет на результаты определения золота, но может быть причиной ошибки в определении серебра, так как некоторое количество висмута удерживается серебряным корольком. Висмут — единственный металл, который ведет себя при купелировании подобно свинцу. При комбинированном методе висмут перед плавкой удаляется выщелачиванием 11N $_2$ или H_2SO_4 . В этом случае серебро необходимо осадить перед фильтрованием в виде хлорида. Осадок сушат и плавят.

Плавка золотосодержащих оловянных руд

Э. Бегби [21] и В. Я. Мостович [3] считают, что тигельная проба по шихте приведенного ниже состава (в г) дает вполне удовлетворительные результаты определения золота и серебра в золотосодержащих оловянных рудах. 25 руды; 40 соды; 10 буры; 60 сурика (Pb_3O_4), 1,5 древесного угля. При таком составе шихты олово переходит в легкоплавкий станнат натрия (Na_2SnO_3).

Плавка руд и продуктов, содержащих значительное количество окиси железа и окиси хрома [49]

Наличие в пробе больших количеств окиси железа и окиси хрома приводит к получению заниженных результатов при определении золота и серебра, что вызывается тугоплавкостью этих соединений.

Повышенная вязкость шлаков замедляет оседание капель расплавленного свинца. Кроме того, свободные окислы железа и хрома вызывают эмульгацию расплавленного свинца, вследствие чего за время плавки он не успевает полностью собраться и осесть на дно тигля.

Для получения надежных результатов рекомендуется удалять окись железа растворением его в соляной кислоте в присутствии хлористого олова и остаток анализировать обычным пробирным методом. Можно также проводить плавку с предварительной сульфатизацией или плавку на железонатриевый шлак.

При наличии окиси хрома навеску следует обрабатывать царской водкой с последующим осаждением золота из растворов и определением его пробирным путем.

Плавка золотосодержащих теллуристых руд

Теллур является одним из постоянных спутников золота. Для него характерно образование большого числа природных соединений с золотом. Наиболее распространенными являются теллуриды золота и серебра. Содержание теллура в рудах обычно незначительно — порядка тысячных и десятитысячных долей процента. Главными местами концентрации теллура являются рудные месторождения (колчеданные, медные и полиметаллические). Теллур с кислородом образует три оксида: TeO , TeO_2 и TeO_3 . Наиболее распространена двуокись теллура TeO_2 , которая плавится и кипит при температуре 732°С и менее летуча, чем элементарный теллур. Температура плавления теллура 452°С.

Определение золота и серебра в рудах, содержащих значительное количество теллура, всегда считалось одним из трудных случаев. Трудность анализа заключается в получении воспроизводимых результатов при повторных анализах. Э. Берге [21] считает, что основной причиной расхождения результатов повторного анализа являются большие затруднения при отборе проб и в меньшей степени причинами, связанными с присутствием теллура при пробирном анализе.

По данным В. Я. Мостовича [3], наиболее важными условиями для получения правильных результатов являются тонкое измельчение руды (до 0,071 мм), тщательное перемешивание и большой избыток глета при плавке. В присутствии избытка глета теллур окисляется в теллуридовую окисную свинец, растворяющийся в шлаке, при недостатке глета образуется сплав теллура со свинцом, избыток теллура улетучивается в виде TeO_3 .

Плавку ведут при возможно низкой температуре. Потери золота значительно сокращаются в присутствии серебра.

И. Н. Пляскин [2] рекомендует плавить сульфидные руды с высоким содержанием теллура с селитрой на высокоглистистый шлак с показателем кислотности 0,5—1,0. Плавку ведут медленно и заканчивают при возможно низкой температуре. Величину навески выбирают с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 0,1—0,2 г теллура [2]. В настоящее время высказывается предположение, что теллур переходит в шлак в виде черной закиси теллура (TeO). В некоторых случаях рекомендуется применять комбинированные методы для предварительного удаления теллура посредством обжига или выщелачивания перед тигельной плавкой.

По данным ЦНИГРИ, при незначительном содержании теллура не оказывает существенного влияния на потери золота и серебра. При содержании теллура в свинцовом сплаве более 0,5% увеличиваются потери серебра и в меньшей степени золота.

Теллур в процессе купелирования понижает поверхностное натяжение расплавленного свинца, в результате этого некоторые частицы сплава проникают в каплю, а другие остаются на капле в виде отдельных мелких корольков. При содержании теллура в свинцовом сплаве свыше 5% имеет место полное поглощение королька.

На рис. 69 показаны корольки после купелирования свинцовых сплавов с различным содержанием теллура. Серебряные корольки с содержанием 0,8—1% Te светлые, блестящие, имеют сферическую форму. При 1,5% Te корольки приобретают матовый цвет, как бы покрываются пленкой. При содержании в свинцовом сплаве свыше 2% Te корольки теряют сферическую поверхность, превращаясь в расплывчатую лепешку матового цвета, очень крепко удерживающуюся на поверхности капли. При содержании более 4,5% Te корольки совсем исчезают. На месте королька образуется темное пятно.

Для определения золота и серебра в рудах и продуктах их обработки при незначительных содержаниях теллура рекомендуется тигельная плавка на высокоглистистый шлак при умеренной температуре.

Размер навески ограничивается предельно допустимым количеством металла-примеси. Лучше брать меньшую навеску, чем увеличивать количество глета.

При повышенном содержании теллура в исходном материале рекомендуется плавка с предварительным удалением теллура обжигом при температуре 600—700°С.

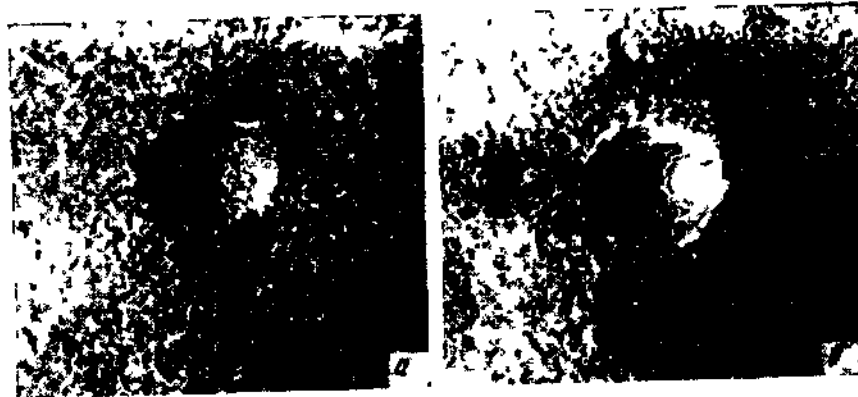


Рис. 69 Серебряный корольек с содержанием теллура 1,5% (а) и 3% (б)

Плавка руд и продуктов, содержащих сурьму и мышьяк

Для определения золота и серебра в сульфидных рудах, содержащих сурьму, используют три метода: плавку с селитрой и избытком глета, плавку с предварительным окислительно-восстановительным обжигом, плавку с предварительным удалением сурьмы растворением в сернистом натрии (Na_2S) [67, 68].

Наиболее распространенный метод анализа — плавку с предварительным обжигом — часто осуществляли по схеме двухстадийного обжига, который при значительном содержании сурьмы и мышьяка приходилось повторять многократно.

Исследованиями ЦНИГРИ выявлено, что аналогично в поведении сурьмы и мышьяка при обжиге, плавке и купелировании не наблюдается. При проведении пробирного анализа руд и технологических продуктов процесс окислительно-восстановительного обжига не обеспечивает достаточного удаления сурьмы. Установлено, что после 10 ч обжига сурьмянистого концентрата в огарке остается сурьма в количестве до 30% от исходного ее содержания. В процессе обжига сульфидных мышьяковистых руд при 500—600°С мышьяк улетучивается на 90—95%.

При тигельной плавке сурьма хорошо извлекается в свинцовый сплав, вызывая большие потери серебра и золота при купелировании. При значительном содержании сурьмы в свинцовом сплаве (выше 2,5%) купелирование нарушается на капле образуются корки, которые при остывании заметно расширяются в объеме, что приводит к образованию трещин и разрушению капелек.

Мышьяк переходит в свинец в небольших количествах и не вызывает при дальнейшем купелировании сплава значительных потерь золота и серебра.

Для определения золота и серебра в сульфидных сурьмянистых рудах и технологических продуктах по одному из методов рекомендуется предварительно обрабатывать навеску 3% ным раствором сернистого натрия, что обеспечивает достаточно полное удаление сурьмы в раствор, благородные металлы при этом остаются в остатке от выщелачивания.

Для определения золота и серебра в сульфидных мышьяковистых рудах и технологических продуктах рекомендуется окислительный низкотемпературный обжиг или окислительный обжиг с содой с последующим водным выщелачиванием образующейся при обжиге мышьяково-натриевой соли.

Исследованиями ВНИИцветмета [67] установлено, что некоторые продукты цветной металлургии с высоким содержанием сурьмы можно анализировать непосредственно пробирным методом — плавкой с избытком глета, минимальным количеством кварца и увеличенным количеством соды. При соотношении глета к величине навески в пределах (2—8) 1 метод позволяет получить свинцовый сплав с содержанием сурьмы менее 2%.

Таблица 40. Состав шихт для материалов, содержащих сурьму

Продукт	Sb, %	Шихта г					
		взвеса	глет	сода	бура	селитра	уголь
Черновая сурьма	86—99	25	150—130	80	25	6—16	—
Флотоконцентрат	30,0	25	120	60	30	16	—
Концентрат:							
отсадочный	32,5	25	120	60	30	10	—
столовый	34,0	25	120	60	30	—	0,4
Пыль:							
циклонная	45,0	25	100	70	25	—	0,3
камерная	46—47	25	100	70	25	—	—
мелочных филь-							
тров	57	25	100	70	25	—	0,3
Огарок	24,5	25	80	100	35	—	0,6
Шлак	1,5	50	75	50	30	—	0,5

В табл. 40 приведены рекомендуемые ВНИИЦветметом составы шихт для различных продуктов цветной металлургии в зависимости от содержания в них сурьмы (57).

Таблица 41. Содержание золота в продуктах с высоким содержанием сурьмы в зависимости от методов его определения

Продукт	Крупность золотого, мм	Содержание, %			Метод определения золота				
		Sb сульф	Sb окисел	S сульф	обжиг с NH_4Cl	обработка с K_2S	окислительная плавка	окислительная осадительная плавка	
Концентрат									
	I	—0,5	30,6	4,1	13,2	$\frac{22,6}{13,1}$	$\frac{19,2}{10,0}$	$\frac{25,6}{10,1}$	$\frac{24,6}{7,8}$
	II	—0,1	26,5	5,2	20,7	$\frac{3,1}{21,1}$	$\frac{3,8}{21,2}$	$\frac{4,8}{3,0}$	—
	III	—0,1	28,9	—	6,5	—	—	$\frac{38,0}{5,7}$	$\frac{39,0}{5,5}$
IV	—0,1	32,2	—	18,0	—	—	$\frac{55,9}{10,0}$	$\frac{64,2}{4,3}$	
Огарок									
	—0,1	0,2	27,0	4,7	$\frac{2,4}{11,2}$	—	$\frac{2,2}{7,0}$	$\frac{2,6}{8,1}$	

Примечания: 1. В числителе — содержание Au, г/т, в знаменателе — коэффициент взвешивания. 2. Шихта для окислительно-осадительной плавки, г: 25 взвеса; 40 глета; 10 стекла; 20 селитры и два брикета, состоящие каждый из 15 г глета и 2,5 г железной опилки. Связующее вещество — жидкое стекло.

Для массового анализа сульфидных проб с высоким содержанием сурьмы Иргиредметом рекомендована окислительно-осадительная плавка на высоколегитный шлак, применение которой не требует определения восстановительной способности каждой пробы.

Окислительно-осадительная плавка относится к числу комбинированных процессов и состоит из двух стадий. В первой стадии происходит разложение материалов, окисление сульфидов селитрой и ошлакование сурьмы. По окончании первой стадии плавки в пробу вводят глет с железными опилками в виде брикетов, при этом происходит коллектирование благородных металлов.

В табл. 41 приведены сравнительные данные, полученные в Иргиредмете при анализе продуктов с высоким содержанием сурьмы

9. Специальные методы пробирной плавки на золото и серебро

Плавка руд и продуктов на железонатриевый шлак

В 1950 г в лаборатории благородных металлов Северо-Кавказского горно-металлургического института для сокращения расхода глета и буры был разработан способ плавки золотосодержащих кварцевых, сульфидных руд и огарков на так называемый железонатриевый шлак [59].

Проведение испытаний показало, что применение соды и окиси железа вместо глета и буры как шлакообразующих компонентов при условии соблюдения примерного соотношения между основными компонентами шихты SiO_2 , Fe_2O_3 и Na_2CO_3 , равного 20 : 30 : 50, обеспечивает получение жидкоплавкого шлака, удовлетворяющего требованиям тигельной плавки.

Основная функция буры в этом случае — создавать вязкость шлака в первый период и способствовать коллектированию благородных металлов свинцом — заменяется «промывкой» шлака в конце плавки смесью глета и восстановителя.

По точности анализа на золото метод плавки на железонатриевый шлак не уступает плавке на обычный пробирный шлак, а в некоторых случаях превосходит ее (в частности, при анализе богатых концентратов и сульфидных руд), а по серебру дает более точные результаты.

Пробы по этому способу плавят в шамотных тиглях с крышкой, помещенных в хорошо разогретую плавильную печь. Через 30—40 мин после того, как шлак станет жидкоплавким, температуру в тигле несколько понижают (открытием печи и крышки тигля) и вводят шпильками бумажный пакет «промывкой», состоящей из 20 г глета, 5—10 г соды и 3 г крахмала. Затем тигель снова закрывают, ставят в печь и плавку продолжают при повышенной температуре еще около 10 мин. При этом важно, чтобы шлак в тигле перед введением пакета «промывкой» не был переохлажден и не покрылся пленкой, иначе образовавшиеся корочки восстановленного свинца быстро укрупняются в крупные капли, и промывка будет малоэффективной.

По окончании плавки содержимое тигля выливают в наложницу, а полученный сплав доводят обычным методом.

Составы руд и шихт для плавки проб на железонатриевый шлак приведены в работе [33, с. 143—144].

Потери золота в шлаках при плавке на железонатриевый шлак богатых проб с содержанием золота 40—60 г/т составляют 1—3% и серебра 3—10%. При плавке богатых огарков (4,5—8 кг/т) потери золота не превышают 0,12% и серебра не более 1%. При плавке руд с содержанием золота 4—11 г/т потери его в шлаках не превышают 3—7% (при обычной тигельной плавке 4—8%) и по серебру 20—30% (при обычной тигельной плавке 30—47%) при исходном содержании серебра 12,5—25 г/т.

Температура плавления железонатриевого шлака несколько выше, чем боросиликатного глетистого; плавку в этом случае ведут с некоторым перегревом. При плавке на железонатриевый шлак могут быть использованы либо чистая окись железа (Fe_2O_3), либо чистая окисленная железная руда типа гематита. Fe_2O_3 можно также получить разложением $Fe_2(SO_4)_3$ или прокаливанием $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Применение медной плавки в пробирном анализе

Для сокращения расхода глета в некоторых случаях рекомендуют пропустить плавку проб с применением окиси меди [70—72]. При этой плавке в качестве коллектора используют тонкий порошок окиси меди в количествах, необходимых для получения медного королька массой 8—12 г (при навеске анализируемого материала 25—50 г).

В работе [72] указывалось, что медь, взятая в шихту в виде окиси, является весьма совершенным коллектором для золота и серебра при достаточном ее соотношении к благородным металлам, присутствующим в пробе, и тщательном перемешивании с компонентами шихты.

Т а б л и ц а 42. Составы шихт для плавки проб на медный сплав (по Н. Н. Плавкину), г

Компонент	Кварцевые руды			Компонент	Окисленные руды и огарок		
	Кварцевые руды	Окисленные руды и огарок	Сульфидные руды		Кварцевые руды	Окисленные руды и огарок	Сульфидные руды
Руда	100	50	25—50	Окись меди	10—15	10—15	15
Сода	100—200	50—75	75—150	Уголь	2—2,5	2,5	1
Бура	—	6—8	—	Гвозди	1	1—2	2—3
Стекло	—	12—25	25—50				

* С небольшим количеством сульфидов

Отмечено, что при анализе кварцевых руд с небольшим содержанием сульфидов, а также большинства окисленных руд и огарков при тщательном проведении пробирной плавки можно получить удовлетворительные результаты по определению благородных металлов. Руды, богатые сульфидами, предварительно обжигают.

В процессе плавки на медный сплав в качестве флюсов используют соду, кварц или стекло (в некоторых случаях буру), а для сульфидных продуктов в качестве десульфуризатора — металлическое железо в виде прутков или гвоздей. Восстановитель может быть любым из обычно применяемых в пробирном анализе.

Составы шихт для плавки проб на медный сплав приведены в табл. 42.

Температуру плавления пробы при плавке на медный сплав следует поддерживать в пределах 1200° С, что особенно важно при работе с тугоплавкими материалами, содержащими значительное количество кремнезема, окиси цинка, окиси железа и некоторых других компонентов.

Получаемый после плавки медный корольок тщательно очищают от шлака и разваривают в х. ч. азотной кислоте (плотность 1,26 г/см³). Сплав растворяют в конической колбе емкостью 250 мл при нагревании на песчаной бане (с часовым стеклом). Продолжительность растворения медного королька составляет в среднем 40—50 мин и зависит от массы, состава и структуры сплава.

В осадке от растворения остаются губчатое золото и элементарная сера в виде тонкой пленки для отдельных комков на поверхности раствора. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, губчатый осадок золота переносят на фильтр и многократно промывают тонкой струей воды (отмывка от азотнокислой меди) до получения нормального цвета фильтрата.

Фильтрат при необходимости используют для определения в пробе серебра, для чего к нему добавляют 5—7 мл стандартного раствора NaCl (19 г/л), несколько минут кипятят для лучшей коагуляции AgCl, дают хорошо отстояться и затем фильтруют. Осадок сушат, шерберуют и купелируют со свинцом.

Для предупреждения образования нескольких центров купелирования, что может произойти при недостатке свинца, рекомендуется подготовить на капле свинцовую занозку и в нее спускать подготовленную пробу.

При испытании этого метода было отмечено [63, 73], что вследствие высокой температуры плавления меди последняя, не задерживаясь в расплаве шихты, быстро садится на дно тигля, что вызывает недостаточный контакт благородных металлов с частицами расплавленной меди, а следовательно, и неполноту извлечения их.

Кроме того, при содержании в пробе некоторого количества серы медь образует при плавке медный штейн, отделение которого от обычного шлака связано со значительными затруднениями.

Для серебра потери еще более возрастают [73].

Иргиредмет использует пробирную плавку на медный корольок для определения золота и серебра в медных концентратах. В сочетании со спектральным и атомно-абсорбционным определением золота и серебра в медном сплаве прием оказался весьма перспективным.

Оценка различных методов плавки руд

Пробирной лабораторией Иргиредмета проведена работа по сравнению различных методов плавки сульфидных руд, химический состав которых приведен в табл. 43.

Результаты анализа сульфидных проб различными методами тигельной плавки приведены в табл. 44.

Т а б л и ц а 43. Химический состав сульфидных руд, %

Номер пробы	Fe	Cu	Pb	S _{общ}	%O ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	As
1	21,2	0,39	0,5	17,16	49,7	He обн	1,38	0,58	0,37
2	31,84	0,32	He обн	24,0	12,34	1,0	9,74	6,68	0,41
3	26,54	0,61	То же	16,12	19,62	He обн	11,02	6,59	0,52
4	30,1	1,21	0,9	24,6	25,18	1,28	2,82	1,60	4,56
5	28,84	0,82	0,39	22,4	27,00	1,12	4,52	2,78	2,29

Т а б л и ц а 44. Содержание золота при использовании различных методов плавки, г/г

Номер пробы	Методы плавки					
	с содой	с железом	с предварительным обжигом	с предварительным кислотным выщелачиванием	на железозащитном шлаке	с окисью меди
1	110,8	108,7	107,2	108,3	109,6	87,4
2	12,8	12,2	11,6	12,2	12,5	9,8
3	13,0	12,8	12,4	12,0	12,8	10,6
4	33,1	32,8	32,4	31,4	33,2	18,9
5	37,4	37,8	36,3	36,2	37,6	31,4

10. Области применения пробирного анализа для определения золота и серебра [33]

В пробирном анализе золотые корточки взвешивают на пробирных весах с чувствительностью 0,01 мг. Навеска пробы массой 25 г отвечает содержанию золота 0,4 г/т.

Следующее ближайшее количество золота, которое практически можно взвесить, равно 0,02 мг, при навеске 25 г это будет соответствовать содержанию 0,8 г/т. Следовательно, количеством золота, отличающимся друг от друга на 0,01 мг при навеске 25 г, отвечают содержания золота, отличающиеся одно от другого на 0,4 г/т, при навеске 50 г — н. 0,2 г/т. При навеске 25 г анализ на золото для серебра может быть сделан с точностью до 0,4 г/т, а при навеске 100 г — с точностью до 0,1 г/т.

Этот показатель, выраженный в граммах на тонну и зависящий только от чувствительности весов и величины навески, является пределом теоретической точности пробирного анализа на золото или серебро.

Содержание золота и серебра в анализируемых материалах G , г/т, рассчитывают обычно по формуле

$$G = \frac{q}{n} 10^3, \quad (110)$$

где q — масса корточки, мг,
 n — величина навески для анализа, г.

Когда потери пробирного анализа еще находятся в пределах точности взвешивания, максимальная масса королька будет составлять

$$G_{\max} = \frac{V}{P} 10^3, \quad (111)$$

где G_{\max} — масса королька, мг,
 V — практическая точность взвешивания королька, мг;
 P — потеря золота или серебра при пробирном анализе, %

Точность определения золота и серебра в пробе S , г/т, может быть выражена формулой

$$S = \frac{V}{n} 10^3, \quad (112)$$

откуда величина навески для анализа (в г) будет составлять

$$n = \frac{V}{S} 10^3. \quad (113)$$

Для определения области применения пробирного анализа необходимо заранее знать значение G_{\max} , т. е. наибольшего содержания золота в граммах на тонну, при котором потери, свойственные пробирному методу анализа, еще не выходят за пределы принятой точности пробирных определений S . Подставив в формулу (110) значение величины n из формулы (113) и приняв G_{\max} вместо G из формулы (111), получаем

$$G_{\max} = \frac{V 10^3}{P} : \frac{V 10^3}{S} = \frac{V 10^3 S 10^3}{P V 10^3} = \frac{S}{P} 10^3 \quad (114)$$

Величину навески материала, необходимую для пробирного анализа, вычисляем по формуле (113), принимая при этом, что точность пробирного анализа определяется чувствительностью пробирных весов (0,01 мг). Что же касается точности определения золота, то, по Мостовичу, она должна быть не ниже 0,25 г/т. Тогда принимая значение S_{Au} равным 0,2 г/т и сделав соответствующие подстановки в формуле (113), получаем

$$n = \frac{0,01}{0,2} 10^3 = 50 \text{ г.} \quad (115)$$

Для определения границы применения пробирного анализа при определении благородных металлов в анализируемом материале можно также воспользоваться формулой (114); при этом, однако, следует задаться величиной возможной потери золота в шлаках и каплях, получаемой в процессе пробирного анализа.

Т а б л и ц а 45 Величины потерь золота в шлаках и каплях при различных условиях плавки

Номер опыта	Всего найдено золота, мг	Потери золота, %			Отношение серебра к золоту по массе
		в тигельных шлаках	в каплях	суммарные потери	
<i>Цементные капли</i>					
1—2	7,20	0,10	0,55	0,65	11 : 1
2—3	8,07	0,12	0,47	0,59	11,7 : 1
5—6	11,45	0,31	0,52	0,83	14 : 1
7—8	19,31	0,31	0,61	0,92	5,7 : 1
<i>Магнетитовые капли</i>					
9	30,22	1,10	0,10	1,11	11 : 1
10	29,45	1,25	0,08	0,33	10 : 1
11	31,16	0,17	0,08	0,25	11 : 1
12	28,61	0,23	0,19	0,42	1,8 : 1

О величине этих потерь при различных условиях плавки можно судить по данным табл. 45. Приняв среднее значение поправки по золоту равным 0,5% и оставляя по-прежнему значение S_{Au} равным 0,2 г/т, из формулы (114) будем иметь

$$G_{\max}^{Au} = \frac{S_{Au} 10^3}{P_{Au}} = \frac{0,2 \cdot 10^3}{0,5} = 40 \text{ г/т} \quad (116)$$

Следовательно при навеске исходной пробы 50 г и содержании золота до 40 г/т при пользовании магнетитовыми каплями определения золота будут достаточно точными без дополнительных поправок.

Для содержания золота свыше 40 г/т потери, естественно, будут возрастать и потребуются вводить поправку на опробование шлаков и каплей или же применять непробирные методы анализа. Точность определения золота в зависимости от величины навески для анализа при практической точности взвешивания на пробирных весах иллюстрируется следующими данными

Величина навески, г	5,0	10,0	25,0	50,0	100,0
Точность весового определения Au					
г/т	2,0	1,0	0,4	0,2	0,1
%	—	0,0001	—	0,00002	0,00001

Минимальная точность определения серебра S_{Ag} в сырье для условий свинцово-плавильных заводов может быть принята в пределах 20 г/т.

Для определения величины предельного содержания серебра в пробе необходимо задаться допустимой величиной потерь серебра при пробирных определениях P_{Ag} . При массе корольков до 50 мг потери серебра в шлаках и каплях ориентировочно можно принять в пределах 2%, тогда из формулы (114) получим

$$G_{\max}^{Ag} = \frac{S_{Ag}}{P_{Ag}} 10^3 = \frac{20 \cdot 10^3}{2} = 1000 \text{ г/т} \quad (117)$$

Из формулы (112) определяем предел необходимой точности практического взвешивания серебра в рассматриваемых условиях.

$$V_{Ag} = \frac{50 \cdot 20}{1000} = 1,0 \text{ мг,} \quad (118)$$

т. е. взвешивание серебряных корольков при исходных навесках 50 г и точности определения серебра в пределах 20 г/т можно осуществлять в пределах до 1 мг (взвешивание на аналитических весах).

Таким образом в концентратах, черном свинце, медном товарном штейне и прочих подобных продуктах определение золота и серебра пробирным методом можно проводить при соблюдении следующих условий: а) навеску для анализа брать не менее 50 г (при меньшем количестве увеличивать число навесок); б) золото в сырье определять с точностью 0,2 г/т и серебра до 20 г/т; в) золото взвешивать на пробирных весах, а серебро — на аналитических.

При содержании золота в продуктах до 40 г/т и серебра до 1000 г/т пробирный анализ с применением магнетитовых капель дает достаточно точные результаты. В этом диапазоне содержаний потери пробирного анализа не выходят за пределы принятой точности определения золота и серебра.

Более точные результаты по серебру можно получить с применением контрольных «чек».

Глава VIII. ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА (2, 3, 21)

1. Химизм процесса

Шерберная плавка состоит в окислительно-растворительном плавлении небольшой навески вещества с пробирным (зернистым) свинцом и бурой на шербере в камерной или муфельной печи.

В процессе шерберной плавки примеси окисляются и переходят в шлак, а благородные металлы коллектируются металлическим свинцом.

Окислительная атмосфера создается воздухом, поступающим в печь. Кроме воздуха, окислителем служит также глет, образующийся при плавке из расплавленного свинца.

Химические процессы, протекающие при шерберной плавке, сводятся к следующему:

1. Разложение сульфидных минералов в результате диссоциации:



При нагревании, кроме указанных реакций, происходит дегидратация гидратных соединений, разложение карбонатов и некоторых сульфатов.

2. Обжиг сульфидов и окисление примесей. Реакции обжига начинаются с окисления свинца, переходящего в глет. Затем начинаются реакции обжига сульфидов:



Обжиг стибнита (Sb_2S_3) протекает в две стадии:



Трехокись сурьмы — летучее соединение, удаляющееся при нагревании. Часть ее успевает окислиться до пентаоксида, которая переходит в шлак.

Аналогично сурьме окисляется сульфид мышьяка.

Окисление глетом происходит более интенсивно, чем кислородом воздуха:



3. При шлаковании имеют место следующие реакции



4. Восстановление металлов вследствие взаимодействия сульфидов и окислов протекает в результате экзотермических реакций



Реакции (136) и (137) нежелательны, так как медь трудно удаляется при купелировании из сплава ее со свинцом. Поэтому для материалов, содержащих медь, шерберную плавку рекомендуется проводить при относительно низкой температуре.

Растворимость окислов в глете — важная особенность шерберования.

В работе [2] приводятся следующие данные о растворимости окислов металлов в глете: для растворения 1 ч. (по массе) TiO_2 , SnO_2 , MnO , Fe_2O_3 , ZnO , Cu_2O требуется соответственно глета, ч. (по массе): 8; 12; 10; 10; 8; 1,8; 1,5.

Наибольшие затруднения вызывают окислы никеля вследствие их малой растворимости в глете.

2. Практика шерберования

Основными флюсами в шерберной плавке являются плавленая бура и глет, образующийся при окислении свинца. При отсутствии кремнезема в анализируемом материале в шихту добавляют в небольшом количестве (1—2 г) кварца в виде стекла. Бурю добавляют в количестве 1—5 г, пробирный (металлический) свинец — в количестве 30—70 г в зависимости от состава анализируемой пробы.

Навеску вещества 1—5 г смешивают на шербере с половинным количеством требуемого пробирного свинца. Смесь покрывают остальным количеством свинца, затем посыпают бурой. Шербер ставят в нагретую до светло-красного каления печь. Для предупреждения потери благородных металлов в порах шербера его предварительно глазируют смесью соды и плавленой буры.

В процессе шерберной плавки различают три периода. Первый период — расплавление — проводят при температуре 500—600° С при закрытых дверцах печи. Период считается законченным, когда на гладкой поверхности расплавленной массы исчезнут нерасплавленные частицы и среди темного комыла шлака обнажится ясный дымящийся металлический «глаз» свинца.

Второй период характеризуется реакциями окисления и шлакования. На этой стадии процесса температуру постепенно повышают до 900° С и открывают дверцы печи. Вследствие окисления свинца количество шлака растет; дымящийся «глаз» постепенно уменьшается и затем полностью затягивается шлаком. Дальнейшее окисление прекращается, и на закрытии «глаза» кончается второй период. Не следует вначале прибавлять к пробе много буры. В этом случае ввиду значительного количества шлака, образуемого бурой, преждевременно

закрывается свицовый «глаз», прекращается доступ воздуха к нему и вследствие этого проба может полностью разложиться.

Третий период — разжижение шлака — достигается повышением температуры печи до 1000—1050° С. Если шлака недостаточно или он густой, добавляют небольшое количество плавленной буры для его разжижения. После этого содержимое шерберы выливают в металлическую изложницу с ковшескими гнездами (рис. 70).

После остывания шлак отбивают. Если полученный свицовый сплав мягок и ковок и цвет шлака не указывает на присутствие значительного количества меди, никеля, кобальта, то его купелируют. Если сплав твердый (присутствие Cu, Sb) или крупный (Sb, S, As), то его повторно шерберуют с добавочным количеством свинца (40—50 г) и буры. Масса получаемого от повторного шерберования сплава не должна превышать 30—35 г.



Рис. 70. Шерберная изложница

Цвет шлаков и глазури на шербере дает представление о составе анализируемого вещества. Свинец при отсутствии других металлов дает глазурь от лимонно-желтого до бледно-желтого цвета. Значительное количество железа дает на шербере темную, почти черную глазурь с различными оттенками желто-коричневым, коричневым, темно-красным. Кобальт окрашивает глазурь в красный синий цвет. Светлый или темнокоричневый цвет глазури указывает на присутствие меди. Значительное количество железа маскирует этот цвет.

Цвет шлака в присутствии никеля и марганца мало отличается от цвета, даваемого железом. Никель по мере увеличения содержания его в шлаке дает окраску от коричневой до черной. При высоком содержании никеля шербер покрывается зеленым слоем окиси никеля. Марганец окрашивает шлак в коричнево-черный цвет. В присутствии одного мышьяка или одной сурьмы шлак имеет желтый цвет.

Шерберную плавку можно применять как самостоятельный метод анализа малых навесок (до 5 г) или как вспомогательную операцию (шерберование), проводимую со свицовым сплавом от тигельной или шерберной плавки со следующими целями:

- 1) сокращение массы свицового сплава, поскольку для уменьшения потерь благородных металлов при купелировании их масса не должна превышать 30—35 г;
- 2) очистка свицового сплава от вредных примесей, особенно в случае получения при плавке твердого или хрупкого сплава;
- 3) соединение нескольких свицовых сплавов в один с целью повышения в нем содержания благородных металлов.

Шерберная плавка как самостоятельный метод анализа наиболее пригодна для серебросодержащих руд и продуктов, а также для материалов с высоким содержанием золота.

Состав шихты для шерберной плавки различных материалов приведен в работе [33].

Величина навесок и число параллельных проб при шерберной плавке зависят от содержания серебра в пробе. В. Я. Мостович [3] рекомендует принимать следующие навески для анализа при содержании до 1% Ag 5,0 г, выше 1% Ag 2,5 г и при очень богатых пробах 0,5 г.

При определении золота в бедных рудах навески 3—5 г не дают достаточно точных результатов. Такие руды успешнее анализируют тигельной плавкой.

Шерберная плавка требует весьма тонкого измельчения исходной пробы. Количество навесок, необходимых для анализа серебра шерберной плавкой, зависит также от степени однородности пробы. Минимальное число навесок — две. В практике обычно пользуются следующими данными.

Ag, %	0,4	0,41—0,8	0,81—1,5	1,51—3	3
Число навесок	2	3	4	5	10

Потери благородных металлов при шерберной плавке вызваны окислением и шлакованием (эти потери ничтожны); летучестью благородных металлов; разбрызгиванием свинца (вследствие влажности шербера, присутствия CO₂, неполного перемешивания вещества со свинцом, слишком высокой температуры в начале второго периода и т. д.).

Глава IX. КУПЕЛИРОВАНИЕ И РАЗВАРИВАНИЕ

1. Основы купелирования

В результате тигельной или шерберной плавки получают свицовый сплав, в который практически извлекают полностью золото и серебро. Дальнейшая обработка свицового сплава заключается в отделении благородных металлов от свинца. Этот процесс называется купелированием. Купелирование состоит в окислительном плавлении свицового сплава на капели в камерной или муфельной печи при 850—900° С. В процессе купелирования свинец окисляется до окиси свинца, большая часть которой (до 98,5%) всасывается пористой массой капели, а оставшая часть испаряется. Окись свинца энергично окисляет неблагородные металлы, находящиеся в сплаве, растворяет окислы и вместе с ним поглощается капелью. Благородные металлы в виде королька остаются на капели.

Для осуществления процесса купелирования применяют пористые сосуды — капели, поверхность которых представляет собой минеральную перегорелку, проницаемую для расплавленного глета с растворенными в нем окислами неблагородных металлов и непроницаемую для свинца и благородных металлов. Для процесса купелирования существенное значение имеет качество матерьяла, из которого изготовлены капели, плотность капелей, зависящая от токости помола матерьяла, а также способ их изготовления.

Масса капелей должна превышать массу свицовых сплавов, подлежащих купелированию, примерно на 1/3. Капели предварительно нагревают в печи в течение 20—30 мин для удаления из них влаги и органических веществ. Когда температура капелей достигнет температуры печи, в них осторожно опускают свицовые сплавы, после чего закрывают дверцы печи для повышения температуры и более быстрого расплавления свинца.

Расплавившийся свинец вначале покрывается черной пленкой (окислы), которая через несколько минут исчезает и обнажает дымящуюся поверхность жидкого свинца. Это — первый период купелирования или «обнажение свинца», после которого начинается быстрое окисление свинца или собственно купелирование.

После «обнажения свинца» дверцы печи открывают для ускорения его окисления. Температуру печи понижают с целью уменьшения потерь благородных металлов.

Небольшая часть глета (около 1,5%) испаряется над поверхностью свинца и при нормальной температуре печи стелется по середине ее. Температуру понижают до тех пор, пока на передней внутренней поверхности капелей не начнут образовываться кристаллы так называемого перистого глета. Образование перистого глета хорошо наблюдается на капелях из костяной муки. Магнетитовые капели всасывают глет при более высокой температуре, поэтому образование перистого глета на их поверхности затруднено. При слишком низкой температуре купелирования кристаллы перистого глета образуются вокруг расплавленного свинца в виде кольца, которое постепенно увеличивается и покрывает весь свинец, вследствие чего купелирование прекращается.

Если купелирование будет продолжено после дополнительного разогревания сплава, полученные результаты будут заниженными. Если замерзание сплава начинается в начале купелирования, то его можно предотвратить быстрым поднятием температуры печи. К концу процесса купелирования температура должна быть повышена до 900° С, так как при уменьшении размеров свицового сплава сокращается количество тепла, выделяемого в результате окисления свинца, что также необходимо для удаления последних следов свинца из королька.

По мере того, как сплав обогащается серебром, форма его становится сферической. По поверхности свинца растекаются жирные пятна глета, которые всасываются стенками капли. К концу купелирования количество свинца уменьшается, пятна глета становятся реже и меньше и, наконец, совсем исчезают. На поверхности королька остается тонкая пленка окиси свинца, и вследствие неодинаковой ее толщины наблюдается интерференция света, в результате которой создается впечатление, будто корольок вращается и покрывается сменяющимися цветами радуги. Эта игра цветов продолжается несколько секунд, после чего корольок вспыхивает ярким блеском («бликование»), затем темнеет и затвердевает. На этом купелирование заканчивается. Капельки осторожно вынимают из печи и следят за тем, чтобы не происходило

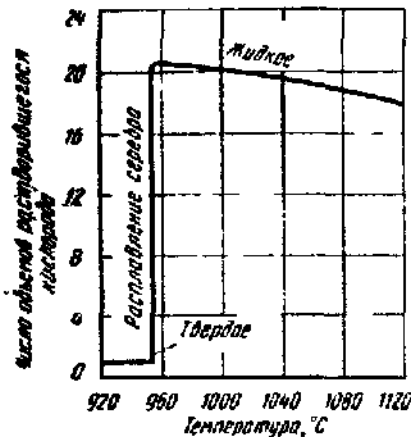


Рис. 71. Изменение растворимости кислорода в серебре в зависимости от температуры

не наблюдается даже при быстром вынимании капли из печи. Серебряный корольок, полученный в результате купелирования, должен иметь гладкую и блестящую поверхность, в нижней части не иметь корешков или выростов. Корольки небольшого размера должны иметь сферическую форму, более крупные — полусферическую.

Обычно свинцовые сплавы, полученные после плавки, купелируются без больших затруднений, но бывают случаи, когда руда содержит какую-нибудь примесь, которая проявляет себя в процессе купелирования. При купелировании свинцового сплава, не содержащего примесей, капля окрашивается в коричнево-желтый цвет. Примеси других металлов изменяют цвет капли и вызывают образование налетов на ее поверхности. Окиси цинка, железа, марганца, никеля, вольфрама, олова в небольших количествах растворяются в расплавленном глете. После расплавления они образуют на поверхности свинцового сплава вязкий шлак. При небольшом количестве шлак осаждается на стенках капли и не мешает купелированию.

Висмут в конце купелирования окисляется и поглощается каплей, оставляя небольшое оранжево-желтое кольцо вокруг королька (при купелировании висмут ведет себя подобно свинцу) [2]. Железо, кобальт, марганец образуют коричневый или черный шлак. Небольшое количество окиси железа растворяется в глете и окрашивает каплю в темно-красный цвет. Никель в значительном количестве вызывает преждевременное замерзание свинцового сплава, а в малых количествах окрашивает шлак в темно-зеленый цвет. Олово энергично окисляется и при значительном содержании покрывает свинцовый сплав тугоплавкой желтой коркой двуокиси олова SnO_2 , в результате чего купелирование прекращается.

«роста» корольков, так как под тонким слоем затвердевшего металла находится расплавленный металл, в котором растворено значительное количество кислорода.

На рис. 71 показано изменение растворимости кислорода в серебре в зависимости от температуры [2]. При быстром охлаждении серебряно-золотого королька происходит внезапное выделение кислорода, который разрывает поверхность пленку королька и образует видимые наросты. При этом часто наблюдается разбрызгивание жидкого металла, особенно это относится к продуктам с высоким содержанием серебра. Медленное остывание королька предотвращает рост королька или его разбрызгивание. Для этого капелю выдвигают в переднюю часть печи, покрывают опрокинутой горячей капелью и дают постоять несколько минут, после чего капелю медленно вынимают из печи. У корольков, содержащих 1/3 или более золота, роста

цинк при значительном содержании энергично окисляется с появлением зеленовато-белой окраски пламени с выделением густого белого дыма. Значительная часть окиси цинка конденсируется на капели. Присутствие цинка в свинцовом сплаве вызывает высокие потери золота и серебра при купелировании.

Сурьма при содержании в свинцовом сплаве более 2% образует желтый шлак, состоящий из окислов свинца и сурьмы. Шлак при затвердевании значительно расширяется в объеме, что может привести к образованию трещин и даже разрыву капли. Мышьяк действует аналогично сурьме, но встречается в свинцовом сплаве в меньших количествах. Теллур окрашивает горячую капелю в пунцовый цвет. При охлаждении окраска ее обычно бледнеет.

Медь при достаточном избытке свинца растворяется в глете и поглощается капелью, окрашивая поверхность ее в грязно-зеленый, иногда даже в черный цвет. Интенсивность окраски характеризует количество меди, присутствующей в свинцовом сплаве. Так как медь окисляется довольно трудно, она имеет тенденцию концентрироваться в свинцовом сплаве, а затем и в корольке, сообщая ему медный оттенок.

Некоторые примеси изменяют внешний вид королька. Присутствие металлов платиновой группы изменяет поверхность королька. Небольшое содержание платины придает корольку матовую поверхность. Свинцовые сплавы, содержащие большое количество платины, в конце купелирования дают серые, мышьястые корольки, прилипающие к капели. Теллур также дает матовую поверхность королька.

2. Потери золота и серебра при купелировании

При купелировании наблюдаются некоторые потери благородных металлов в результате их всасывания вместе с глетом пористой массой капли и улетучивания при высоких температурах.

Из работ [2, 3, 21] известно, что потери золота и серебра при купелировании зависят от температуры и продолжительности купелирования, от соотношения золота к серебру и свинца к серебру в исходном сплаве, от состава и количества примесей, поступающих со свинцовым сплавом на купелирование, и от качества капли.

Летучесть золота и серебра при высоких температурах изучали многие ученые и исследователи [2, 3, 74, 75]. По данным Т. К. Розе, летучесть золота увеличивается в присутствии других металлов — летучих и нелетучих — с повышением температуры нагрева. В. Я. Мостович и В. Плетнев показали [74], что химически чистое золото в пределах температур от 1100 до 1400°С нелетуче в струе воздуха.

Потери золота при купелировании значительно меньше потерь серебра. Это объясняется неокисляемостью золота и меньшей его летучестью по сравнению с серебром.

Ниже приведена зависимость потерь золота от температуры купелирования свинцового сплава, содержащего 200 мг золота и 10 г пробиричного свинца (по Лоджу) [2].

Температура, °C	775	850	925	1000	1075
Потери золота, %	0,155	0,385	0,460	1,435	2,99

При высокой температуре купелирования (>1000°С) уменьшается поверхностное натяжение свинца, и частицы последнего начинают купелироваться самостоятельно, в связи с чем потери золота заметно возрастают.

Значительно влияет на потери золота при купелировании соотношение между серебром и золотом в сплаве. Серебро при купелировании как бы защищает золото от повышенных потерь. При любых температурах потери золота тем меньше, чем больше серебра в корольке. Это наглядно показано на диаграмме, приведенной на рис. 72 [2].

Примеси, содержащиеся в свинцовом сплаве — медь, теллур, селен, цинк, мышьяк, сурьма, железо, олово, висмут, марганец, молибден, также повышают потери золота при купелировании.

О причинах летучести серебра высказаны самые разнообразные суждения, большая часть которых сводится к объяснению этого процесса образованием летучей окиси серебра, заметно диссоциирующей при высоких температурах.

По данным И. Н. Плаксина и А. Ю. Брехстедта [75], потери серебра в атмосфере кислорода при анализе бинарных сплавов доходят до 3,5% и возрастают пропорционально повышению температуры.

Летучесть серебра повышается в случае присутствия в бинарном сплаве примесей других металлов, особенно сурьмы, олова и меди (табл. 46).

Летучесть серебра в атмосфере углекислого газа по своей величине очень близка к летучести серебра в кислороде и несколько убывает в атмосфере азота и светильного газа. Основная причина летучести серебра при высоких температурах и в условиях неодинаковой газовой атмосферы — присутствие в жидком серебре растворенной окиси (или элементарного кислорода), повышающей поверхностное натяжение серебра и ускоряющей его испарение.

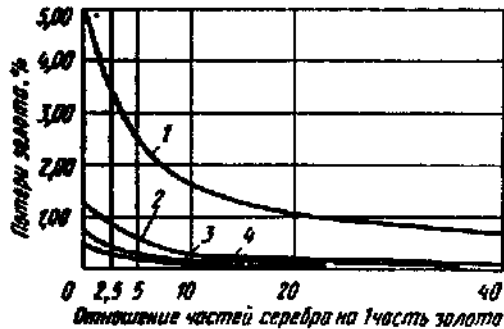


Рис. 73. Защитное действие серебра на золото при купелировании (по Санджеру) при 1100° С (1), 1000° С (2), 850° С (3) и 900° С (4)

Капельки выдает более 90% общих его потерь. Продолжительность купелирования значительно влияет на величину потерь серебра, поэтому масса свинцового сплава, вступающего на купелирование, не должна превышать 35 г. Свинцовый сплав большей массы рекомендуется сокращать шерберованием.

Общая потеря серебра при правильном и аккуратном проведении процесса купелирования обычно не превышает 1% от массы исходного серебра и только при малых количествах достигает 2%.

Потери серебра частично компенсируются «засадой» свинца, удерживаемого серебряным корольком (0,2—0,4%). На потери серебра при купелировании в сильной степени влияют следующие примеси: медь, сурьма, мышьяк, железо, олово, цинк, теллур, селен, висмут, молибден, марганец, вольфрам, кадмий. Эти компоненты рекомендуется удалить предварительным шерберованием.

Т а б л и ц а 46. Влияние температуры и различных соотношений компонентов в сплавах серебро—медь на летучесть серебра [75]

Отноше-ние Ag:Cu	Темпера-тура, °С	Продол-жительность на-блюде-ний, ч-мин	Летучесть, %	Отноше-ние Ag:Cu	Темпера-тура, °С	Продол-жительность на-блюде-ний, ч-мин	Летучесть, %
3 : 1	1055	1—17	1,74	1 : 1	1158	2—07	3,47
1 : 1	1055	2—25	2,07	1 : 3	1158	2—00	5,46
1 : 3	1055	2—49	5,65	3 : 1	1262	4—00	12,48
3 : 1	1158	2—24	3,66				

* С отсчетом от 1000° С.

В практике пробирного анализа (особенно при опробовании сплавов) для правильного представления о величине потерь золота и серебра при купелировании ставят так называемую корректировочную пробу — «чек» с определенным, заранее подготовленным составом сплава.

Величина потерь золота и серебра зависит, кроме того, от качества капелек. Обычно приготовленную партию капелек предварительно испытывают для определения размера возможных потерь благородных металлов при купелировании. Чаще всего это производят купелированием навески химически чистого серебра (100—200 мг) с 20 г пробирного свинца.

При опытах отмечают время начала и конца купелирования, фиксируют количество глета, поглощенного капелью, и ведут тщательный учет распределения серебра.

Размеры потерь благородных металлов зависят, кроме того, от так называемого «топографического фактора» — места, занимаемого капелью в печи. Влияние топографического фактора изучено в работе [78].

Как известно, потери серебра от всасывания капелью и улетучивания определяются по разнице в массе между исходной навеской металла и массой металла после купелирования.

Потери от всасывания капелью определяются чаще всего анализом материала капели. Для этого их обычно переплавляют.

Поскольку все материалы, из которых изготавливают капели, отличаются высокой тугоплавкостью (особенно магнетит), анализу подвергают не всю капель, а только часть ее, которая пропитана глетом. Непропитанную часть капели отбивают и отбрасывают.

Необходимо учитывать, что цемент и магнетит, образующие материал капели, являются основными, и для получения в процессе плавки удовлетворительного качества шлага требуется добавление в шихту значительного количества кислых флюсов. Для более полного извлечения серебра весь поглощенный глет должен быть восстановлен.

Ниже приводятся особенности опробования капелек различного вещественного состава.

Костяные капели. Пропитанную часть капели, которая состоит приблизительно из 50% костяной золы и 50% глета, взвешивают и измельчают до 0,15 мм.

Для ошлакования костяной золы на 1 ч (по массе) прибавляют, г. (по массе): 1½ соды, ½ плавеной буры, ½ фтористого кальция и 1/4 кварца. Восстановитель (муку, крахмал) добавляют в избытке для полного восстановления всего глета.

Примерный состав шихты для плавки костяных капелек, г, следующий: 60 материала капели (30 г костяной золы, 30 г глета), 45 соды, 20 буры (плавеной); 10 кварца; 15 фтористого кальция, 4 муки.

Плавку рекомендуется вести в горячей печи с целью быстрого расплавления шихты. Полученный свинцовый сплав должен весить почти столько же, сколько весил купелируемый на этой капели исходный сплав. Определение благородных металлов в свинцовом сплаве производят по обычной схеме пробирного анализа.

Шлак должен быть стекловидным, прозрачным, бесцветным.

Цементные капели. Пропитанную часть капели взвешивают и измельчают до 0,15 мм. В ней может содержаться около 40% цемента. Для ошлакования прибавляют соду — в два раза больше массы цемента, плавеную бурю — в равном количестве, кварц — в два раза больше. Добавляют 4 или 5 г муки и быстро плавят.

Примерный состав шихты для плавки цементных капелек, следующий, г: 60 материала капели (20 г цемента, 30 г глета), 40 соды, 20 плавеной буры; 40 кварца, 5 муки.

Магнетитовые капели. Пропитанная часть капели состоит почти на 60% из магнетита. Опробование магнетитовых капелек аналогично костяным и цементным с более повышенным расходом реактивов.

И. Н. Плаксин [2] для плавки магнетитовых капелек рекомендует следующий состав, г: 30 материала капели; 30 соды, 30 глета; 60 буры (плавеной); 5 муки.

Следует заметить, что определение серебра в материале капелек методом плавки не дает истинного представления об истинных потерях его, поскольку

Т а б л и ц а 47. Истинные и установленные потери серебра при купелировании, %

Цементные капли		Цементно-костяные	
потери, установленные методом меченых атомов	потери, установленные лессоним методом	потери, установленные методом меченых атомов	потери, установленные лессоним методом
4,48	3,90	2,8	1,66
4,59	3,86	2,5	1,20
4,26	3,75	2,1	1,28
4,19	3,70	2,13	1,50
4,96	3,40	2,16	1,24
4,15	3,72	2,5	1,62
4,01	3,62	—	—
4,07	3,68	—	—
Среднее 4,34	3,70	Среднее 2,49	1,41

масса удержанных корольком неблагородных металлов, или «засада», частично компенсирует потери серебра при взвешивании.

Результаты анализа истинных и установленных потерь серебра, полученные с помощью меченых атомов [79], показали, что установленные весовым (пробирным) методом потери ниже истинных потерь, определенных методом меченых атомов (табл. 47).

Установлено, что при определении потерь серебра в зависимости от состава капелек в условиях оптимальной температуры купелирования потери его на цементных каплях значительно выше, чем на магнетитовых и костяных, и не зависят от марки цемента. Цементные капли обладают наибольшей поглотительной способностью по отношению к серебру. Главная причина высоких потерь благородных металлов на цементных каплях — их высокая пористость, обусловленная физико-химическими особенностями поведения цемента в условиях высоких температур и повышенная (по сравнению с магнетитом) способность к смачиванию свинцом и его сплавами с золотом и серебром.

Наименьшие потери серебра получены на магнетито-цементных каплях (16% цемента) и магнетитовых каплях с жидким стеклом в качестве цементирующего вещества.

Качество капелек зависит также от гранулометрического состава материала капелек. Крупность частиц исходной массы имеет существенное значение, так как его главным образом определяется пористость капелек.

Наименьшие потери серебра и золота получены на каплях, изготовленных из магнетита, содержащего 85% класса — 0,15 мм [80]. Размеры потерь благородных металлов в процессе купелирования зависят также от конфигурации чашечек капелек.

В работе [81] указывается, что более глубокие капли (с глубиной чашечки не менее 8 мм) позволяют снизить потери серебра.

3. Разделение и квартование золото-серебряных корольков

Полученный в результате купелирования корольек представляет собой сплав благородных металлов, обычно золота с серебром, в различных соотношениях с преобладанием того или другого металла. Разделение золота и серебра или разваривание королька производят растворением в кислотах. Обычно для этой цели

пользуются азотной кислотой. Иногда применяют серную кислоту. Растворение серебра в разбавленной азотной кислоте происходит по реакции



В крепкой азотной кислоте растворение идет по следующей реакции:



Полученный после купелирования корольек очищают от остатков капелек и расплющивают в пластинку для более полного растворения серебра.

Для достижения полного разделения золота и серебра необходимо, чтобы отношение серебра к золоту в сплаве было не меньше 3 : 1.

Розе [3] рекомендует следующие соотношения серебра к золоту при разделении

Абсолютная масса золота в корточке, мг	< 0,1	0,2	1,0	10	50
Требуемое отношение Ag : Au	(20—30) : 1	10 : 1	6 : 1	4 : 1	2,25 : 1

При малых количествах серебра образуется «засада», при более высоких происходит распыление золота.

По данным И. Н. Плакшина [2], при разваривании азотной кислотой мелких корольков от рудных проб целесообразно пользоваться отношением серебра к золоту, равном 8 : 1 или несколько выше. При меньшем отношении необходима более продолжительная обработка кислотой. При большем отношении должны быть приняты меры предосторожности, чтобы избежать диспергирования (распыления) золота, вызывающего неизбежные потери некоторого количества тонких частиц золота при последующей декантации раствора и затруднения при дальнейшем взвешивании корточек.

Необходимое для успешного разделения золота и серебра в кислоте соотношение этих металлов в сплаве обеспечивается с помощью квартования. Квартование означает приведение королька сплавлением с серебром к соотношению, удовлетворяющему условиям разделения кислотой. Квартование производят следующим образом: корольек заворачивают с необходимым количеством серебра в свинцовую фольгу массой 3—5 г. Полученный пакет уплотняют и опускают на предварительно нагретую квартовочную (небольшого размера) капель.

Иногда, учитывая недостаток серебра в анализируемой пробе, добавляют его непосредственно к опробуемому веществу при шихтовке проб или к свинцовому сплаву при купелировании.

В некоторых случаях серебро вводят в шихту в виде раствора, добавляя определенное количество титрованного раствора азотнокислого серебра. Расквашенный корольек опускают в фарфоровый глазурированный тигелек (№ 2—4) с кислотой, предварительно нагретой до 80—85° С.

При разваривании корольков с высоким отношением серебра к золоту чаще всего ограничиваются одним приемом разваривания разбавленной азотной кислотой 1 : (4—8) в течение 15—20 мин.

Корольки с небольшим содержанием серебра рекомендуется разваривать последовательно в кислотах двух концентраций: вначале в слабой (1 : 1), затем в более крепкой (1 : 0,6).

Предварительный подогрев раствора азотной кислоты обеспечивает получение более компактной золотой корточки. Нагревание обычно производят до полного прекращения выделения пузырьков окиси азота. Раствор не следует доводить до кипения, так как это может привести к сильному распылению частичек золота.

По окончании разваривания королька раствор декантируют (сливают) в чистую фарфоровую чашку, а корольек трижды промывают горячей дистиллированной водой. Затем корточку сушат и прокалывают до тех пор, пока металл не примет желтый цвет. Остывшую золотую корточку взвешивают.

Прокалывание корточки приводит к коагуляции частиц золота, освобождает корточку от частиц и налетов органических веществ и позволяет визуально наблюдать за чистотой получаемой золотой корточки. Кроме того, при прокалывании золото теряет свою пористость и делается плотнее. Азотная кислота, приме-

няемая для разваривания, не должна содержать соляной кислоты, понов хлора и окислов азота во избежание частичного растворения золота и осаждения на его поверхности нерастворимого осадка хлористого серебра. Поэтому азотную кислоту перед употреблением следует тщательно контролировать на содержание указанных примесей.

Глава X. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

1. Анализ хвостов золотозалескательных фабрик [82—84]

Золото, остающееся в хвостах цианирования руд и концентратов, характеризуется наличием некоторого количества крупных частиц, нерастворившихся в процессе цианирования и частиц, тонко ассоциированных с рудными минералами, не вскрытых полностью при существующих схемах измельчения и содержащихся внутри породообразующих компонентов. Кроме того, золото в хвостах цианирования содержится в форме цианистого комплекса, недостаточно полно отмытого от массы исходного материала.

При определении содержания золота в хвостах цианирования методами пробирного анализа должна предусматриваться необходимость полного коллектирования золота в свинцовом сплаве, как растворенного (но не отмытого), так и нерастворенного.

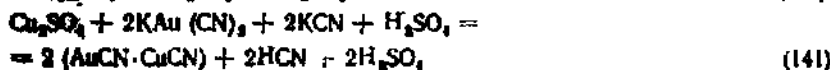
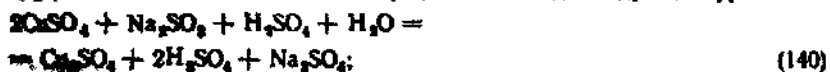
Отделение растворенного золота в условиях обработки лабораторной пробы доводившейся промывкой хвостов с целью последующего анализа жидкой фазы приводит к значительному разубоживанию получаемых растворов и создает значительные трудности при их анализе на золото. Установлено, что некоторую часть растворенного золота, содержащегося в хвостах цианирования и находящихся в тонкодисперсном состоянии, не удается извлечь при обычных условиях пробирной плавки и оно остается в шлаке. Эти потери при различных условиях составляют от 10% и более, что существенно отражается на правильности получаемых результатов.

Для обеспечения более полного извлечения золота из цианистых хвостов при пробирном анализе предложены различные методы подготовки и плавки проб хвостов. Многие из этих методов применяют и до настоящего времени [85].

Методы анализа с предварительным фиксированием золота и серебра

Один из старых способов определения растворенного золота в пробах хвостов цианирования предусматривал предварительное фиксирование золота и удержание его частиц за счет дозированной вливки в шихту коллектора в виде медной дудороса. В присутствии свободного цианида в составе пробы последний образует с медной солью комплекс $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$, равномерно распределяющийся по всей массе пробы. Способ фиксирования растворенного золота с применением медных солей получил широкое распространение в первые годы развития цианистого процесса. Из-за отсутствия других, достаточно надежных способов определения благородных металлов в твердых фазах цианистых пульп, его длительное время применяли и в отечественной практике.

Химизм этого способа может быть представлен в виде следующих уравнений.



При осаждении золота из раствора его комплекса $\text{KAu}(\text{CN})_2$ раствором меди избыток последней [против того, что требуется для соединения $\text{AuCu}(\text{CN})_2$] образует соль типа $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$. Этот комплекс равномерно распределяется по всей массе хвостов, окружая частицы $\text{AuCu}(\text{CN})_2$. При последующей плавке этот комплекс разлагается и дает сплав Cu—Au , одновременно комплекс $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ при разложении выделяет металлическую медь, играющую роль коллектора для золота. Образующиеся частицы сплава меди с золотом, соединяясь, укрупняются, благодаря чему происходит более полное улавливание благородных металлов в свинцовомедный сплав, получаемый при тигельной плавке.

Ход анализа. Пробу хвостов помещают в фарфоровую чашку, к ней прибавляют около 1 г KCN в виде раствора, 20—30 мл 5%-ного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10—15 мл 15%-ного Na_2SO_3 и 10—15 мл 10%-ной H_2SO_4 . После прибавления каждого раствора содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Пробу выпаривают досуха на водяной бане и плавят с флюсами, взятыми в следующей пропорции на 1 ч (по массе) хвостов берут 1,25 ч. (по массе) глета, 1,25 ч. (по массе) соды и 0,5 ч. (по массе) буры.

Количество восстановителя берут из расчета получения сплава массой не менее 45 г. Полученный сплав шерберуют и купелируют.

Плавка с промывкой шлаков

Плавку хвостов ведут в условиях, идентичных обыкновенному пробирному анализу золотосодержащих руд.

После того как плавка закончена и шлаки приобрели ровную спокойную поверхность, тигель вынимают из горна, немного охлаждают и сверху на расплавленную массу засыпают смесь пробирного глета с восстановителем. Количество глета для промывки составляет не менее 100% от массы сплава, получаемого при обычном способе анализа. Тигель затем возвращают в горн, шлак перегревают и выливают в изложницу. Полученный сплав шерберуют и купелируют.

К недостаткам способа следует отнести значительное сокращение срока службы тиглей от резких колебаний температур тигли часто преждевременно выходят из строя.

Стремление избежать применения медных солей при фиксировании золота привело к использованию в качестве фиксирующих растворов при анализе цианистых хвостов смеси, состоящей из уксуснокислого свинца и сахара. В этом случае к отвешенной воздушно-сухой пробе хвостов добавляют в фарфоровой чашке 25 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца в смеси с 5%-ым раствором сахара (до увлажнения пробы). Содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой, подсушивают и плавят с шихтой обычного состава.

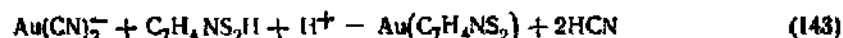
Установлено, что результаты определения золота при анализе хвостов этим способом получаются более точными, чем при обычном методе тигельной плавки.

Определение золота

с применением сернистого натрия и меркаптобензотиазола

Для определения суммарных потерь золота в хвостах цианирования И. А. Какковский с сотрудниками [86—87] предложил метод осаждения его из цианистого комплекса, остающегося в этом продукте, с помощью сернистого натрия или натриевой соли меркаптобензотиазола ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{Na}$). Установлено, что эти реагенты в кислой среде количественно осаждают золото в мономолекулярной форме, что обеспечивает при дальнейшей восстановительной плавке пробы наилучший контакт золотых частиц с выделяющимися частицами металлического свинца.

Осаждение золота указанными реагентами может быть представлено следующими уравнениями.



Т а б л и ц а 48. Результаты анализа синтетических проб (навеска кварца 100 г)

Введено золота, мг	Определяю золота при анализе, мг				
	плавкой без промывки шлаков	плавкой с промывкой шлаков свинцом	плавкой с фиксированием медным купоросом	плавкой с сернистым натрием	плавкой с меркаптобензотиазолом
0,06	0,04	0,04	-0,04	0,06	0,06
0,10	0,06	0,08	0,08	0,10	0,10
0,20	0,16	0,16	0,18	0,20	0,20
0,28	0,24	0,24	0,26	0,28	0,28
0,44	0,40	0,42	0,44	0,42	0,44
0,81 *1	0,62	0,71 **	—	—	0,81 **
2,14	2,06	2,10	2,12	2,12	2,14

*1 Среднее из четырех параллельных проб. ** Результаты отдельных анализов менялись от 0,68 до 0,76 мг *2 То же, от 0,78 до 0,83 мг

Точность предложенного метода, проверенная на синтетических пробах, зависит от количества золота, содержащегося в растворе, массы свинцового сплава, получаемого в процессе пробирной плавки, и от ряда других факторов

Ход анализа Высушенные пробы хвостов цианирования массой по 100 г помещают в фарфоровые чашки, разбавляют водой (100 мл), затем приливают 1 г сернистого натрия в раствор или натриевую соль меркаптобензотиазола. Пробу подкисляют соляной кислотой для обеспечения кислотности раствора в пределах 1—3% по HCl * и добавляют отмеренное количество раствора AgNO₃ (из расчета не менее 10 мг металлического серебра на пробу).

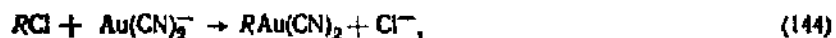
Содержимое чашек нагревают до температуры, близкой к кипению, осторожно выпаривают досуха при температуре не выше 110° С, охлаждают, шихтуют и плавят по обычной схеме пробирного анализа. В предложенном методе реагенты-осадители служат одновременно и восстановителями, обеспечивая при последующей плавке тесное взаимодействие выделяющегося свинца с частицами золота и серебра, находящимися в пробе.

Результаты анализа синтетических проб с заданным содержанием золота в форме цианистого комплекса приведены в табл. 48

Определение золота с помощью ионообменных смол

Для определения потерь растворенного золота в хвостах цианирования применяют также ионообменные смолы, обладающие высокой абсорбционной способностью [88, 89]

Извлечение золота из кеков в анонит в форме растворенного, но неотмытого золота Au(CN)₂⁻ основано на обменной реакции между анонитом и золотым комплексом, протекающей при перемешивании пульпы с анонитом по схеме



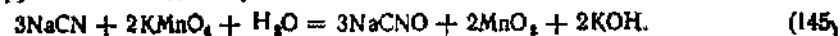
где R — органический радикал смолы

Установлено, что ионный обмен протекает успешно как в кислой пульпе (pH = 3—6), так и в щелочной (pH = 8—9)

* Работу ведут под тягой вследствие выделения HCN.

Ход анализа. Товарные анониты марок АН-2ф, АМ, а также анониты в солевой хлоридной форме, отличающиеся наибольшей механической прочностью, предварительно просеивают в сухом виде через сито 0,7 мм. Класс +0,7 мм используют при определении растворенного золота, класс — 0,7 мм применяют для анализа оборотных цианистых растворов

Отобранную пробу предварительно обрабатывают перманганатом калия для разрушения цианида по реакции



Затем пробу сушат и после перемешивания от нее отбирают две-три параллельных навески по 500 г

Навески, взятые для анализа, загружают в чанок, куда заливают 2 л подогретой до 50—70° С воды (ж т = 4 л). Туда же вводят 25 г подготовленного анонита. Пульпу подкисляют HCl до pH = 3—6 и перемешивают с анонитом в течение 3 ч, после чего анонит отделяют от пульпы на сите 0,2—0,15 мм.

Отделенный анонит переводят в фарфоровые чашки и сушат при 60—80° С в сушильном шкафу или на водяной бане при слабом нагревании. Так как при последующей плавке анонита выделяется значительное количество продуктов сторания смолы, не рекомендуется плавить пробу с 25 г анонита. Поэтому высушенный анонит делят примерно пополам и плавят в двух отдельных навесках с добавленным 50 г соды, 35 г глета, 10 г буры, 10 г стекла, 1 г угля с последующей промывкой шлака. Необходимое количество серебра присаживают в шихту в виде AgCl или Agмет. Перед шихтовкой анонит тщательно перемешивают с глетом и восстановителем. Продолжительность плавки пробы составляет 30—40 мин.

Получаемые золото-серебряные корольки объединяют при разваривании в одном тигельке

Взвешенное золото при пересчете его на граммы в тонне дает содержание растворенного (неотмытого) золота в кеках

Точность метода проверяли с помощью меченых атомов, при этом были получены удовлетворительные результаты [90]

Содержание нерастворенного золота в хвостах цианирования можно определить двумя методами

1) по разности между суммарным количеством золота и количеством золота, определенным методом обменного разложения с анонитом,

2) прямым анализом хвостов, отмытых от анонита, с последующей обычной плавкой на свинцовый сплав.

Число навесок рекомендуется брать от 3 до 5 по 100 г каждую с последующим объединением золото-серебряных корольков при купелировании.

О степени точности методов, применяемых для анализа цианистых хвостов, содержащих растворенный цианистый комплекс золота, можно судить по данным Н. Н. Поповой и И. Д. Фридман [90]. Эти исследователи изучали потери золота в шлаках при плавке синтетических проб цианистых хвостов, содержащих определенное количество искусственно введенного изотопа золота (¹⁹⁹Au). Методика определения потерь сводилась к следующему. В навеску чистого кварца крупностью 0—1,5 мм добавляли 25 мл подготовленного заранее раствора KAu(CN)₂ из радиоактивного изотопа ¹⁹⁹Au. Пробу высушивали, шихтовали и подвергали пробирной плавке.

Навеску синтетической пробы массой 100 г, «зараженную» радиоактивным изотопом, помещали в фарфоровую чашку, куда добавляли воду в количестве, равном массе навески, и 1 г сернистого натрия (в растворе). Затем к пробе добавляли 4 мл соляной кислоты и раствор AgNO₃. Пробу нагревали до кипения, выпаривали досуха, шихтовали и плавли. Сравнивали потери золота в шлаках при обычной пробирной плавке на свинцовый сплав, с промывкой шлака свинцом и с применением пробирной плавки на медный корольок. Последние две операции выполняли в двух вариантах с введением коллектора и восстановителя в сухом виде и в форме растворов [CuSO₄ или Pb(CH₃COO)₂ с сахаром]

Потери золота определяли измерением активности проб шлаков (табл. 49).

Таблица 49. Потери золота в шлаках в зависимости от метода плавки и содержания золота в пробе

Метод плавки	Количество выгоревшее за 10 мин при содержании в пробе золота, мг			
	0,05	0,01	0,2	0,3
Обычная плавка на свинцовый сплав	50	250	760	980
С промывкой шлака свинцом	30	170	240	400
На медный королек	—	130	—	—
С окисленным натрием	—	20	—	—
На медный королек с введением части коллоидатора и восстановителя в виде раствора	—	10—30	—	—
На свинцовый сплав	—	190—230	—	—

Примечание. Для измерения активности брали навески шлака массой 0,5 г

2. Анализ концентратов и продуктов металлургических заводов

Особенности анализа продуктов металлургического производства

Продукты предприятий полиметаллической промышленности и медных заводов (штейны, штеймы, шликеры, серебристая пена, черновые металлы, шламы, белый матт и др.) характеризуются большой неоднородностью и весьма сложным физико-химическим составом, осложняющим правильное определение в них благородных металлов.

Присутствие в пробе больших количеств меди, никеля, цинка, серы и других трудно плавящихся компонентов требует применения сильно глетистых шлаков при пробирной плавке, что приводит к быстрому разьедаанию пробирной посуды и часто влечет за собою потери проб при анализе.

Для указанных продуктов в лабораторной практике очень часто применяют так называемые комбинированные мокро-сухие способы анализа проб с использованием некоторых селективных действующих реагентов-растворителей, позволяющих удалить ряд примесей, мешающих проведению анализа. Предварительная обработка таких продуктов азотной или серной кислотой (иногда после обжига в слодной навески) позволяет удалить из пробы медь, цинк, никель, селен, теллур и другие компоненты и получить нерастворимый остаток с небольшим выходом, в котором золото и серебро легко могут быть определены тигельной плавкой.

Схему комбинированного метода анализа можно представить в следующем виде: навеску анализируемого материала 10—20 г растворяют в фарфоровой чашке в течение 10—15 мин на песчаной бане в азотной (от 1 : 1 до 1 : 3) и в некоторых случаях в серной кислоте или в смеси азотной (плотность 1,2 г/см³) и серной кислот (1 : 1). Содержимое разбавляют водой, серебро осаждают с помощью NaCl , осадок фильтруют, промывают водой, сушат и плавят.

Определение золота и серебра в медных штейнах

Для количественного определения золота и серебра в медных штейнах пользуются двумя способами: сухим и комбинированным (микро-сухим). Сухой способ анализа штейнов заключается в тигельной плавке пробы и реже в шерберованной

Методическим отобранным навески штейна подвергают обжигу и последующей тигельной плавке. В случае материалов с высоким содержанием мышьяка и

сурьмы производят окислительно-восстановительный обжиг пробы до полного удаления их в газовую фазу. Остаток массой 50 г плавят с добавлением 120 г глета, 60 г соды, 20 г буры. Восстановитель дают по данным предварительной пробы. Покрышку составляют из смеси плавленной буры и соды.

При шерберной плавке (для богатых материалов) навеску штейна 0,5—2,5 г в сыром или обожженном виде шлакуают на шербере с избытком свинца и бурой.

При очень малом содержании серебра и особенно золота в штейнах медной и свинцовых плавках проводят так называемую концентрационную плавку, при которой берут от 10 до 20 параллельных навесок

Полученные сплавы сокращают сначала порознь с присадкой 20—30 г пробирного свинца, а затем — попарно до получения сплава массой 20—25 г, который затем купелируют. Медь при шерберовании шлакуется очень медленно, вследствие чего эту операцию повторяют несколько раз — до тех пор, пока глазурь на шерберах не станет светло-зеленой

Длительность анализа, большой расход пробирной посуды и свинца, частые потери проб вследствие разьедания шерберов окислами меди и свинца, низкие результаты анализа делают применение этого способа в практике пробирного анализа нежелательным

При пробирном анализе медных продуктов (концентратов, штейнов) иногда пользуются тигельной плавкой, основанной на растворимости окиса меди в сильно основном глетистом шлаке [130—300 ч (по массе) PbO на 1 ч. (по массе) Cu]. Плавка пробы по этому методу требует высокого качества тиглей из-за сильно разьедающего действия основных шлаков

В табл. 50 приведены типовые составы шихт для пробирного анализа медных концентратов и штейнов (по данным В. Я. Мостовича). Состав медного концентрата был следующим: 9—15% Cu , 15—23% SiO_2 , 33—40% FeO , 33—40% S ; 90—150 г/т Ag , 3—4 г/т Au . Состав медного штейна: 30—45% Cu ; 30—40% Fe ; 25% S ; 300—500 г/т Ag , 3—4 г/т Au

Состав покрышки во всех случаях берут следующим, ч. (по массе) 4 соды; 2 буры; 1 стекла. Плавку в начальной стадии ведут при высокой температуре (выше 1000° С).

Лучшие результаты анализа достигаются в случае применения комбинированного способа когда медь предварительно удаляют из штейна азотной кислотой, а нерастворимый остаток плавят на шербере или в тигле.

Ход анализа. 10 г штейна в смеси с 3—5 г измельченного чистого кварца обжигают намертво на шербере в муфеле при частом перемешивании и постепенном повышении температуры до 700° С. Обожженный штейн смачивают в колбе водой, добавляют 25—30 мл HNO_3 (1 : 2) и нагревают на песчаной бане до полного удаления меди (1—2 ч).

Для ускорения осаждения нерастворимого остатка, содержащего Fe_2O_3 , SiO_2 , Au и PbSO_4 , в колбу добавляют 5—10 мл 10%-ного раствора уксуснокислого свинца и несколько миллилитров H_2SO_4 (1 : 2). Через несколько часов осадок

Таблица 50. Примерные составы шихт для анализа медных концентратов и штейнов

Компоненты шихты	Навески для анализа, г		Компоненты шихты	Навески для анализа, г	
	на золото	на серебро		на золото	на серебро
<i>Медный концентрат</i>					
Концентрат	30	15	Штейн	15	8—10
Сода	30	20	Сода	25	18
Глет	150	100	Глет	200	200
Кварц	8	5	Кварц	12	7
Селитра	40—60	15—20	Селитра	18	13
<i>Медный штейн</i>					

отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Серебро в фильтрате осаждают хлористым калием, взятым в небольшом избытке, для чего следует хотя бы приблизительно знать содержание его в штейне. Для лучшего осаждения хлористого серебра прибавляют несколько миллилитров уксуснокислого свинца и серной кислоты и нагревают пробу до кипения. Осадок отфильтровывают и промывают. Фильтры с осадками первого и второго фильтрования сушат, сжигают отдельно от осадков над тиглем, куда затем вносят смешанные осадки с 50 г глета, 30 г сухой соды, 10 г буры и 4—5 г винного камня. Пробу плавят в горне и полученный сплав купелируют.

Следует заметить, что при растворении необоженного штейна в азотной кислоте обильно выделяются пары NO_2 , что может вызвать частичное растворение золота. Вместе с тем при прямом растворении сырого штейна выделяется много серы, которая удерживает часть неразложившегося вещества, вызывая этим в дальнейшем большие осложнения.

Преимущество комбинированного способа состоит в том, что он позволяет работать с большой навеской штейна (10—20 г). Это обеспечивает большую точность определения золота и серебра, особенно при очень убогих или очень богатых по суммарному содержанию золота и серебра штейнах.

По данным В. Я. Мостовича [3], точность отдельных методов анализа сырого штейна (из навесок 10 г) составляет:

Концентрационная шерберная плавка, мг	2,09	2,10	0,26	0,28
Комбинированный метод, мг	2,01	2,02	0,23	0,3

Другие макро-сухие способы определения золота и серебра в штейнах

Ход анализа. Из предварительно измельченной до — 0,15 мм пробы штейна отбирают три параллельных навески по 20 г каждую. Навески помещают в химические стаканы емкостью 750—800 мл. Приливают 70 мл х. ч. HNO_3 (плотность 1,2 г/см³), ставят в холодное место до прекращения бурной реакции (стаканы должны быть покрыты часовыми стеклами), затем выпаривают досуха и нагревают до полного окисления выделившейся серы. Реакция окисления серы протекает по схеме



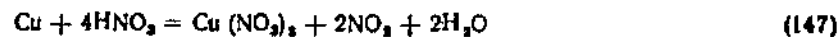
После полного окисления серы стаканы охлаждают, приливают 40 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) и выпаривают до появления густого белого тумана паров SO_3 . Полученный сульфат меди серо-зеленого цвета охлаждают, осторожно добавляют 15 мл холодной дистиллированной воды и выпаривают вторично до выделения паров SO_3 . Содержимое стаканов охлаждают, осторожно приливают 4 мл дистиллированной воды, растворяют сульфат меди в течение 3—4 мин, затем для осаждения серебра прибавляют необходимое количество 2%-ного раствора NaCl (из расчета примерного содержания серебра в штейне) и 10 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца, кипятят еще 3 мин, доливают водой до 700 мл и оставляют стоять в течение 12 ч. Осадок серебра и золота фильтруют через три двойных фильтра и промывают холодной водой. Фильтр сушат, озоляют в глазурованном шербере, остаток смешивают с 30 г пробирного свинца и 2 г буры, шерберуют, купелируют и разваривают получаемый дорольки по обычной схеме.

Преимущество комбинированного азотно-серноокислотного способа перед азотнокислым состоит в том, что растворимые азотнокислые и азотистокислые соединения золота, образующиеся при обработке пробы азотной кислотой, при последующем выпаривании досуха и нагревании сухого остатка (до 300° С), так же как и при выпаривании с серной кислотой, полностью разлагаются с выделением металлического золота.

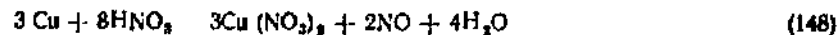
Методы анализа черновой и анодной меди

Черновая и анодная медь медеплавильных заводов характеризуется высоким содержанием меди (99,2—99,6%) и значительным количеством золота и серебра, для которых медь служит коллектором.

В случае, когда содержание благородных металлов в черновой меди невелико, для анализа применяют азотнокислотный способ.



Образующаяся при этом двуокись азота может частично растворять золото и результаты определения могут оказаться заниженными. Опасность образования двуокиси азота можно предотвратить, если применять HNO_3 слабой концентрации. В этом случае реакция растворения протекает по следующему уравнению:



По серебру при этом принимают во внимание данные предварительной контрольной пробы, чтобы избежать заниженных результатов.

Серноокислотный способ, предусмотренный ГОСТ 10235.5—70, дает значительно более точные результаты [91]. Металлическая медь крайне медленно растворяется в серной кислоте в связи с образованием на ее поверхности защитных пленок безводного сульфата меди. Присутствие Cu_2S вообще не дает возможности довести реакцию растворения до конца. Для улучшения растворения меди ее амальгамируют. При этом протекают следующие реакции:



Ртуть добавляют в виде раствора азотнокислой окиси ртути концентрацией 20 мг/л.

Ход анализа. Берут три параллельных навески по 25 г каждая. Навески помещают в колбы емкостью 750—1000 мл, прибавляют 30 мл воды и 10 мл раствора азотнокислой окиси ртути. Колбы встряхивают, пока вся медь не проамальгамируется, после чего прибавляют 100 мл концентрированной серной кислоты, покрывают колбы часовыми стеклами и нагревают на песчаной бане до полного растворения всей меди (5—6 ч). Растворение меди сопровождается интенсивным выделением мелких пузырьков сернистого газа по реакции



Признаком окончательного растворения меди является изменение цвета раствора из темно-зеленого в светлый серо-голубой.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, осторожно (во избежание разбрызгивания пробы) прибавляют 100 мл холодной воды, тщательно перемешивают, добавляют еще 250—300 мл горячей воды и снова перемешивают до полного растворения серноокислой меди, применяя при необходимости дополнительный подогрев. Затем к раствору добавляют при постоянном перемешивании 10—30 мл 2%-ного раствора NaCl , 10 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца и кипятят 5—10 мин. Колбы снимают с нагревательного прибора, разбавляют раствор водой до 600 мл и оставляют на 30 мин, после чего фильтруют через двойной бумажный фильтр, обмывают колбу и промывают осадок 2—3 раза холодной водой. Оставшиеся частички осадка в колбе снимают влажным кусочком фильтра и присоединяют к основному осадку.

Осадок переносят в шербер, предварительно покрытый изнутри глазурью из плавленой буры, высушивают в устье муфеля и озоляют при температуре 150—180° С (при закрытых дверцах). Затем проводят шерберование и купелирование по обычной схеме.

Золото и серебро определяют гравиметрическим способом.

При содержании золота и серебра не менее 200 г/т для учета их потерь при купелировании ставят контрольную пробу (чеки). В результаты анализа вносят поправку на содержание золота и серебра в применяемом при анализе свинце («нулевая проба»).

Содержание золота X , г/т, рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{(g + (a - b))}{G} 1000, \quad (152)$$

где g — масса золота, мг;
 a — потери золота при купелировании контрольной пробы, мг;
 b — масса золота в «нулевой пробе», мг;
 G — навеска образца, г;
 1000 — коэффициент пересчета содержания золота в г/т.
 Содержание серебра X , г/т, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(g - g_1) + (a - a_1)}{G} 1000, \quad (153)$$

где g — масса золота и серебра, мг;
 g_1 — масса золота, мг;
 a — потери серебра при купелировании контрольной пробы, мг;
 g_2 — масса серебра в «нулевой пробе», мг;
 G — навеска образца меди, г.

По нормам, разработанным Гинцетметом и ВНИИцветметом [92], допустимые расхождения между результатами параллельных анализов на содержание золота и серебра в черновой меди должны укладываться в пределы, указанные в табл. 51.

Специальные методы анализа медьсодержащих материалов

Из всех мокро-сухих способов анализа медных материалов (штейнов, концентратов) наиболее надежным следует считать метод сульфатизации проб концентрированной серной кислотой, предложенный С. М. Аяксимовым [86].

Ход анализа. Две-четыре навески анализируемой пробы помещают в жаростойкие стаканы или фарфоровые чашки и обрабатывают концентрированной серной кислотой, массу перемешивают стеклянной палочкой, стаканы накрывают часовыми стеклами и ставят на электрическую плитку с умеренным нагревом в вытяжной шкаф на 40—60 мин (в зависимости от величины навески). Серную кислоту берут приблизительно в трехкратном количестве от величины навески, причем 2/3 ее вводят в начале операции и 1/3 через 20—30 мин. Сульфатизацию заканчивают при затвердевании образовавшихся сульфатов. После этого пробы охлаждают, добавляют 300—400 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , смывают часовые стекла и стенки стакана тем же раствором или водой и нагревают на плите в течение 1 ч при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения сульфатов, затем добавляют небольшое количество раствора хлористого натрия и 2—3 мл 20—30%-ного раствора уксуснокислого свинца.

Пробы перемешивают, дают отстояться до осветления и фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат проверяют на полноту осаждения серебра и в случае обнаружения последнего фильтрат повторно возвращают в колбу, куда добавляют небольшое количество раствора хлористого натрия. Осадок промывают несколько раз декантицией и затем тщательно смывают на фильтр. Далее ведут операции по общепринятой схеме.

При серийных анализах проб этим методом сульфатизацию осуществляют в фарфоровых стаканах на электрических банях, снабженных терморегуляторами, что позволяет вести процесс в две стадии — при низкой и высокой температурах.

Золото и серебро в медных концентратах, в соответствии с ГОСТ 15934—10—70 определяют пробирным методом, применяя одну из следующих схем:

а) предварительный обжиг навески с последующим выщелачиванием меди раствором серной кислоты с плавкой остатка на свинцовый сплав;

б) непосредственная плавка с селитрой.

Схему б применяют для материалов с содержанием золота выше 3,0 г/т и серебра свыше 200 г/т.

В слитке a навеску продукта массой 25—50 г обжигают в муфеле при 450—500°С, затем выщелачивают серной кислотой (750—800 мл). Осадок фильтруют

Таблица 51. Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в черновой меди

Содержание золота (серебра), г/т	Допустимое расхождение, % между результатами анализов		Содержание золота (серебра), г/т	Допустимое расхождение, % между результатами анализов	
	основного и контрольного	контрольного		основного и контрольного	контрольного
Золото			Серебро		
До 2,5	0,6	0,7	Свыше 500 до 600	28	30
Свыше 2,5 до 4	0,8	0,9	600 » 700	30	33
» 4 » 6	0,9	1,0	700 » 800	33	36
» 6 » 9	1,0	1,1	800 » 900	36	39
» 9 » 14	1,2	1,2	900 » 1 000	39	43
» 14 » 20	1,4	1,5	1 000 » 1 100	42	46
» 20 » 25	1,6	1,8	1 100 » 1 200	45	50
» 25 » 30	1,8	2,0	1 200 » 1 300	48	53
» 30 » 35	2,0	2,2	1 300 » 1 400	51	56
» 35 » 40	2,2	2,4	1 400 » 1 500	54	59
» 40 » 45	2,4	2,6	1 500 » 1 600	57	63
» 45 » 55	2,6	2,9	1 600 » 1 700	60	66
» 55 » 70	2,8	3,1	1 700 » 1 800	63	69
» 70 » 85	3,1	3,4	1 800 » 1 900	66	73
» 85 » 100	3,4	3,7	1 900 » 2 000	69	76
» 100 » 115	3,7	4,1	2 000 » 2 100	72	79
» 115 » 130	4,0	4,4	2 100 » 2 200	74	81
» 130 » 150	4,5	5,0	2 200 » 2 300	76	83
» 150 » 180	5,0	5,5	2 300 » 2 400	78	86
» 180 » 225	5,5	6,1	2 400 » 2 500	80	88
» 225 » 275	6,0	6,6	2 500 » 2 700	82	90
» 275 » 340	6,5	7,1	2 700 » 2 900	84	92
» 340 » 400	7,0	7,7	2 900 » 3 100	86	95
» 400 » 450	7,5	8,3	3 100 » 3 300	88	97
» 450 » 500	8,0	8,8	3 300 » 3 500	90	99
			3 500 » 3 700	96	104
			3 700 » 4 000	100	110
Серебро			4 000 » 5 000	130	143
До 200	22	22	5 000 » 6 000	155	170
Свыше 200 до 300	22	24	6 000 » 7 000	170	187
» 300 » 400	24	26	7 000 » 10 000	185	203
» 400 » 500	26	29			

* Каждый анализ — среднестатистический результат трех определений. ** Анализ выполнен в одной лаборатории. *** Анализ выполнен в разных лабораториях.

через двойной фильтр средней плотности и сушат при 100° С. Для плавки берут полностью огарок с добавкой, г. 50 глета, 50 соды, 25 буры; 7 крахмала.

При содержании золота и серебра свыше 400 г/т ставят контрольные пробы (чекки для определения потерь этих металлов при купелировании).

Определение золота и серебра в шлаках анодных и катодных печей, в цементной меди и в шлаках медноэлектролитных заводов

Благородные металлы в указанных материалах определяют тигельной плавкой. Продукты, содержащие свыше 10% Си, предварительно обезжелезывают серной кислотой из навесок 30—50 г каждая. Обработку пробы ведут после предварительного выщелачивания меди. Шихта для пробирной плавки остатка имеет следующий состав, г. 80 глета; 50,0 соды, 50 буры, 20 стекла; 0,3 угля.

Материалы с содержанием меди не более 10% анализируют прямой тигельной плавкой с получением свинцового сплава массой свыше 30 г, который шерберуют и купелируют.

При анализе серы в составе анализируемых материалов иногда применяют комбинированный способ обработки проб—обжиг материала с селитрой, выщелачивание огарка серной кислотой с последующей плавкой остатка на свинцовый сплав.

Шихту для плавки остатка составляют следующим образом: остаток от выщелачивания (вместе с кварцевой постелью) смешивают с 60—80 г глета, 30—40 г соды, 5—10 г буры и 5 г крахмала.

В табл. 52 приведены сравнительные данные анализа штейнов и белого мата двумя способами: обжигом с селитрой и плавкой (способ А) и сульфатизацией с шерберованием (способ Б).

Т а б л и ц а 52. Результаты анализа штейна и белого мата различными методами

Содержание Au (Ag), г/т	Штейн				Белый матт, проба № 5
	номер пробы				
	1	2	3	4	
Способ А					
Au	47,0	72,0	68,0	81,0	37,0
Ag	2128	2255	2669	3509	1015
Способ Б					
Au	47,5	71,4	68,5	81,0	37,3
Ag	2136	2253	2650	3515	1032

Методы анализа продуктов свинцово-цинкового производства [93]

Основной метод, применяемый для определения золота и серебра в продуктах металлургического передела — тигельная плавка с селитрой (для сульфидных материалов) или обычная восстановительная плавка (при окисленных материалах) — с последующим купелированием свинцового сплава.

Величина навесок для определения золота в различных технологических продуктах свинцово-цинковых заводов приведена в табл. 53.

Для многих продуктов предприятий полиметаллической промышленности успешно используют шихты с применением селитры и избытка глета.

В табл. 54 приведены типовые составы шихт для тигельной плавки концентратов и товарных полиметаллических продуктов.

Для определения золота и серебра в свинцовых концентратах в соответствии с ГОСТ 14047.3—68 применяют методы тигельной плавки: а) с железом, б) с селитрой из навесок 25 г.

Т а б л и ц а 53. Величина навесок для определения золота в продуктах свинцово-цинковой промышленности, г

Продукт	УКСЦК			Продукт	УКСЦК		
	ЛПК	ЧСЗ	ЛПК		ЧСЗ		
Концентраты различные	10	10	20—25	Черновой свинец	10	10	10
Агломерат	10	20	50	Пыль разная	20	20	50
Шихта для плавки	—	20	50	Шликера	10	5	25
Штейн и шпейза	50	50	50				

В первом случае в состав шихты входит 70—90 г соды, 40 г глета, 20 г буры и три железных гвоздя. Контрольные чекки при купелировании ставят в том случае, когда суммарное содержание золота и серебра в продукте превышает 400 г/т.

Для плавки с селитрой предложена следующая шихта, г. 25 навески; 70 соды, 40 — глета, 20 буры

Т а б л и ц а 54. Типовые составы шихт для плавки полиметаллических продуктов

Материал	Навеска, г	Число навесок, шт	Состав шихты, г						Выход свинцового сплава, г
			глет	кальцино-ванная сода	плавленая бура	стекло	натриевая селитра	бумажный мулак	
Коллективный концентрат	25	4	75	60	25	—	37	+	30
Сульфидная головка	15	6	100	50	20	10	17	+	32
Концентрат свинцовый	25	4	40	70	20	—	25	+	35
цинковый	25	4	40	70	30	—	33	+	34
медный	15	6	100	50	20	10	20	+	33
Свинцово-медный штейн	15	6	200	25	—	15	10	+	30

Необходимое количество нитрата натрия X , г, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{3,5gC}{100}, \quad (154)$$

где коэффициент 3,5 означает количество селитры, необходимой для окисления 1 г серы, г;

g — навеска концентрата, г;

C — содержание серы, %.

При тигельной плавке с железом навеска концентрата должна быть равна 50 г.

В этом случае дозировка соды и буры увеличивается соответственно до 120 и 30 г.

Содержание золота X_1 , г/т, вычисляют по формуле (155)

$$X_1 = \frac{g_1 1000}{G}, \quad (155)$$

где g_1 — масса золота, мг;

G — навеска концентрата, г,

1000 — коэффициент пересчета в г/т

Содержание серебра X_2 , г/т, определяют по формуле

$$X_2 = \frac{(g - g_1) 1000}{G}, \quad (156)$$

где g — масса золота и серебра, мг;

g_1 — масса золота, мг;

G — навеска концентрата, г.

При вычислении результатов определения золота и серебра окончательные данные округляют до 0,1 г/т.

На цинковых предприятиях иногда встречаются затруднения при определении золота и серебра в клинкерах вельд-цехов. Последние, как известно, содержат значительное количество свободного углерода и окись цинка, в связи с чем для анализа берут не менее 6 навесок. Для плавки клинкера можно использовать шихту следующего состава, г: 15 клинкера, 40 глета, 75 соды, 20 плавеной буры, 10 стекла.

Раймовка, получаемая в процессе дистилляции цинка, содержит до 12—15% Zn, от 0,5 до 1% Pb, около 15% Fe, 25% CaO, до 50% кварца, глинозема, углерода (в том числе кокса в пределах 25—30%) и является весьма тугоплавким материалом с высокой восстановительной способностью. Пробирный анализ раймовки осуществляют чаще всего тигельной плавкой с перекисью свинца или с селитрой.

Состав шихты для плавки: 20 г раймовки, 80 г перекиси свинца, 60 г соды и 15 г кварца. Металлические отсева анализируют отдельно.

При анализе медно-цинковых деков, содержащих до 30% Cu, 25% Zn и остатка в виде кремнезема, для перевода избытка меди и цинка в шлак рекомендуется кристаллизировать плавку с избытком глета без восстановителя, так как восстановление благородных металлов происходит за счет цинка, содержащегося в пробе.

При использовании в свинцовом производстве электротермии иногда приходится иметь дело с определением благородных металлов в так называемых чугунах — продуктах восстановления железа, содержащих медь и другие примеси. Анализ таких материалов на золото и серебро производят из стружки тигельной плавкой или комбинированным методом с предварительным выщелачиванием железа серной кислотой, осаждением растворившегося серебра в форме хлорида и плавкой отфильтрованного осадка на свинцовый слиток.

При обогащении золотосодержащих свинцово-цинковых руд нередко в голове процесса выделяют гравитационные концентраты с высоким содержанием золота и серебра. Анализ этих материалов, содержащих в своем составе крупное свобод-

ное золото, необходимо проводить после предварительной амальгамации пробы или с выделением золота гравитационными методами. Аналогичным образом обрабатывают пробы золотосодержащих шихтов, получаемых при доводке полиметаллических концентратов. В последнем случае может быть использована тигельная плавка либо предварительное сплавление пробы на металл с последующим анализом методически отобранной стружки из пробы полученного сплава.

Для кварцевых руд, содержащих свободное золото, а также для полиметаллических и гравитационных концентратов рекомендуется амальгамационно-пробирный метод анализа.

Черновой заводский свинец с содержанием меди свыше 5% плавят с избытком глета.

Содержание благородных металлов в черном свинце после заводского обезжелезивания определяют прямым купелированием на магнетитовых капелях из навесок 10—25 г.

В практике пробирного анализа весьма часто приходится определять содержание благородных металлов (особенно серебра) в пробирном свинце. В простейшем случае это определение производят прямым купелированием свинца. При точных анализах иногда поступают следующим образом. Пробирный свинец прокатывают в вальцах в тонкую ленту, которую разрезают на мелкие кусочки и растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 2) при кипячении. Раствор разбавляют водой до 300 мл, фильтруют через бумажный фильтр и промывают осадок горячей водой. Из фильтрата серебро осаждают раствором хлористого калия. Осадок хлористого серебра фильтруют через воронку с пористым дном под вакуумом. Серебро определяют взвешиванием. Золото из осадка после перевода его в хлоридную форму определяют титрованием стандартным раствором гидрохинона.

Анализ сульфидных материалов, богатых цинком Соединения цинка, содержащиеся в продуктах, поступающих на анализ, в процессе тигельной плавки переходят в окись цинка, являющуюся весьма тугоплавким веществом, повышающим вязкость шлаков.

Для удаления цинка пробу обрабатывают по комбинированному (мокро-сухому) методу с выщелачиванием окиси цинка 10%-ным раствором серной кислоты из предварительно обожженной навески материала. Обжиг осуществляют в муфельной печи при температуре не выше 700° С. Охлажденный огарок выщелачивают раствором серной кислоты при нагревании в пределах 50—60° С. Серебро осаждают добавлением водной эмульсии сернистого свинца.

Для руд и продуктов, содержащих много свинца, вместо обжига рекомендуется метод плавки с селитрой или с металлическим железом, так как при обжиге пробы иногда в результате реакции, возникающей между сернистым свинцом и его сульфатом, выделяется металлический свинец, в связи с чем анализ полученного огарка весьма осложняется.

При анализе цинковых концентратов по ГОСТ 14078.15—71 пробу массой 50 г обжигают и подвергают тигельной плавке с добавлением 40 г окиси свинца; 60—80 г соды, 10—20 г буры, 1—2 г угля.

При исследовательских работах огарок предварительно выщелачивают разбавленной серной кислотой. Для осаждения части серебра, переходящего в раствор, пользуются свежеприготовленной пастой из сернистого свинца. Для осаждения берут не менее 1 г пасты.

Пределы допустимых расхождений по золоту и серебру при пробирных анализах параллельных проб руд и технологических продуктов

Максимальное расхождение параллельных определений золота и серебра в кварцевых, окисленных, сульфидных, свинцовых, медных, медно-цинковых и смешанных рудах; хвостах от флотации, пиритных цинковых, медных, свинцовых концентратов; флюсах, шлаках, кеках, пылях, штейнах, огарках и других оборотных и отвальных материалах по нормам, разработанным Гинцветметом и ВНИИцветметом [92], не должно превышать значений, приведенных в табл. 55.

Таблица 65. Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в рудах и технологических продуктах

Содержание золота (серебра), г/т	Допустимое расхождение, % между результатами анализов		Содержание золота (серебра), г/т	Допустимое расхождение, % между результатами анализов	
	основного и контрольного	контрольного		основного и контрольного	контрольного
Золото					
Свыше До 0,1	0,02	0,03	Свыше До 1	0,4	0,5
0,1 до 0,5	0,1	0,15	1 до 3	0,8	0,9
0,5 до 1	0,4	0,5	3 до 6	1,6	1,8
1 до 2	0,6	0,7	6 до 10	2,4	2,6
2 до 4	1,0	1,1	10 до 20	6	7
4 до 8	1,5	1,7	20 до 40	8	9
8 до 15	2,5	2,8	40 до 80	12	13
15 до 30	4,0	4,4	80 до 150	15	16
30 до 60	6,0	6,6	150 до 300	25	27
60 до 120	8,0	8,8	300 до 600	40	44
120 до 300	10,0	11,0	600 до 1000	50	55
			1000 до 1500	60	66
			1500 до 2000	70	77
			1500 до 2000	70	77
			2000 до 2500	80	88

* Каждый анализ — среднестатистический результат двух определений.
 ** Анализ выполнен в одной лаборатории.
 *** Анализ выполнен в разных лабораториях.

3. Анализ обогащенных продуктов золотодобывающей, медной и ювелирной промышленности

Анализ цинковых осадков золотоизвлекательных фабрик [94—97]

Конечная продукция золотоизвлекательных фабрик, работающих по схеме цианирования руд, — цинковые золотосодержащие осадки, получаемые при осаднении золота из рабочих цианистых растворов цинковой пылью на вакуум-осадительных аппаратах. Эти осадки содержат 4—10% Au, 2—8% Ag, 30—60% Zn, 1—3% Cu, 4—15% Pb, небольшое количество кремнезема и щелочных металлов. Вследствие неоднородности распределения золота и серебра в осадках по фракциям различной крупности анализ их связан с рядом затруднений.

От пробы, поступающей на анализ, предварительно должны быть отделены металлические включения с более низким содержанием благородных металлов. Наличие относительно крупных металлических частиц цинка в пробе не позволяет обеспечивать достаточную гомогенность материала, вследствие чего результаты анализа параллельных определений могут давать значительные расхождения по содержанию благородных металлов. Для обеспечения более правильного определения золота и серебра при подготовке лабораторных проб цинковых осадков, необходимо следующее:

- 1) тонкое измельчение материала;
- 2) отделение металлических включений с определением их выхода по отношению к общей массе пробы;
- 3) анализ металлических включений;
- 4) своевременный и правильный отбор и определение влаги.

В настоящее время для определения золота и серебра в цинковых осадках чаще всего применяют два метода — пробирный и потенциометрический.

Пробирный метод анализа цинковых осадков От каждой подготовленной партии осадков методически отбирают одну представительную лабораторную пробу для определения влаги, благородных металлов и других сопутствующих компонентов (меди, свинца, цинка). Для определения влаги в цинковых осадках рекомендуется брать навески 5 г и доводить их до постоянной массы при температуре 105—110° С.

Установлено, что пробы осадков при хранении на открытом воздухе в течение 10 дней при содержании в них влаги в пределах 0,7—2% практически не меняют своей массы.

Было отмечено также, что при просеивании пробы осадка на сите 0,1 мм с доизмельчением верхнего продукта в агатовой ступке влажность продукта почти не изменяется. В связи с этим анализ проб осадков на влагу и последующее определение благородных металлов в ней целесообразно производить из одной и той же навески.

Высушенную до постоянной массы пробу истирают до —0,15 мм и затем отбирают отдельные навески для анализа (от 4 до 6), в том числе две—четыре навески для определения золота и две для определения суммы золота и серебра.

Для осадков с содержанием золота 4—8% рекомендуется брать навеску 1—2 г при большем содержании 0,5 г.

Взятые для анализа навески смешивают с 40—60 г глета, 10—15 г плавленной буры, 10—15 г стекла и 2 г муки и плавят в тигле при температуре 1000° С.

При определении золота в шихту дополнительно вводят порошок хлористого серебра из расчета 4 ч. (по массе) на 1 ч. ожидаемого количества золота.

Для определения потерь золота и серебра при купелировании свинцовых сплавов пропитанную глетом часть капели, после предварительного тонкого измельчения, смешивают с шихтой следующего состава, г: 40 плавленной буры; 50 соды; 50 стекла; 3 муки. Смесь помещают в бумажный кулек и подвергают тигельной плавке с последующим пробирным определением золота и серебра по обычной схеме.

Расчет содержания золота и серебра в анализируемой пробе производят по сухому базису с учетом влаги, определенной при взятии пробы.

Схема анализа цинковых осадков пробирным методом приведена на рис. 73. При оценке результатов определения золота и серебра в пробах цинковых осадков точность анализа проверяют величиной воспроизводимости основных и шифрованных проб. Величина отклонений частных результатов анализа при пробирном методе определения золота и серебра в цинковых осадках не должна превышать установленных Иргиредметом норм допустимых расхождений, приведенных в табл. 56 [98].

При наличии более значительных расхождений, чем это предусмотрено в табл. 56, рекомендуется делать повторные определения.

Выделенные в процессе отбора средней лабораторной пробы металлические включения массой 5—10 г растворяют в соляной кислоте. Раствор отфильтровывают, осадок промывают водой, подкисленной HCl, подсушивают, озоляют и плавят с шихтой следующего состава, г: 40—60 глета; 10—15 буры; 20—30 соды; 10—15 стекла; 2 муки.

Полученный свинцовый сплав купелируют. Шлаки и капели переплавляют, объединенные корольки взвешивают, квартую чистым серебром и разваривают в HNO₃ плотностью 1,18 и 1,28 г/см³.

Серебро определяют по разности. Для вывода окончательных результатов анализа учитывают следующие факторы:

- а) содержание золота и серебра в минусовой фракции пробы;
- б) массу пробы (в г), от которой отобраны металлические включения;
- в) содержание золота и серебра в металлических включениях;
- г) массу металлических включений;
- д) массу минусовой фракции пробы.

Конечное содержание золота и серебра в пробе с учетом поправок от анализа металлических включений обычно снижается по сравнению с данными анализа минусовой фракции на 0,1—0,3% как по золоту, так и по серебру.

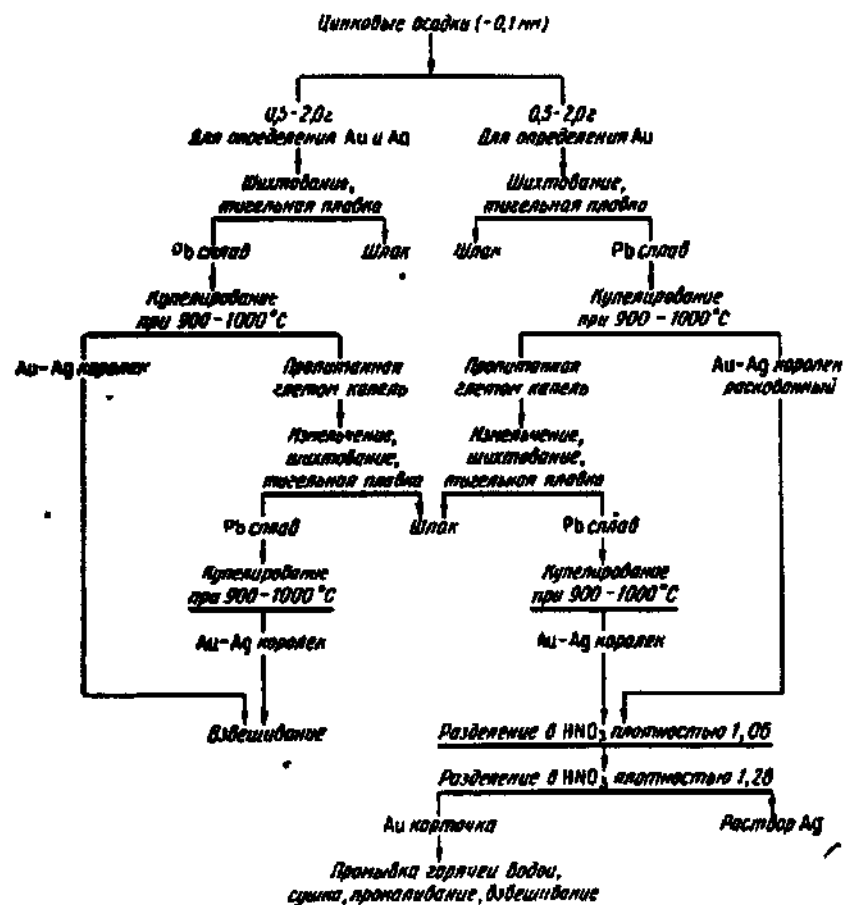


Рис. 73. Схема анализа цинковых осадков пробирным методом

Для расчета содержания золота с учетом поправок на металлические включения рекомендуется пользоваться следующей формулой:

$$X = \frac{(AB) + (CD)}{G} \quad (157)$$

- где X — содержание золота в пробе с учетом металлических включений, %;
 A — масса минусовой фракции, г;
 B — содержание золота в минусовой фракции, %;
 C — масса плюсовой фракции, г;
 D — содержание золота в плюсовой фракции, %;
 G — масса исходной пробы, г.

Для материалов с высоким содержанием благородных металлов большое значение имеет правильность определения влажности проб, поступающих на анализ.

Так, например, при содержании влаги в воздушно-сухой пробе в пределах 0,1—1% содержание золота для пробы, имеющей 10% Au, по воздушно-сухой массе

Таблица 56. Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в цинковых осадках (пробирный метод определения)

Содержание золота (серебра), %	Допустимое расхождение, % между результатами анализов		Содержание золота (серебра), %	Допустимое расхождение, % между результатами анализов	
	основного и контрольного **	контрольного **		основного и контрольного **	контрольного **
Золото					
От 0,1 до 0,3	0,02	0,02	Серебро	От 0,5 до 1	0,2
» 0,3 » 0,5	0,04	0,04		» 1 » 3	0,3
» 0,5 » 1	0,06	0,07		» 3 » 10	0,4
» 1 » 3	0,14	0,15		» 10 » 50	0,8
» 3 » 10	0,20	0,20		Свыше 50	0,9
» 10 » 30	0,30	0,30			1,0

* Каждый результат — среднее арифметическое значение из четырех параллельных определений. ** Анализ выполнен в одной лаборатории. ** Анализ выполнен в разных лабораториях

при указанном диапазоне влажности может колебаться от 0,01 до 0,1%. Пересчет содержания золота и серебра на сухую массу производят по следующей формуле:

$$X = \frac{A}{100 - B} \cdot 100 \quad (158)$$

где X — содержание ценного компонента с учетом влаги, %;
 A — содержание компонента в воздушно-сухой пробе, %;
 B — содержание влаги в пробе, %.

Методы анализа медьэлектролитных шламов

Медьэлектролитные шламы, получаемые при электролизе черновой меди, представляют собой сложные по составу продукты с высоким содержанием меди. Для определения золота и серебра в медьэлектролитных шламах чаще всего используются методом шерберной плавки

Ход анализа. От лабораторной пробы шламов отбирают 5 или 6 навесок по 1 г для определения золота и серебра, две навески по 0,5 г для определения меди и цинка и две навески по 5—10 г для определения влаги.

Навески шламов, взятые на аналитических весах, помещают в капсулы из свиной фольги массой 6—10 г, которые кладут в глазурованные шерберы на дно которых предварительно насыпают по 10 г пробирного свинца и 3—4 г плавной буры. Сверху каждую навеску покрывают еще пробирным свинцом в количестве 30—40 г и затем плавят пробы в муфеле.

В случае, когда полученный сплав превышает 35 г, его вторично шерберуют с присадкой 2—3 г плавной буры. Полученный сплав очищают от шлака и купелируют при 800—850 °С. Капли из муфеля вынимают постепенно во избежание роста серебряно-золотых королек и их разбрызгивания. Корольки очищают, взвешивают на пробирных весах, к ним добавляют чистое серебро до соотношения серебра к золоту в сплаве от 2,5 : 1 до 4 : 1 и повторно купелируют с присадкой небольшого количества свинца (~3 г).

Для повышения точности анализа объединенные шлаки, а также часть кадедей, пропитанные глетом, рекомендуется переплавлять с глетом, флюсами и

восстановителем и полученные результаты учитывать при выведении среднего содержания золота и серебра в пробе.

Шерберный метод пробирного анализа шламов, по данным С. В. Холлиса, при содержании в шламах 16,085% Au и 14,392% Ag дает отклонения в пределах 0,006—0,027% по золоту и 0,003—0,235% по серебру (для материала—0,074 мм).

В работе В. Г. Агеевкова, С. М. Анисимова, М. П. Верховцева [94] отклонения от среднего содержания золота по отдельным навескам составляли по золоту 0,001—0,092% и по серебру 0,001—0,439% (отн.). Эти отклонения связаны главным образом с трудностью получения представительных средних проб от такого рода богатых и относительно неоднородных материалов.

Для уменьшения этих расхождений можно пользоваться контрольными пробами (чеканами) на определение угара, составленными по методу синтетической пробы [95, 96].

О величине навесок проб, необходимых для анализа по методу шерберной плавки, существуют различные указания. Так, в работе [97] для среднебогатых материалов, содержащих до 1% Ag, рекомендуется брать навески для анализа от 2 до 5 г.

В. Я. Мостович [3] указывает, что при содержании серебра в шламах до 1% следует брать для анализа навеску 5 г, при содержании свыше 1% 2,5 г и при очень богатых пробах 0,5 г во избежание получения слишком большого королька серебра при последующем купелировании сплава, что обычно вызывает повышенные потери серебра.

Тигельная плавка шламов. Навеску шламов, взятую на аналитических весах, помещают в кулек из свинцовой фольги. Для плавки шламов готовят шихту следующего состава, г: 70 глета; 30 — буры; 30 соды; 10 стекла; 2,5 муки; 10 покрышки (смесь соды с бурой). Данную шихту делят на две равные половины, из которых первая идет на заполнение нижней части бумажного кулика, предназначенного для пробы, и служит как бы постелью, на которую кладут свинцовую ампулу со шламом; сверху ее покрывают второй половиной шихты и слоем покрышки.

Подготовленную таким образом шихту (5—6 навесок) подвергают тигельной плавке. При этом достигается следующее.

1) устраняется опасность потерь благородных металлов вследствие возможного распыления шлама;

Таблица 57. Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота и серебра в медьэлектролитных шламах и в продуктах шламовых цехов

Интервалы концентраций, %	Допустимое расхождение, %, между результатами анализов		Интервалы концентраций, %	Допустимое расхождение, %, между результатами анализов	
	основного к контрольного **	контрольного ** к %		основного к контрольного **	контрольного **
Золото			Серебро		
От 0,05 до 0,3	0,02	0,02	От 0,5 до 1	0,2	0,2
» 0,3 » 0,5	0,04	0,04	Свыше 1 » 3	0,3	0,3
» 0,5 » 1,0	0,06	0,07	» 3 » 10	0,4	0,4
» 1,0 » 3,0	0,14	0,15	! » 10 » 50	0,8	0,9
» 3 » 10,0	0,2	0,2	» 50 »	0,9	1,0
» 10 » 50	0,3	0,3			

* Каждый анализ — среднестатистический результат из пяти параллельных определений. ** Анализ выполнен в одной лаборатории ** Анализ выполнен в разных лабораториях.

благоприятные условия для тщательной промывки шлаков тиза счет интенсивного каскада «свинцового дождя», получаемого в процессе растворения верхней половины шихты.

Способ достаточно прост и практически осуществляется быстро. Шлак тигельной плавки подлежит контрольной проверке на содержание благородных металлов.

Более точные анализы на золото и серебро можно получить после предварительного обезжелезивания шламов по методу С. М. Анисимова, согласно которому благородные металлы можно определять из более крупных навесок.

При высоких содержаниях золота и серебра в некоторых видах золотосодержащей продукции (медьэлектролитные шламы, цинковые осадки, нагруженные ионообменные смолы и др.), когда в процессе анализа производится много параллельных определений, крайне важно, чтобы исключение отдельных результатов частных определений при подсчете производилось достаточно обосновано.

Гинцветмет на основе обработки большого статистического материала результатов анализа медьэлектролитных шламов и других видов продукции шламовых цехов рекомендует пользоваться нормами допустимых расхождений по золоту и серебру, приведенными в табл. 57.

Анализ нагруженных ионообменных смол

Анионообменные смолы, применяемые в процессе сорбционного цианистого выщелачивания золотосодержащих руд и концентратов, принадлежат к разновидности богатых материалов, содержащих в своем составе значительное количество благородных металлов и примесей многих тяжелых и цветных металлов.

Емкость рабочих фабричных смол по золоту в различных условиях практики колеблется в пределах 9—20 кг на 1 т смолы.

В связи с тем, что в процессе сорбции значительное количество золота задерживается в незавершенном производстве (преимущественно в аппаратуре выщелачивания), регулярное определение содержания в ней благородных металлов является неотъемлемым условием аналитического контроля производства. В настоящее время при анализе фабричных ионообменных смол применяют следующие методы

- 1) прямое пробирное определение золота и серебра,
- 2) предварительное сжигание пробы с последующим анализом остатка;
- 3) анализ с применением предварительной десорбции благородных металлов и последующим определением их содержания в получаемых растворах.

Ход анализа одного из способов изложен на с 218—219.

В современной практике процесс десорбции благородных металлов со смолы осуществляют путем обработки ее солянокислым (или серноокислым) раствором тиомочевины (8—9% тиомочевины и 2,5% HCl) При снятии благородных металлов этим способом в присутствии ионов хлора имеет место следующая реакция:



Получаемый при этом комплексный ион типа $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2$ хорошо десорбируется со смолы.

Дальнейшее определение золота и серебра из раствора производят по одной из схем, приведенных в главе XIII, с пересчетом полученных результатов на массу смолы (в % или в г/т)

Золото и серебро из солянокислого раствора тиомочевины может быть выделено также с помощью свинцового порошка или электролизом.

Анализ материалов с металлическими включениями

В практике пробирного анализа часто приходится иметь дело с различным рода материалами, не поддающимися в обычных условиях измельчению. К числу таких материалов относятся земля медьэлектролитных цехов, конверторная и ватержакетная пыль, печные выхлопки, бой реторт и конденсаторов, кварцевые руды и гравитационные концентраты с видимым золотом, некоторые виды сорос обфайных заводов и т. д.

Таблица 58. Составы шихты для плавки материалов с металлургическими включениями, г

Компонент	Земля электролитных цехов	Конверторная и затерянная пыль	Шлаки от плавки золота
Навеска материала	100	100	100
Глет	350—400	250—300	300—350
Соли	100	120	100
Бура	5—10	20—25	15—20
Кварц	15—20	30—35	10—15

При анализе такого рода материалов возможно применение следующих способов:

Способ 1. Металлические включения, не поддающиеся измельчению и остающиеся на контрольном сите после предварительного взвешивания, целиком подвергают тигельной плавке при составе шихты, указанном в табл. 58.

Количество восстановителя берут из условий получения свинцового сплава массой 250—300 г. Покрышку готовят из смеси буры и соды.

Полученный свинцовый сплав переплавляют в графитовом тигле и от расплавленного металла металлической ложечкой отбирают 8 проб по 15—20 г каждая. Пробы взвешивают и купелируют. Результаты определения золота и серебра относят к исходной массе сплава.

Способ 2. Пробы, содержащие включения самородного золота, подвергают предварительной амальгамации или выделяют свободное золото гравитационным обогащением. Испытуемый образец помещают в реактивную склянку емкостью 800 мл, куда приливают 150 мл воды, 35—45 г х. ч. ртути и 1—1,5 г едкого натра. После 2 ч перемешивания амальгаму отмывают, взвешивают и растворяют в фарфоровой чашке в азотной кислоте (плотность 1,14 г/см³) при нагревании. По окончании растворения осадок фильтруют и промывают на фильтре 5%-ным раствором азотной кислоты и водой.

Высушенный осадок смешивают с 20 г пробирного снуда, покрывают слоем буры и шарберуют. Хвосты амальгамации доизмельчают и анализируют по обычной схеме.

В случае гравитационного выделения свободного золота получаемую «золотую головку» плавят полностью, а хвосты анализируют по общепринятому методу.

Общее содержание золота в пробе выводят затем с учетом наличия его в указанных продуктах с последующим пересчетом на массу анализируемой пробы.

Способ 3. При опробовании медеэлектролитных шламов металлургические отходы предварительно выщелачивают для удаления избытка меди и других примесей. Пробу отсева массой 50 г обрабатывают комбинированным серно-кислотным способом с последующей плавкой остатка на свинцовый сплав и контрольным анализом шлаков. Для тигельной плавки остатка от выщелачивания рекомендуется следующая шихта, г: остаток — полностью; 150 глета; 100 соды; 20 буры; 10 кварца; 5 древесного угля; 10—15 покрышки (смесь соды с бурой).

Свинцовый сплав, полученный в результате двух плавков (основной и контрольной), взвешивают и расплавляют в графитовом тигле с присадкой 300 г чистого снуда. От полученного расплава методом зачерпывания отбирают пробы для анализа массой 15—20 г и купелируют. Для расчета результатов анализа каждую пробу отсева, содержащую металлургические включения, взвешивают и в составе пробы, поступающей в лабораторию, указывают массу шлама или другого вида продукции, от которой она получена.

В случаях, когда в пробе имеются металлургические включения железа, меди или других примесей, затрудняющих анализ (например, некоторые отходы амаль-

гамационного процесса), материал плавят с пиритом, свободным от благородных металлов, для получения штейна, однородного по составу.

Охлажденный штейн измельчают до 0,2 мм и от него методом вычерпывания отбирают навески для анализа (50—100 г). Отобранные пробы обжигают намертво на шамотной совке и выщелачивают для удаления избытка железа, меди и других примесей. Остаток от выщелачивания обрабатывают по обычной схеме пробирного анализа.

4. Анализ сплавов, полуфабрикатов и изделий ювелирного производства

К продукции ювелирного производства и техническим сплавам и материалам, содержащим золото и серебро, относятся сплавы на основе цветных и благородных металлов, анодированные и другие виды золотых и серебряных покрытий металлургических изделий, детали инертных материалов с термически нанесенной серебряной пастой, кварцевый песок, пропитанные серебром детали и изделия из дерева и гипса, наклейки из сусального золота, микшура и парча из серебряных волок и пряжи, позолота на различных видах галантерей, шифры и кресы ювелирного производства и некоторые виды гальванических электролитов. Значительную часть этой продукции анализируют в настоящее время методами пробирного анализа.

Ниже приводятся типовые методики пробирного определения золота и серебра в некоторых видах этой продукции.

Определение золота и серебра в сплавах

Золотосеребряный сплав (от 4 до 10% Au). **Ход анализа.** Навеску сплава 0,25 г тщательно завертывают в пакет из свинцовой фольги массой 1,5—2,5 г и помещают в разогретую до 850—900° С капель. По окончании купелирования капель вынимают из муфеля и для предотвращения разбрызгивания серебра медленно охлаждают в пламени горелки или закрывают сверху другой капелью.

Разваривание королька производят последовательно в азотной кислоте (плотностью 1,06 г/см³ и 1,20 г/см³), предварительно нагретой до 60—70° С. Тигель с корточкой прокалывают при 600—650° С и после охлаждения золотую корточку взвешивают.

Серебро в сплаве определяют методом титрования хлористым натрием.

Содержание золота X_1 , %, при определении его пробирным методом вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{g}{G1000} 100, \quad (160)$$

где g — масса золота, мг;

G — масса сплава, г.

Максимальное расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,1% (абс.).

Золотомедные и золотосеребряномедные сплавы [28, 99]. При пробирном методе анализа данных сплавов в случае его правильного выполнения потери золота не превышают 0,4 пробы. Эти потери вызваны в основном поглощением металла пористой массой капели.

Указанные потери покрываются неизбежной засадой серебра в золотой корточке, в результате чего ошибка анализа без введения специальных поправок обычно не превышает $\pm(0,1—0,2)$ пробы.

Ход анализа. Навеску золотомедного сплава массой 250 мг завертывают в свинцовую фольгу и купелируют в муфельной или камерной печи. Перед купелированием к навеске сплава предварительно прикартуют расчетное количество серебра 999,9 пробы. Сплав купелируют в два приема: сначала ставят предварительную пробу из одной навески, а затем — окончательную основную из двух навесок. При купелировании тройных сплавов (Au—Ag—Cu)

предварительную пробу берут из двух навесок по 100 мг, а окончательную «основную» — из четырех навесок по 250 мг.

Предварительная проба сплава. Пробу сплава массой 100 мг отвешивают на пробирных весах, заворачивают в свинцовую фольгу массой 3 г и после обжатия свернутого кулечка фольги плоскогубцами опускают на раскаленную капель. При купелировании Au—Ag—Cu сплавом температуру печи следует поддерживать ближе к 920° С, а Au—Cu сплавах — ближе к 970° С.

По окончании бликования королька капель вынимают из печи, дают корольку остыть и после очистки от следов капели взвешивают. Таким способом определяют приблизительную пробу сплава. Предварительную пробу сплава можно также быстро определить на пробирном камне.

Основная проба сплава. Отвешивают на пробирных весах не менее двух параллельных навесок анализируемого сплава по 250 мг и добавляют к ним квартовочное серебро в 2,5-кратном количестве против найденного по предварительной пробе количества золота¹.

Навески сплава вместе с серебром заворачивают в свинцовую фольгу, которую берут в соответствии с нормами, приведенными ниже, и купелируют.

Содержание Cu в сплаве, %	До 5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	>50,0
Количество свинца, ч (по массе)							
на 1 ч. по массе сплава	8	12	16	20	24	28	32
на 250 мг сплава	2	3	4	5	6	7	8

Корольек расплющивают подграванным стальным молотком на полированной наковальне, отжигают в муфельной печи для эластичности и затем на ручных полированных вальцах раскатывают в длинную ленту толщиной 0,1—0,15 мм и снова отжигают; затем ее свертывают в корточку (спираль) или с обеих концов в виде восьмерки. Для получения лучшей воспроизводимости результатов анализа необходимо, чтобы корточки параллельных проб были прокатаны до одинаковой толщины, длины и ширины, а лента свернута в спираль-корточку неплотно с таким расчетом, чтобы был обеспечен доступ кислоты ко всей ее поверхности.

Провальцованные золотосеребряные корточки разваривают в подогретой разбавленной азотной кислоте, при этом серебро переходит в раствор. Разваривание производят последовательно в кислоте разной концентрации (плотностью 1,18 г/см³ и 1,28 г/см³), которую предварительно подогревают до температуры 80—90° С. Азотная кислота не должна содержать хлора и соляной кислоты во избежание растворения в ней золота. Разваривание осуществляют в стеклянных колбах окислительной формы с длинной шейкой или при массовых анализах в специальной платиновой корзинке, состоящей из 30 отделений. В каждое отделение вставляют платиновую чашечку-наперсток с прорезанной в дне щелью. Корточки укладывают по наперсткам в определенном порядке и корзинку погружают в фарфоровую чашку с азотной кислотой (1 : 1). По окончании выделения окислов золота корзинку вынимают из раствора и погружают в фарфоровую чашку с водой, а затем переносят в раствор д. горячей азотной кислотой (2 : 1), где продолжают растворение еще 15—30 мин. Затем корзинку вынимают, промывают три раза в воде, погружают на 2—3 мин в 4%-ный раствор аммиака, снова промывают в воде, сушат на бане и нагревают в муфеле докрасна, после чего охлаждают и взвешивают.

В случае, когда требуется получить более точные результаты анализа (например, при арбитражных определениях), при купелировании необходимо проводить контрольные пробы — чеки, обработку которых следует вести в идентичных условиях.

Следует также учитывать поправки на разновес, а также занижение пробы чека из золота за счет того, что золото для чековой пробы берется не абсолютно чистое, а 999,9-й или 999,8-й пробы.

¹ Соотношение 2,6 г серебра и 1 г золота выведено практически. В практике американских монетных дворов принято соотношение 2 : 1, а в Лондонском монетном дворе применяют соотношение 2,16 : 1.

Пример. Взято для чека из расчета на 583-ю пробу 0,14575 г золота 999,8-й пробы. Фактически золота будет $\frac{0,14575 \times 990,8}{1000} = 0,14572$ г.

Погрешность анализа при этом составит (при навеске 250 мг) $0,14572 \times 4 = 582,9$ пробы, $583 - 582,9 = 0,1$ пробы. Следовательно, при сплаве золота 583-й пробы результат анализа может быть завышен на 0,1 пробы.

Определение золота и серебра в красках и эмалях фарфоро-фаянсового производства [2, 21]

Применяемые в фарфоро-фаянсовом производстве краски содержат золото и серебро, а эмали — только золото. Содержание этих компонентов в красках и эмалях составляет менее 1%. Благородные металлы в них определяют методом тигельной плавки, позволяющим использовать большие навески анализируемого продукта (100 г и более), что повышает точность анализа и дает возможность определять содержание золота и серебра в очень бедных и неоднородных продуктах.

Ход анализа. Отвешивают на аналитических весах 3—4 параллельных навески по 10 г тонкоизмельченной пробы. Каждую навеску тщательно смешивают в фарфоровой ступке или на клеенке со следующим количеством флюсов, г:

	Для красок	Для эмалей
Глет	35,0	50,0
Сода (безводная)	20,0	40,0
Бура (обезвоженная)	10,0	10,0
Кварц	3,0	—
Мука (пшеничная)	2,0	2,5
Шихта для промывки:		
глет	10,0	10,0
мука (пшеничная)	1,0	1,0

Перемешанную шихту плавят в шамотовом тигле при умеренной температуре. По окончании плавки в тигель дополнительно вводят в папиросной бумаге смесь, состоящую из 10 г глета и 1 г пшеничной муки, и плавку продолжают еще в течение 10 мин. Полученный свинцовый сплав купелируют.

Дальнейшее определение золота и серебра ведут по обычной схеме анализа.

Определение золота в позолоте металлических деталей и изделий [100]

Определение позолоты на основе цветных металлов. Метод предусматривает химическое растворение основного металла изделия или детали. Золото из остатка определяют купелированием.

С анализируемых изделий или деталей предварительно удаляют все незолоченные части, затем их надламывают или разрезают на несколько частей, укладывают в фарфоровую чашку, заливают подогретой до 50—60° С азотной кислотой плотностью 1,18 г/см³ и растворяют при умеренном нагревании на песчаной бане. Процесс растворения крупных изделий ведут до полного отслаивания позолоты, а мелкие изделия следует растворять до конца.

По мере насыщения раствора его декантируют через небольшой бумажный фильтр, промывают остаток металла горячей водой, воду сливают через тот же фильтр и затем заливают металл свежей порцией кислоты. По окончании операции оставшееся золото переносят на тот же фильтр, промывают горячей водой и сушат вместе с фильтром в сушильном шкафу.

Осадок, содержащий золото, помещают в фарфоровый тигель, осяляют в муфельной печи и купелируют с 2 г пробирного свинца.

При наличии в позолоте серебра (контроль фильтратом, полученных от растворения изделий с помощью иона хлора) золото купелируют с 2—3 г пробирного свинца и присадкой квартовочного серебра в соотношении 1 : 2,5; полученный корольек разваривают в азотной кислоте с соблюдением установленных требований.

При растворении в азотной кислоте изделий, содержащих олово, образуется легкогидролизуемый нитрат с выделением метаоловянной кислоты. Последняя нерастворима в кислотах и при сколько-нибудь заметных количествах может вызвать осложения при дальнейшем купелировании осадка золота; на капели будет получаться корка двуокиси олова. В этом случае фильтр с золотом перед купелированием необходимо подвергнуть шерберованию с добавлением 12—15 г свинца, 0,3 г плавиковой буры и 0,3 г кварца.

Определение золота на позолоченных деталях из никеля и молибдена. Анализруемые детали обрабатывают при нагревании концентрированной азотной кислотой для растворения молибдена и слабой азотной кислотой для растворения никеля. При этом в первом случае образуется белый осадок окиси молибдена (MoO_3), а во втором — растворимый азотнокислый никель $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2]$.

Для растворения окиси молибдена к азотнокислому раствору приливают 10%-ый раствор щелочи, образующей растворимую соль молибденовой кислоты (H_2MoO_4).

Осадок позолоты отфильтровывают и промывают. Фильтр с осадком сушат, прокалывают и купелируют с 2—3 г пробирного свинца.

Определение позолоты на металлических изделиях с эмалью. Изделия с эмалью помещают в платиновую чашку, заливают плавиковой кислотой и слабо нагревают на песчаной бане до растворения всей эмали и полного улетучивания газообразного фтористого кремния¹.

Реакцию растворения эмали в плавиковой кислоте в упрощенном виде можно представить следующей схемой:



Изделия промывают водой, затем при умеренном нагревании растворяют (большие изделия — не до конца) в азотной кислоте (1:1). Раствор сливают, чешуйки золота тщательно промывают водой (методом декантации), высушивают и купелируют с 2 г пробирного свинца.

Для получения более точных результатов анализа к пробе золота прикупелировывают серебро в соотношении 1:2,5.

Эмаль с изделий можно снимать также механическим способом, путем ее отбивки. В этом случае изделия после отбивки эмали тщательно промывают, так как малые количества эмали в золоте при купелировании ведут к разданию капели.

Лучшие результаты анализа металлических изделий с эмалью получают при использовании электронитического метода снятия позолоты, не требующего предварительного удаления эмали.

Определение позолоты на дереве и гипсе. Снятый с определенной площади дерева или гипса верхний слой позолоты обрабатывают соляной кислотой (1:1) до полного растворения. Раствор сливают и осадок декантацией промывают дистиллированной водой. В осадке концентрируется металлическое золото, серебро и медь, а также вещества клеевого грунта.

Золото определяют двумя методами:

а) пробирным путем — шерберованием 3—5 г анализируемой пробы с 30 г пробирного свинца, 1 г плавиковой буры и 0,5 г кварца с последующим купелированием;

б) переводом осадка в золотохлористоводородную кислоту и осаждением золота 10%-ым раствором солянокислого гидразина или 2%-ым раствором гидразина.

Определение золота и серебра в шпифах и кречах ювелирного производства

[100, 101]

При совместном присутствии золота и серебра в исходном материале пробу растворяют в царской водке с последующим отделением серебра в виде хлорида (или обесцвечиванием методом) и осаждением золота гидрокхином.

При содержании в пробе только золота оно после обычного растворения в царской водке выдвигается в виде металлического при обработке раствора концентрированной серной кислотой.

¹ Работу ведут в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

В случае прямого пробирного анализа тонкоизмельченную пробу массой 5 г шихтуют со следующими реагентами, г:

	Для шпифов	Для кречов
Сода	10	10
Глет	10	—
Бура	10	3
Крахмал	2	—
Селитра	—	5

Перемешанную шихту загружают в шамотный тигель, сверху покрывают 10 г пробирного свинца и подвергают восстановительной плавке с контрольным анализом шлаков.

Точность пробирного метода анализа по золоту — в пределах 0,1%. По серебру чаще всего результаты получаются заниженными.

Глава XI. ОБОРУДОВАНИЕ ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ

1. Пробирная посуда [2, 3, 21, 33, 102—104]

Огнеупорные пробирные изделия массового изготовления, применяемые в практике пробирного анализа, включают шамотные тигли, шерберы, муфельные коробки, ящики или лодочки для обжига проб, крышки для тиглей. От свойств и качества пробирной посуды в значительной степени зависит успех работы в пробирном анализе.

Сырьем для производства огнеупорных изделий служат различные сорта огнеупорных глин, молотый шамот и т. д. [105].

Пробирная посуда должна обладать следующими основными свойствами:

1) высокой огнеупорностью, определяемой максимальным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Вредными примесями при этом являются щелочи, закись железа, закись марганца. Присутствие в исходном сырье пирита вызывает образование трещин в процессе обжига изделий;

2) способностью выдерживать резкие изменения температуры. Чтобы посуда при быстром нагревании или охлаждении не давала трещин, глина должна быть не слишком жирной и пластичной. Для этого к ней добавляют примеси — измельченный шамот, кварц, графит. Чтобы испытать прочность посуды, ее быстро нагревают и быстро охлаждают в воде;

3) способностью сопротивляться химической коррозии (смесь, состоящая из PbO и CuO , наиболее подходит для проверки этого качества изделий). Мягкое зерно, гладкая поверхность, большое давление при прессовании, обжиг уменьшает, а повышенное содержание SiO_2 увеличивает вязкость изделий.

4) большой плотностью и однородностью. Лучшим средством проверки этого качества посуды принято считать плавку в изделиях жадкоплавкой смеси, состоящей из FeS и Sb_2S_3 .

Глина, применяемая для изготовления пробирной посуды, по своим химическим свойствам чаще всего характеризуется следующим составом, %: 50—60 SiO_2 , 25—40 Al_2O_3 , 0,8—2 Fe_2O_3 .

Сырую глину предварительно сушат до содержания влаги 5—6%. Подсушенную глину измельчают и просеивают через сито 2—3 мм. Для сокращения жирности глины рекомендуется применять шамотный порошок, изготовленный из боя шамотных кирпичей с крупностью зерен 2 мм². Глину с шамотом тщательно перемешивают до получения однородной массы и увлажняют водой до содержания влаги 15—20%. В конце перемешивания массу продолжительное время об-

² Содержание тонких фракций (<0,104 мм) в подготовленной крошке кирпича не должно превышать 18—20%.

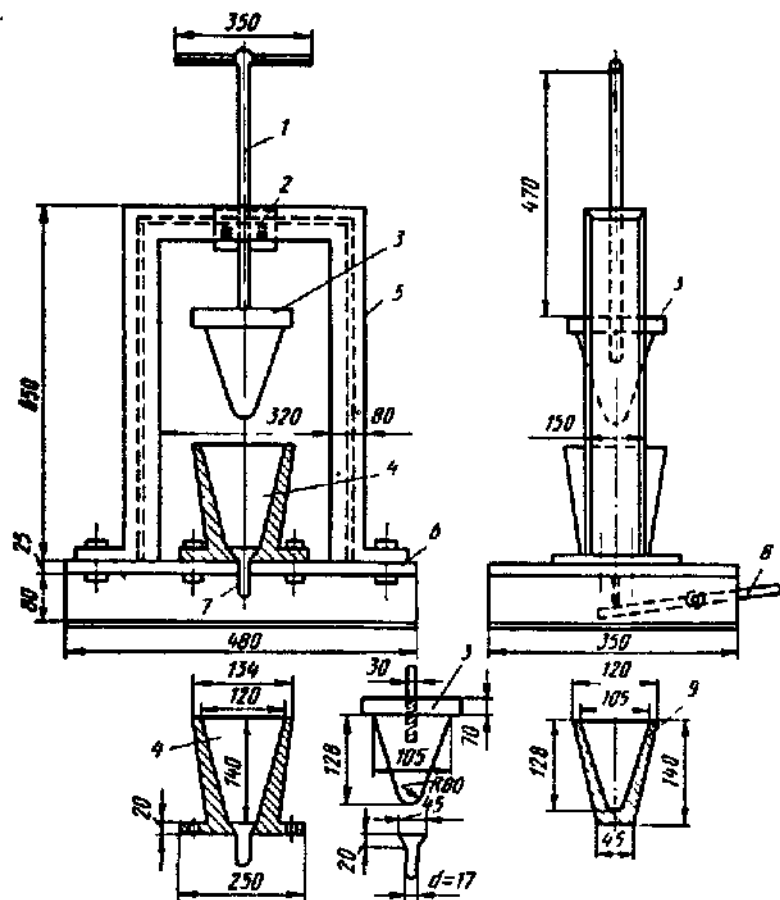


Рис. 74. Ручной пресс для изготовления тиглей:

1 — шток; 2 — направляющая муфта; 3 — боек; 4 — матрица; 5 — опорная дуга; 6 — плита железная; 7 — сердечник; 8 — рычаг; 9 — тигель

вают до полного отсутствия в разломе различных пустот, раковин и расслоений. Из готовой смеси формируют огнеупорные шамотные изделия (тигли, шерберы и др.) [106].

Шамотные тигли. Химический состав огнеупорной массы, применяемой при изготовлении пробирных тиглей, в сильной степени влияет на физические свойства тигля. Низкое качество исходного сырья вызывает снижение термостойкости тиглей, механической прочности и сопротивляемости химической коррозии, а также увеличение пористости, что приводит к потерям благородных металлов в процессе анализа.

Шамотные тигли изготавливают вручную или с применением различного рода прессов — винтовых, ударных. Ручной винтовой пресс для изготовления шамотных тиглей показан на рис. 74. Пуансон и матрицу, применяемые для штамповки тиглей, перед употреблением смазывают машинным маслом или керосином, что обеспечивает в последующем хорошее отделение их от спрессованной массы. Шамотные тигли лучше всего прессовать с помощью механических прессов, один из которых показан на рис. 75.

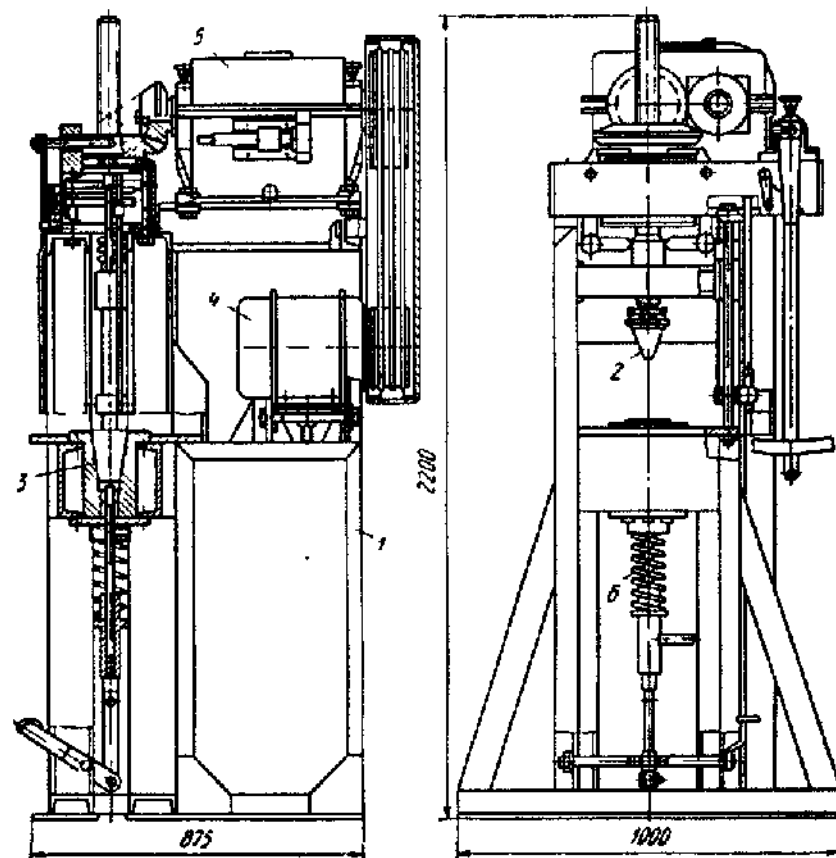
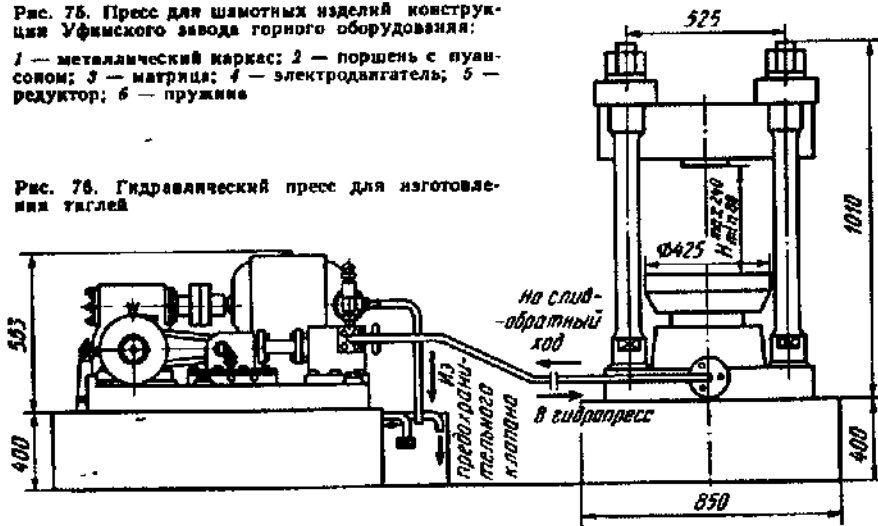


Рис. 75. Пресс для шамотных изделий конструкции Уфимского завода горного оборудования:

1 — металлический каркас; 2 — поршень с пуансоном; 3 — матрица; 4 — электродвигатель; 5 — редуктор; 6 — пружина

Рис. 76. Гидравлический пресс для изготовления тиглей



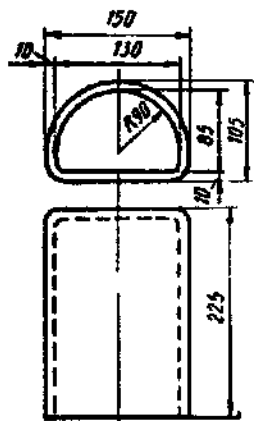


Рис. 81. Муфельная коробка электрической печи

Муфельные коробки (рис. 81). При хорошем качестве исходных материалов муфельные коробки получаются вполне удовлетворительными и выдерживают срок службы, необходимый для купелирования 400—600 проб.

Капли. Капли изготовляют из костяной золы, магнетита, цемента с различными связующими компонентами.

Костяные капли. Готовят из костяной золы в чистом виде или из смеси костяной золы с глиной, цементом и др. Заготовленную сырую кость (лучше овечью) обесклеивают вываркой в горячей воде, обжигают и измельчают, еще раз обжигают и снова измельчают в тонкий порошок. Костяная зола состоит главным образом из $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$. Затем костяную золу обрабатывают раствором хлористого аммония для удаления нежелательных компонентов (преимущественно CaCO_3). Осадок костяной золы подсушивают и просеивают через сито. Около 92% золы должно проходить через сито 40 меш и около 50% — через сито 150 меш.

Костяную золу или смесь ее с цементом (15%) слегка увлажняют (до 10% влаги) и из полученной влажной массы прессуют капли. Сырые костяные капли

медленно просушивают в теплом и сухом месте в течение нескольких месяцев.

Цементные капли. Готовят из чистого цемента с добавлением от 6 до 10% воды или из смеси цемента и огнеупорной глины. При правильном изготовлении они не трескаются и поглощают глет в количестве 3/4 собственной массы.

Материал капелей, сделанных из цемента, крепко пристает к королькам и трудно поддается очистке. При разваривании неочищенного королька значительное количество цемента может остаться нерастворенным в виде голя кремниевой кислоты, что увеличит массу определяемого золота [21].

Ввиду указанных недостатков цементных капелей их не рекомендуется употреблять, особенно при определении серебра.

Магнетитовые капли. Наилучшим материалом для изготовления капелей, обеспечивающим минимальные потери, является измельченный магнетитовый кирпич [78, 106]. В качестве цементирующего вещества рекомендуется применять цемент или жидкое стекло [80, 108].

Масса для приготовления капелей готовится из 85% магнетита с 15% цемента или из магнетита с 8% (от массы магнетита) жидкого стекла.

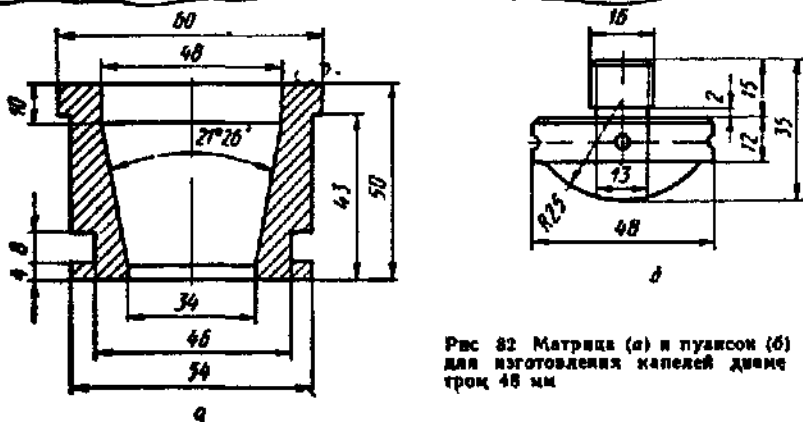


Рис. 82. Матрица (а) и пуансон (б) для изготовления капелей диаметром 48 мм

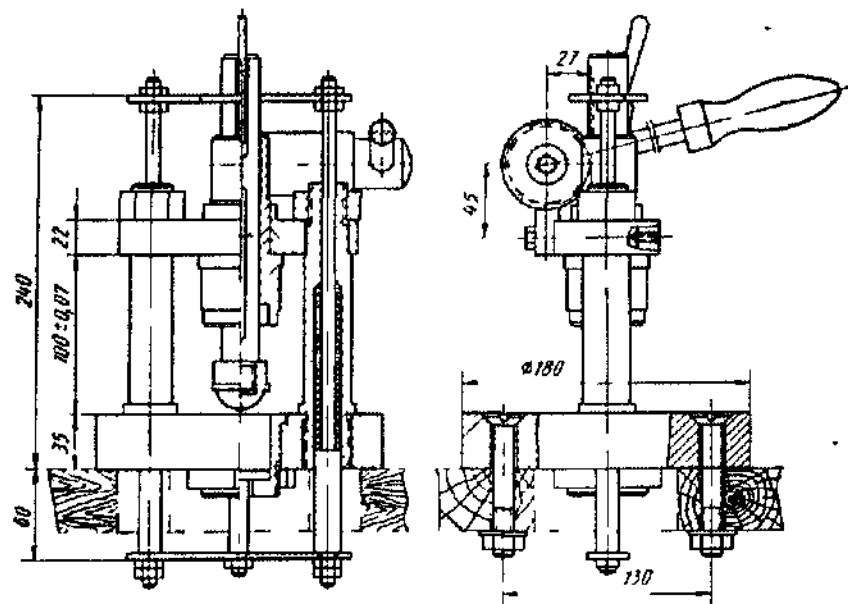


Рис. 83. Ручной пресс ударного действия

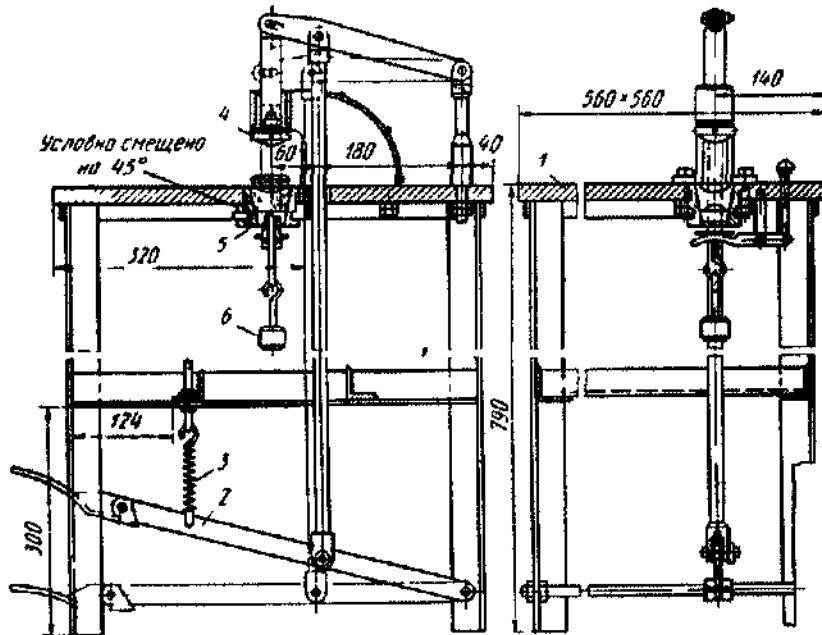


Рис. 84. Ножной пресс для изготовления капелей

1 — каркас, 2 — ножная педаль, 3 — пружина, 4 — пуансон, 5 — матрица, 6 — оттягивающий контргруз

Т а б л и ц а 61. Рекомендуемые размеры капелей, мм

Назначение	А	Б	В	Г	Д
Для рудных проб	48	40	32	11	2—3
Для других продуктов	40	34	30	8	2
Для маркировки и сплавов	25	20	20	6	1—1,5

Степень измельчения магнезита оказывает существенное влияние на потери благородных металлов при купелировании, так как ею определяется пористость капелей. Ниже приводится оптимальная сытовая характеристика измельченного магнезита:

Крупность класса, мм	$-0,2 \pm 0,15$	$-0,15 \pm 0,074$	$-0,074$
Выход, %	20	16	64

Влажность массы для формовки капелей не должна превышать 10%. Увлажненную массу тщательно перемешивают, протирают через сито с отверстиями 1—2 мм и прессуют. Магнезитовые капли поглощают глет в количестве, равном 2/3 от собственной массы, и требуют более высокой температуры при купелировании, особенно в конце, для удаления последних следов свинца.

Магнезитовые капли могут быть использованы после воздушной сушки при комнатной температуре через несколько дней после их изготовления.

В лаборатории Южно-Казахстанского геологического управления капли готовят из магнезита с добавлением 5%-ного раствора серной кислоты. Иногда в качестве связующего вещества к магнезитовой массе добавляют 5%-ный раствор хлористого магния.

Основными рабочими деталями для изготовления капелей являются пуансон и матрица (рис. 82). В пробирных лабораториях капеля чаще всего изготавливают с помощью ручных прессов (рис. 83). Широкое распространение в практике пробирных лабораторий получил пресс улучшенной конструкции (рис. 84).

Капли, изготовленные механическим прессованием, характеризуются однородной и плотной структурой, что очень важно для последующего купелирования сплавов.

Общий вид капели показан на рис. 85, а рекомендуемые размеры капелей приведены в табл. 61.

Лодочки для обжига проб. Для изготовления лодочек используют сухую просеянную огнеупорную глину, измельченную до 0,07 мм, и просеянный дробленый шамот в отношении 1 : 1, смачивают водой (12—15%) и тщательно перемешивают. Лодочки формируют с помощью специальной модели. Готовые

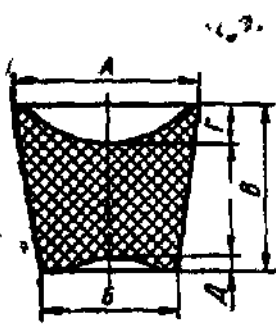


Рис. 85. Общий вид капели

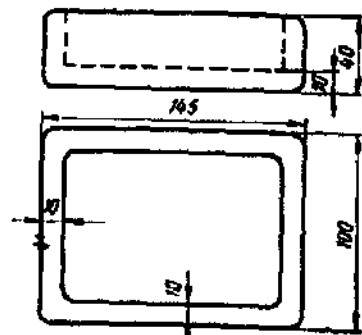


Рис. 86. Шамотная лодочка для обжига проб

И. Вейс

лодочки (рис. 86) сушат в течение 10—15 дней и используют без предварительного обжига. Хорошо изготовленная лодочка для обжига проб выдерживает от 50 до 80 операций.

2. Печи для тигельной плавки

Печи на твердом, жидком и газообразном топливе

В пробирных лабораториях применяют различные как по способу обогрева, так и по конструкции печи.

В настоящее время встречаются печи, работающие еще на твердом топливе (угле, коксе), хотя эксплуатация их связана со многими неудобствами. Во многих пробирных лабораториях применяют печи, работающие на жидком топливе. Преимущество этих печей — простота конструкции и возможность легко получать высокие температуры.

В пробирных лабораториях для тигельной плавки применяют шахтные или камерные печи. Печи, работающие на твердом топливе, могут работать как на естественной тяге, так и на дутье.

Печи, работающие на твердом топливе, имеют ряд существенных недостатков: не обеспечивается равномерная температура в рабочем пространстве и затруднено ее регулирование, выделяется большое количество газов и пуха. В печах, работающих на жидком топливе, чаще всего применяют мазут, соляровое масло, дизельное топливо. Хранение горючего и уход за печами требуют внимательного обслуживания и проведения ряда предупредительных мероприятий.

Различают печи, работающие с подачей топлива самотеком и на принципе распыления. На рис. 87 показана печь шахтного типа, работающая на жидком

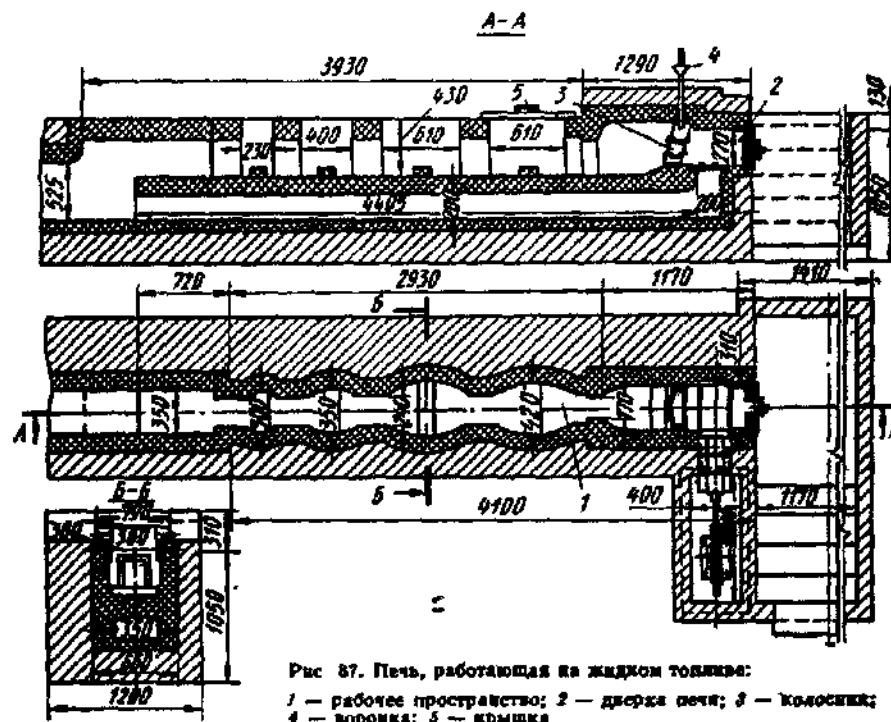


Рис. 87. Печь, работающая на жидком топливе:

- 1 — рабочее пространство; 2 — дверка печи; 3 — колосник;
- 4 — воронка; 5 — крышка

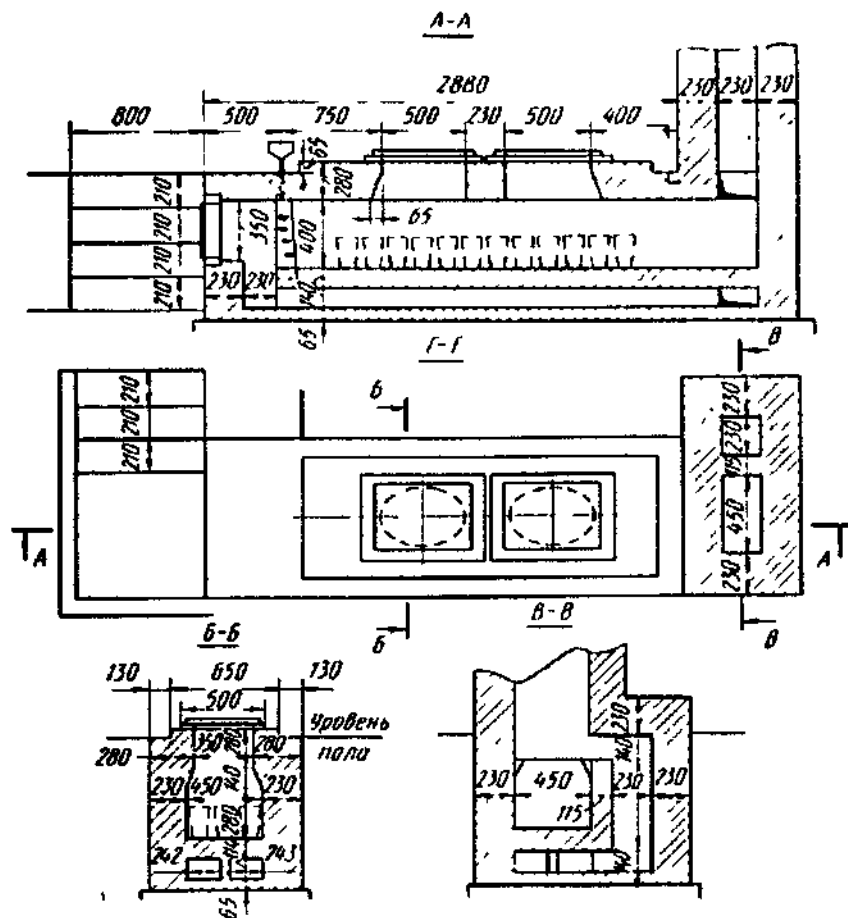


Рис. 88. Шахтная тигельная печь на жидком топливе

топливе с подачей самотеком. Производительность печи равна 130—150 плавков за смену. На рис. 88 приведен второй вариант печи этого типа. Печь имеет два хода — рабочий ход, в котором размещаются тигли и по которому идут топочные газы, и лежащий ниже холостой ход, по которому направляются топочные газы в момент открывания крышек печи. Холостой ход нужен для устранения появления топочных газов в помещении. Печь работает на жидком топливе, поступающем самотеком. В печи устанавливаются 36—40 тиглей. На рис. 89 показана печь, работающая на жидком топливе, совмещенная с муфельной печью.

За последнее время для нагревания печей широкое распространение получило газообразное топливо. На рис. 90 показана шахтная печь, работающая на газе. Каркас печи сделан из угловой стали размером 50×50×5 мм и выложен шамотным кирпичом. Печь имеет два канала и две горелки. Каждый канал рассчитан на 8 тиглей. Практически плавку ведут в пяти тиглях, остальное пространство используют для подогрева тиглей.

Тип смешительной горелки ГС-2-10-00. Для подачи воздуха установлен центробежный вентилятор № 6 высокого давления.

В центральной лаборатории Министерства геологии Узбекской ССР установлена газовая печь другой конструкции (рис. 91). Печь — круглая, в ней устано-

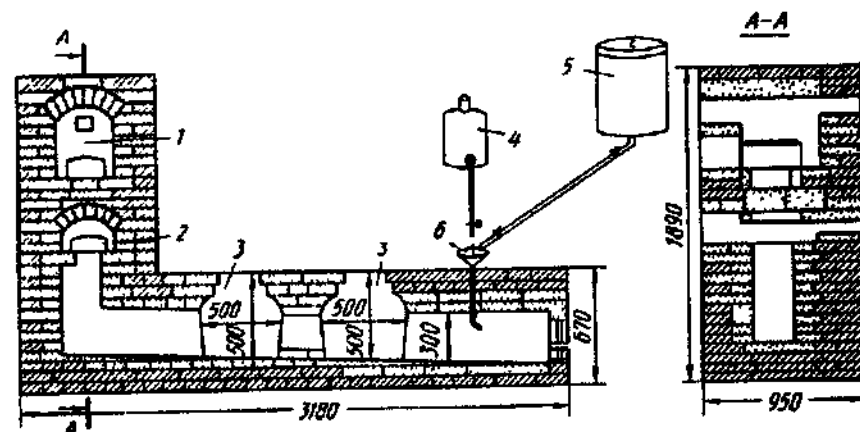


Рис. 89. Печь на жидком топливе совместно с муфельной печью;

1 — муфель на угле или коксе; 2 — муфель нефтяной; 3 — горн нефтяной; 4 — бак для воды; 5 — бак для нефтепродуктов; 6 — воронка

влено три горелки. В печи размещается 20 тиглей. Для загрузки и выгрузки тиглей по окружности печи имеются 10 дверей.

В некоторых случаях пробирные печи работают на сжиженном газе. На рис. 92 показана печь, работающая на сжиженном газе в пробирной лаборатории Управления по геологии при СМ Грузинской ССР.

Для хранения баллонов предусмотрено специальное помещение — шкаф (рис. 93) на 10 баллонов, из которых 5 рабочих и 5 резервных.

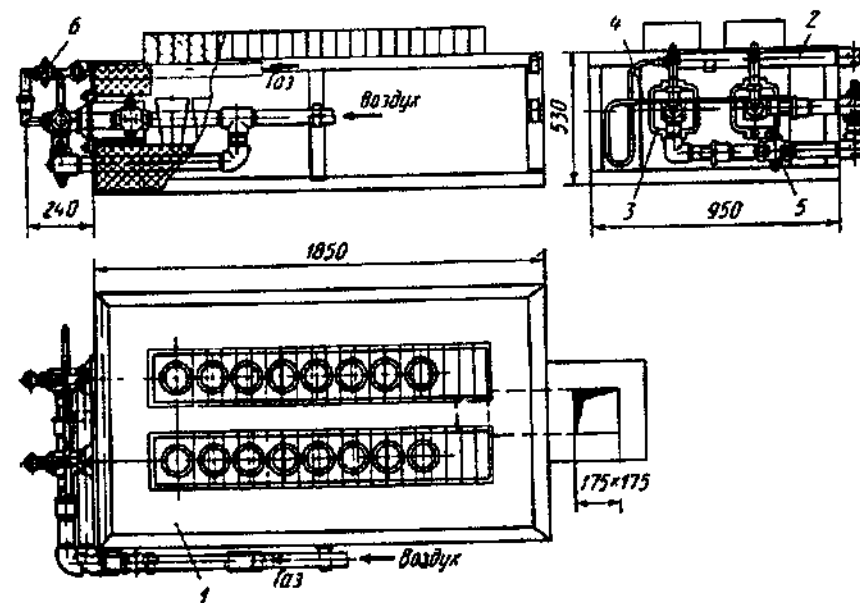


Рис. 90. Печь, работающая на газе

1 — корпус печи; 2 — коллектор; 3 — смешительная горелка; 4 — запальник; 5 — край 2°, 6 — край 1°

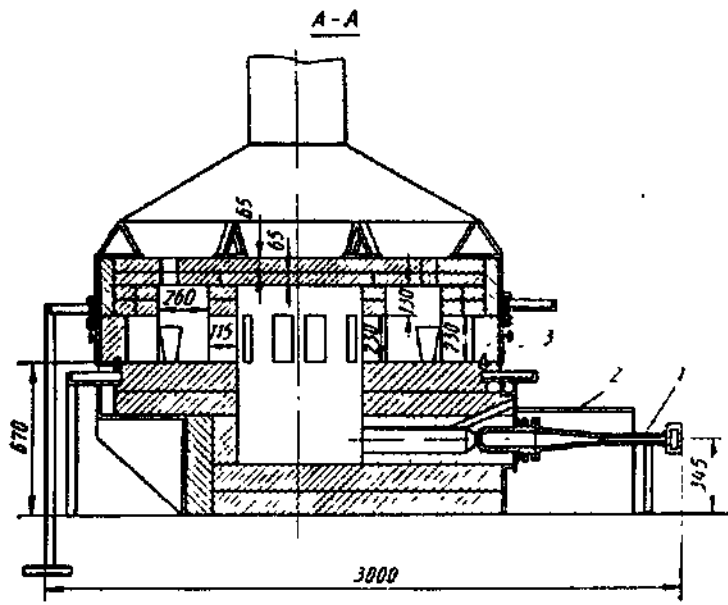


Рис. 91. Лабораторная рудоплавильная печь:
1 — горелка; 2 — ограждение горелок; 3 — плавильная камера

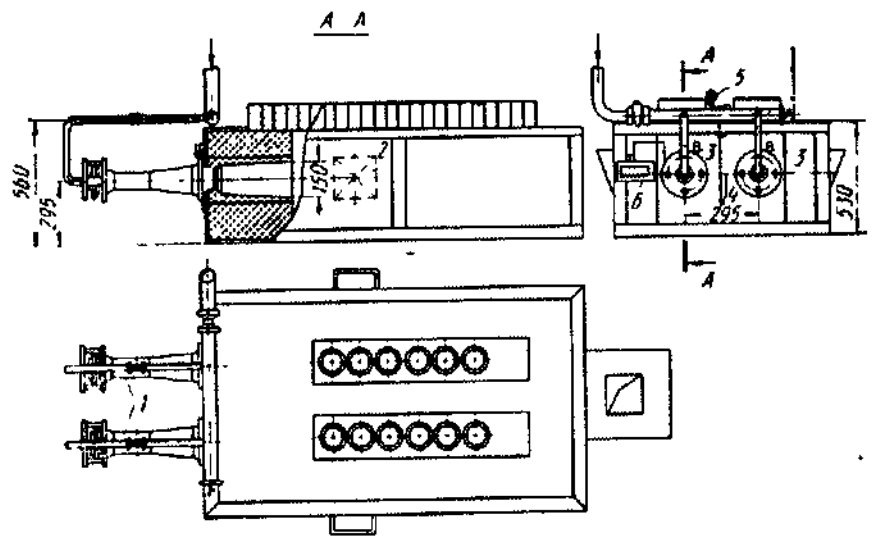
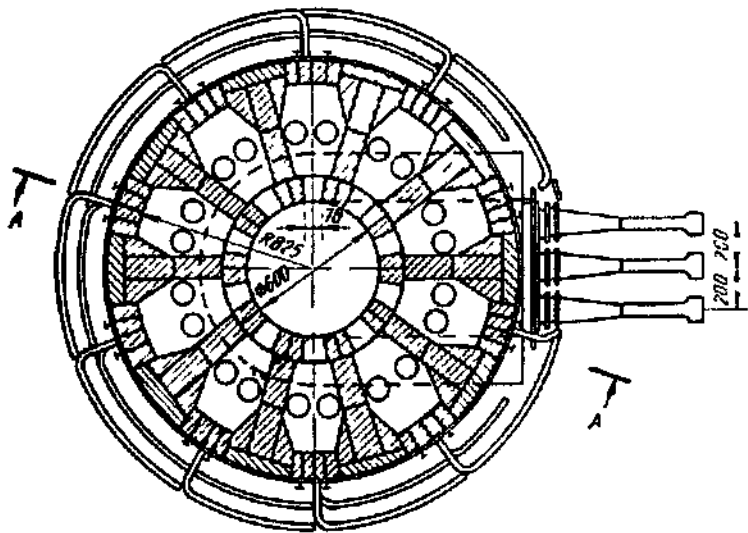


Рис. 92. Печь, работающая на сжиженном газе:
1 — горелка среднего давления; 2 — взрывное окно; 3 — смотровое окно; 4 — переходный запальник; 5 — манометр; 6 — мембранный тягомер

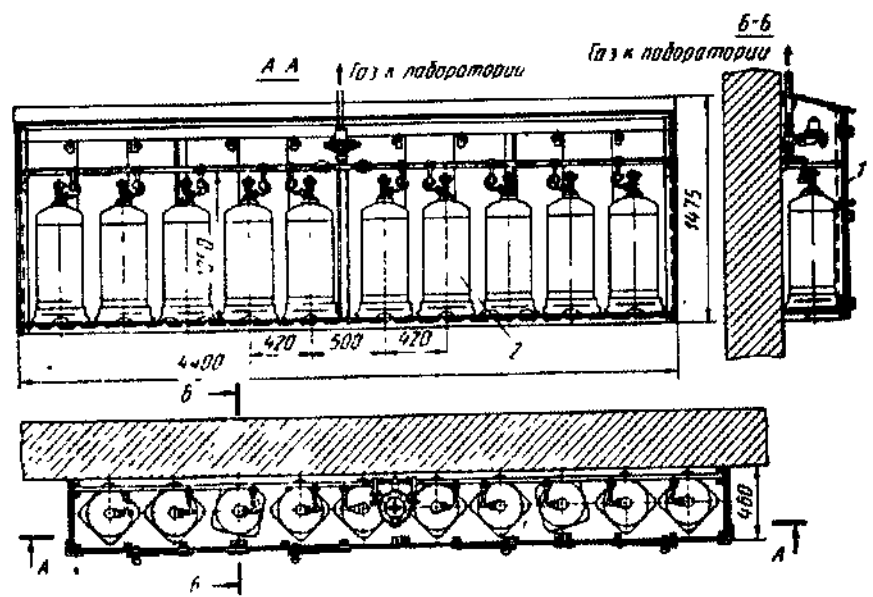


Рис. 93. Шкаф для хранения баллонов с жидким газом:
1 — шкаф; 2 — газовые баллоны

В пробирной практике последних лет широкое распространение получили электрические печи сопротивления. Они позволяют быстро регулировать температуру, обеспечивают легкий пуск и остановку, дают возможность применять автоматическую регулировку температуры, создают лучшие условия труда обслуживающего персонала.

В зависимости от требуемого температурного режима подбирают соответствующие нагревательные элементы [110]. Для температур 1000—1100° С чаще всего применяют специальные сплавы (нихром, фехраль, хромаль и др.). Для более высоких температур (1150—1300° С) применяют сплавы марок ОХ23Ю6А (ЭИ595) и ОХ27Ю6А (ЭИ626). Сплавы готовят в виде проволоки или ленты в соответствии с установленными техническими условиями.

Материалы, предназначенные для нагревательных сопротивлений, должны обладать высоким удельным электрическим сопротивлением и низким температурным коэффициентом сопротивления, так как значительное изменение сопротивления в период работы печи вызывает нежелательное изменение силы тока и мощности нагревательных элементов.

Нагреватели должны выдерживать высокую температуру, обладать стойкостью против окисления при высоких температурах; их механическая прочность не должна значительно понижаться при частых колебаниях температуры. В ряде случаев к ним предъявляются требования стойкости в отношении химического воздействия различных паров и газов. Кроме того, они не должны быть дорогими и дефицитными.

В 1953 г. трестом «Союзэлектропечь» были спроектированы и изготовлены шахтные электрические печи сопротивления двух типов: для плавки проб — на 12 пробирных тиглей (ОКБ-328) и на 6 тиглей (ОКБ-329), рассчитанные на температуру 1200—1250° С. Каждый из типовых размеров печи имеет два варианта: с металлическими и керамическими нагревателями. В качестве металлических нагревателей применена проволока диаметром 6 мм из сплава ОХ27Ю6А. Эти печи показаны на рис. 94 и 95.

На рис. 96 показана конструкция металлического нагревателя для этих печей.

Техническая характеристика печей типа ОКБ-328 и ОКБ-329 с металлическими нагревателями следующая:

	ОКБ-328	ОКБ-329
Мощность, кВт	44	24
Напряжение питающей сети, В	380/220	380/220
Число фаз	3	
Схема соединения нагревателей	λ	Δ
Максимальная рабочая температура, °С	1250	1250
Время разогрева печи до рабочей температуры, ч	4	4
Количество тиглей, одновременно нагреваемых в печи, шт.	12	6
Тип питающего трансформатора	АПТ-333	
Размеры рабочего пространства печи, мм:		
ширина	320	330
длина	1420	490
глубина	400	375
Габаритные размеры печи, мм:		
ширина	1176	1300
длина	2516	1512
высота	1200	1240
Общая масса печи, кг	1800	1050

В последние годы во многих лабораториях стали часто использовать слитовые нагреватели. Их применяют для работы с высокими температурами (до 1300—1400° С). Слитовые стержни отличаются химической инертностью, высокой огне-

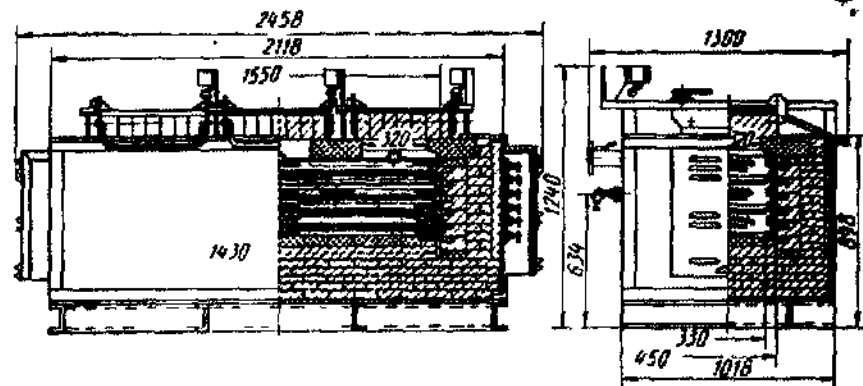


Рис. 94. Электрическая печь типа ОКБ-328 на 12 тиглей с металлическими нагревателями

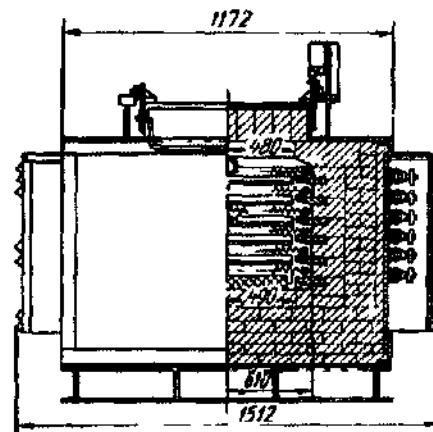


Рис. 95. Электрическая печь типа ОКБ-329 с металлическими нагревателями (на 6 тиглей)

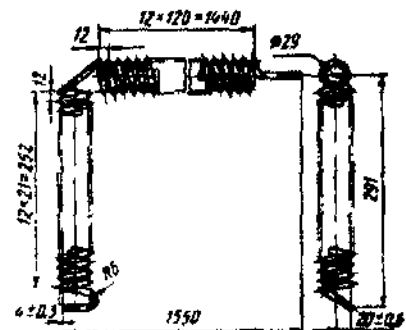


Рис. 96. Металлический нагреватель печи ОКБ-328

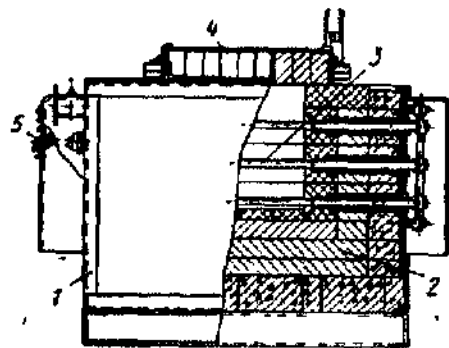


Рис. 97. Электрическая печь типа ОКБ-329 с керамическими нагревателями:

1 — корпус печи; 2 — футеровка; 3 — слитовые нагреватели; 4 — крышка; 5 — термометр

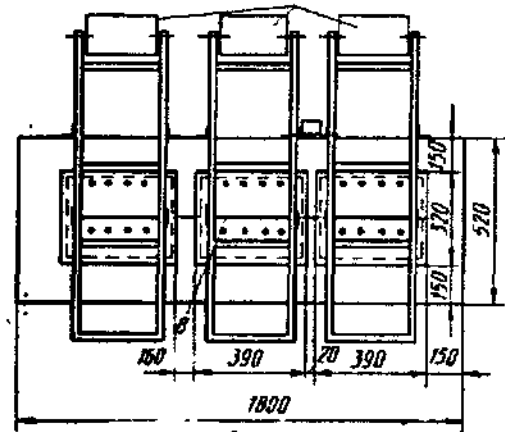
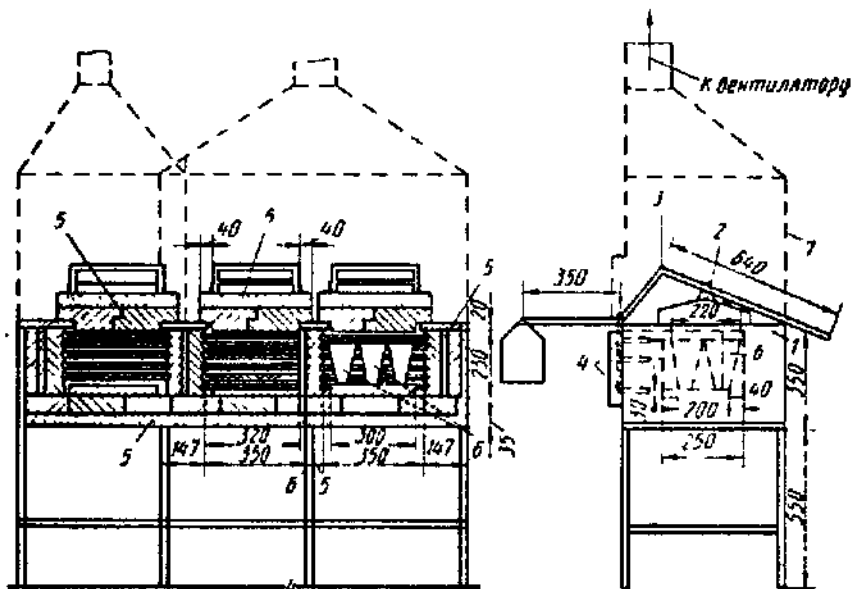


Рис. 98. Электрическая печь для плавки проб на 18 тиглей лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления:

1 — корпус печи; 2 — крышка печи; 3 — двулучный рычаг с противовесом; 4 — фарфоровые трубки для вывода концов спиралей; 5 — теплоизоляционная набивка из молотого асбеста; 6 — тигли; 7 — вытяжной зонт; 8 — ось печи

упорностью и стойкостью к колебаниям температуры. На стержни разрушающе действуют основные окислы, силикаты и соединения бора. Пары кислот на стержни не действуют.

Слитовые стержни изготовляют с утолщенными концами и лобовыми концами.

На рис. 97 показан вариант шахтной электрической печи типа ОКБ-329 с слитовыми нагревателями. В лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления сконструирована и установлена шахтная электрическая печь для плавки проб (рис. 98). Ниже приводится техническая характеристика этой печи:

Мощность печи, кВт	16
Рабочее напряжение, В:	
на трехфазном токе	220—380
на однофазном токе	127—220

Срок службы нагревателей, ч	1500
Продолжительность разогрева печи до температуры 1000—1100° С, ч	2—2,5
Количество устанавливаемых тиглей	18
Материал нагревательного элемента	Нихром

Во ВНИИцветмете [111] сконструированы слитовые печи ЭТП-8 и ЭТП-18. В слитовой печи на 8 тиглей ЭТП-8 (рис. 99) нагревательными элементами служат слитовые стержни диаметром 14 мм и длиной 400 мм с сопротивлением 3,6—3,8 Ом. При работе на печах с слитовыми нагревателями необходимо пользоваться терморегулятором.

Агрегат ЭТП-18 состоит из трех слитовых печей на 6 тиглей каждая, шахты которых поставлены рядом и заключены в общую футеровку. Каждое из трех отделений печи имеет отдельную крышку. В комплект печи входят 12 слитовых стержней размером 14×300 мм, включенных параллельно. Трансформатор мощностью 26 кВА имеет шесть отпаек от вторичной обмотки, позволяющих регулировать напряжение от 10 до 110 В со ступенями через 9 В.

Хорошо зарекомендовала себя камерная печь типа КО-9 фирмы «Siemens-Plania Elektrotechnische Berlinlichtenberg» с автоматической регулировкой температуры. Ниже приведена техническая характеристика печи:

Номинальная температура, °С	1370
Мощность, кВА	33
Напряжение трехфазного тока, В	220/380
Масса нетто, т	3
Габаритные размеры, мм	1660×1930×1600

Печь оборудована слитовыми нагревателями (18 шт.) диаметром 14 мм и длиной 400 мм. Включается в работу с помощью кнопочного выключателя, находящегося на пульте управления. Необходимая температура в печи обеспечивается с помощью ступенчатого трансформатора мощностью до 40 кВА.

Представляет интерес слитовая камерная печь на 20 пробирных тиглей, успешно эксплуатируемая на одном из предприятий цветной металлургии (рис. 100). В печи установлены 8 слитовых стержней диаметром 30 мм и длиной 915 мм. Соединение стержней — параллельное. Печь включается через трансформатор, который обеспечивает ступенчатую регулировку напряжения от 60 до 150 В через каждые 7,5 В. Автоматическое регулирование температуры осуществляется с помощью электронного регулятора МРЦ-54.

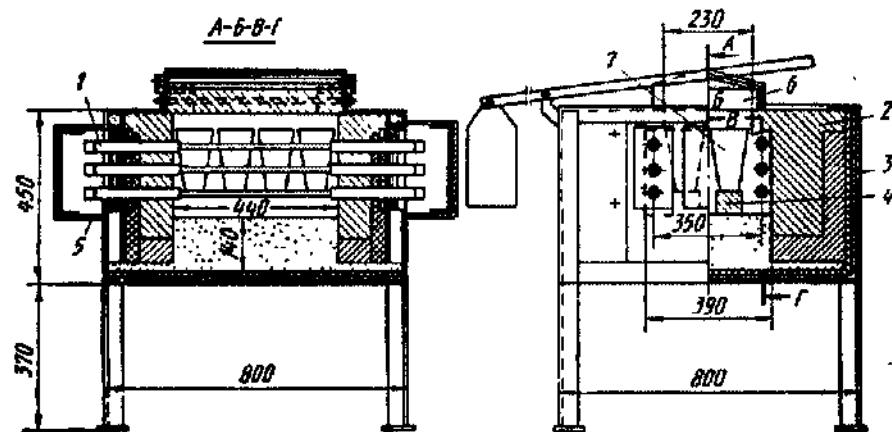


Рис. 99. Слитовая печь ЭТП-8 на 8 тиглей:

1 — слитовый стержень; 2 — кладка печи; 3 — каркас печи; 4 — подставка для тиглей; 5 — предохранительная сетка; 6 — крышка с противовесом; 7 — тигель

FCL 200x250

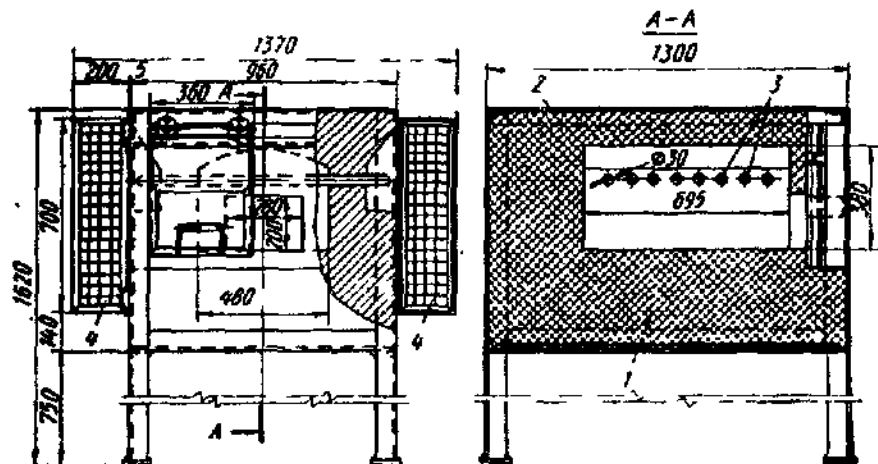


Рис. 100. Сдвиговая камерная печь для плавки проб.

1 — каркас печи; 2 — кладка печи; 3 — сдвиговые стержни; 4 — кожух выводов

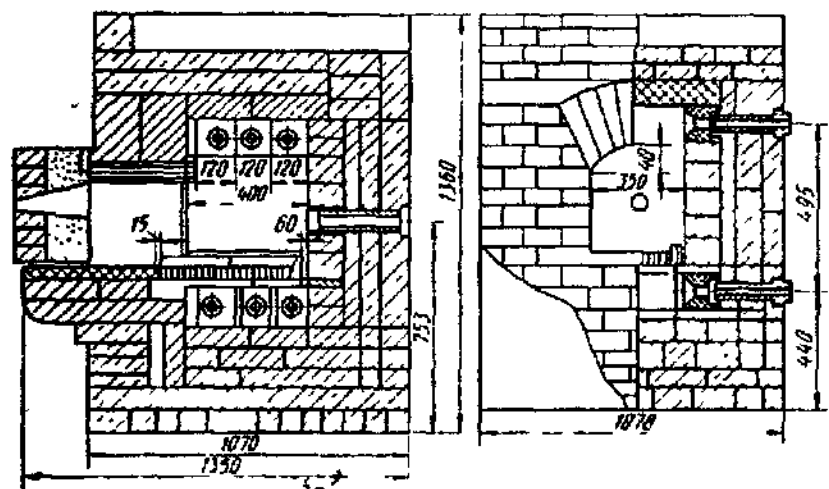


Рис. 101. Конструкция электрической печи Г-30

В печи установлена платина-платинородиевая термopаpa. Пределная температура печи 1300—1350° С. Время разогрева печи 3—4 ч.

В ЦНИГРИ и его филиале успешно используют камерную электрическую печь типа Г-30 (рис. 101). Сварной каркас печи футеруют огнеупорным и теплоизоляционным кирпичом, образующим рабочую камеру печи. Свод и под печи состоят из двух шамотных плит размером 480×290×50 мм.

Нагрев печи осуществляется шестью керамическими нагревателями, из которых три расположены на своде печи и три под подовой плитой. Нагреватели — карборундовые составные. Длина основного стержня составляет 540 мм и два вывода по 340 мм диаметром 25 мм.

Питание нагревателей — от понижающего автотрансформатора со ступенчатым регулированием напряжения мощностью 33 кВА типа АНТ-35-А3. Рабочая

камера печи закрывается литой футерованной дверцей, которая легко поднимается при нажатии педали. Ниже приведена техническая характеристика печи Г-30:

Мощность, кВт	30
Напряжение, В	
в сети	380
в нагревателях	94—239
Максимальная температура, °С	1300
Время разогрева печи, ч	
до 1300 °С	7
в 1000 °С	4—5
Размеры рабочего пространства, мм	
ширина	300
длина	400
высота	250
Габаритные размеры печи, мм	
ширина	1540
длина	1530
высота	1770
Масса печи, т	2,1

Для наблюдения за состоянием и работой нижних нагревателей в передней части пода сделано отверстие размером 35×50 мм.

Наличие щита управления и потенциометра дает возможность поддерживать заданную температуру рабочей камеры и вести наблюдение за ее изменением в течение всего периода работы. Камерные электрические печи Г-30 выпускаются Арктиским заводом вакуумных электропечей (Армянская ССР).

Для температур 1600—1800° С применяют криптоловые нагреватели. В случаях, требующих особо высоких температур (2500—3000° С), применяют угольные и графитовые элементы. Исходным материалом для них служит высококачественный нефтяной кокс с каменноугольной смолой в качестве связующего материала.

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для пробирных печей

В пробирных лабораториях огнеупорные материалы широко применяют при монтаже и ремонте плавильных печей. К этим материалам относятся огнеупорная глина, шамотный порошок, шамотный и легковесный шамотный кирпич. Огнеупорные глины высокого качества обычно содержат не менее 45% окиси алюминия и отличаются высокой температурой плавления. Для пробирных работ рекомендуются менее пластичные глины. Для снижения пластичности глины к ней добавляют отошающие вещества (кварц, шамотный порошок и др.).

Для рабочей футеровки печей при температуре в плавильном пространстве в пределах 1250—1400° С применяют шамотные кирпичи марок АЛ-1,3; БЛ-1,2; БЛ-1. Для наружной теплоизоляции печей рекомендуется кирпич класса В (марок ВЛ-0,8 и ВЛ-0,6).

Для обеспечения тепловой изоляции электрических печей целесообразно пользоваться легковесным шамотным кирпичом объемной массой 0,4 г/см³ (ГОСТ 5040—49, марка БЛ-0,4).

В качестве тепловых изоляционных материалов используют асбестит, диатомит, асбест, асбестовый картон и асбестовую вату.

3. Печи для купелирования

Печи на твердом, жидком и газообразном топливе

Для проведения процесса купелирования в пробирных лабораториях используют муфельные и камерные печи с различными источниками обогрева. На рис. 102 показана муфельная печь, работающая на коксе. В печи установлено восемь муфельных коробов, расположенных парами одна над другой. Верхние муфельные

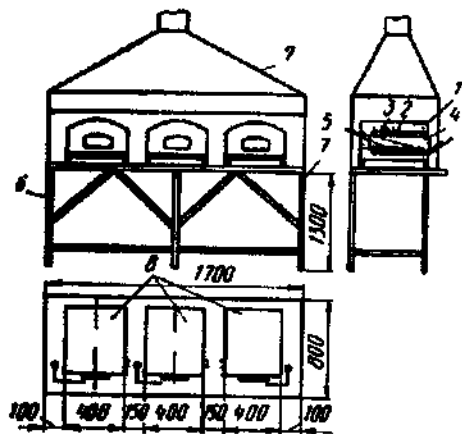


Рис. 106. Электрическая муфельная печь для лабораторий Центрально-Казахстанского геологического управления

1 — корпус муфеля, 2 — теплоизоляция из асбокартона; 3 — спираль нагревателя, 4 — керамический вкладыш, 5 — кабели, 6 — стой, 7 — вытяжной зонт, 8 — муфельная печь.

900° С. Печь работает на однофазном токе с напряжением 220 В. Мощность печи 1,8 кВт. В качестве нагревательного элемента использована никромовая проволока диаметром 1,2 мм и длиной 27 м. Нагревательный элемент выполнен в виде спирали с диаметром 8 мм и шагом не менее 3 мм. Спираль намотана на наружную поверхность муфельной коробки, сделанной из шамота (60%) и огнеупорной глины (40%). Сверху спираль закрыта слоем асбокартона и вставлена в корпус муфеля, представляющего собой жестяную коробку. Теплоизоляция создается набивкой из молотого асбеста.

Электрическая муфельная печь МП 2У предназначена для аналитических работ: прокаливания, обжига, отжига и сжигания при температуре до 1000° С. Эту печь часто используют в пробирных лабораториях для купелирования. Заданная температура в рабочем пространстве печи поддерживается автоматическим терморегулятором. Измерение температуры производят термодатчиком (ТХА-VIII) с соответствующим измерительным прибором (МПЩПР-54М).

Материал нагревателя — проволока из сплава 0Х23Ю5А или Х20Н80 диаметром 1,8 мм [110]. Проволока намотана на муфель и замазана составом, состоящим из 75% шамотной крошки и 25% огнеупорной глины.

Камерные лабораторные электропечи сопротивления выпускаются двух типов: СНОЛ — 1,6, 2,5, 1/9 М2У4 2 и СНОЛ — 1,6, 2,5, 1/11 М1У4 2 (рис 107).

Печи предназначены для проведения различных термических процессов и аналитических работ.

Ниже приведена техническая характеристика этих печей

	СНОЛ 1,6 2,5 1/9 М2У4 2	СНОЛ 1,6 2,5 1/11 М1У4 2
Потребляемая мощность, кВт	3	3
Напряжение, В	220	220
Рабочая температура, °С	900	1000
Время разогрева, мин	150	170
Точность автоматического регулирования, °С	± 10	± 10
Размеры рабочего пространства, мм	250×160×100	250×160×100

Электрическая камерная печь для купелирования конструкции Гинивметта представляет собой круглый металлический каркас диаметром 630 и длиной 770 мм, выложенный шамотным кирпичом, с рабочим пространством 450×250×170 мм. Металлические нагреватели изготовлены из никромовой проволоки диаметром 2 мм и расположены в виде спиралей вдоль боковых стенок и пода печи. На поду печи на подставках, вырезанных из пеношамотного кирпича, установлена керамическая плита. Печь включается через пятиступенчатый трансформатор. Для автоматического регулирования температуры служит контактный гальванометр. В печи установлена платина-платино-родневая термопара.

Электрическая муфельная печь лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления рассчитана на одновременное купелирование 20 проб (рис 106). Рабочая температура муфеля 850—

Габаритные размеры, мм
Масса печи, кг

615×480×700 615×480×700
80 80

Для нагревателей используют сплав марки Х20Н80 Н. Нагревательным элементом муфельной печи конструкции ВНИИцветметта служит никромовая проволока, намотанная непосредственно на муфельную коробку. Последняя вставлена во внешнюю муфельную коробку с засыпкой зазора между коробками шамотом и подмазкой снаружи глиной. Собранный таким образом муфель ставят в стальной кожух и между ним и кожухом набивают теплоизоляцию (асбестовую мелочь или шлаковату). Основные параметры печи приведены ниже.

	2,6—3,5
Мощность, кВт	2,6—3,5
Максимальная рабочая температура, °С	950
Время разогрева до 950° С, ч	2,5
Размеры рабочего пространства, мм	95×175×295
Габаритные размеры печи, мм	566×525×603
Срок службы обмотки, ч	500

На рис 108 показана электрическая муфельная печь с металлическими нагревателями, а на рис 109 — муфельная печь типа МПС с силикатными нагревателями (ВНИИцветмет). Основные параметры этой печи следующие.

	9,9
Мощность, кВт	9,9
Максимальная рабочая температура, °С	950
Время разогрева до 950° С, ч	2
Размеры рабочего пространства, мм	95×175×295
Габаритные размеры печи, мм	550×600×780

В печи установлено шесть силикатных нагревателей размером 14×250 мм [110]. Автоматическое регулирование температуры осуществляется от 200 до 950° С.

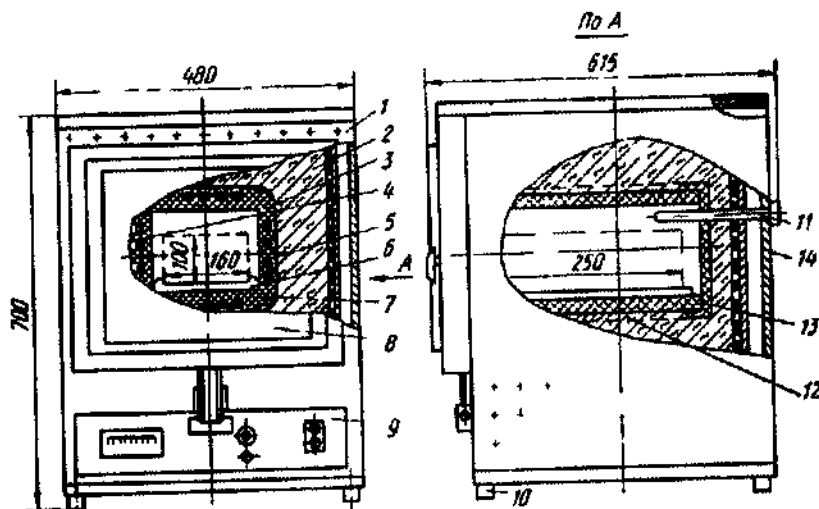


Рис 107. Электропечь сопротивления камерная лабораторная СНОЛ 1,6, 2,5, 1/11 М1У4 2

1 — корпус, 2 — теплоизоляция, 3, 4, 5, 7 — нагреватели, 8 — дверца, 9 — блок электрический, 10 — опора, 11 — термопара, 12 — титан КТ 11, 13 — задний лист, 14 — задний лист.

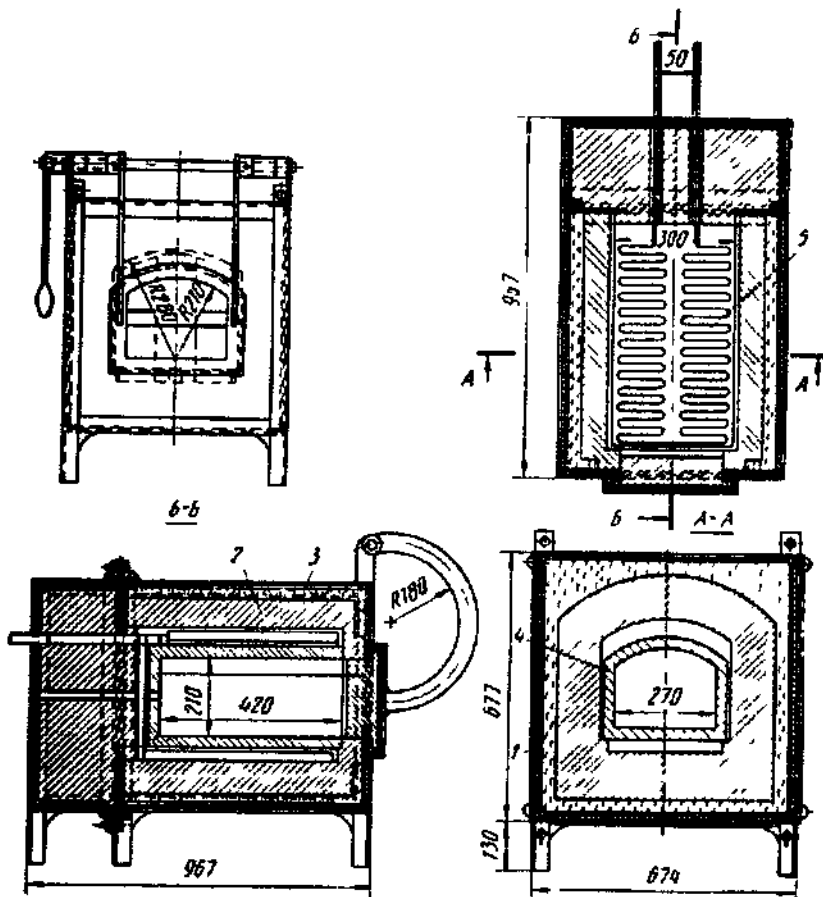


Рис. 168. Электрическая муфельная печь с металлическими нагревателями
1 — корпус печи; 2 — шамотный кирпич; 3 — вермикулит; 4 — муфель; 5 — нагреватель.

Камерная электропечь типа КО-14 «Elektro-Industrie Offenbau Rötchilde» (ГДР) состоит из металлического корпуса, выложенного внутри огнеупорной футеровкой. Печь нагревается 7 силитовыми нагревателями. Максимальная рабочая температура печи 1350° С. В печи установлена термопара. В комплект печной установки входит электрошкаф, в котором расположена аппаратура, необходимая для регулирования температуры. Техническая характеристика печи КО-14 следующая:

Мощность, кВт	4—4,4
Напряжение, В	220
Сила тока, А	20
Максимальная температура, °С	1350
Термопара	Платина-платинородиевая
Тип нагревателей	Силитовые стержни

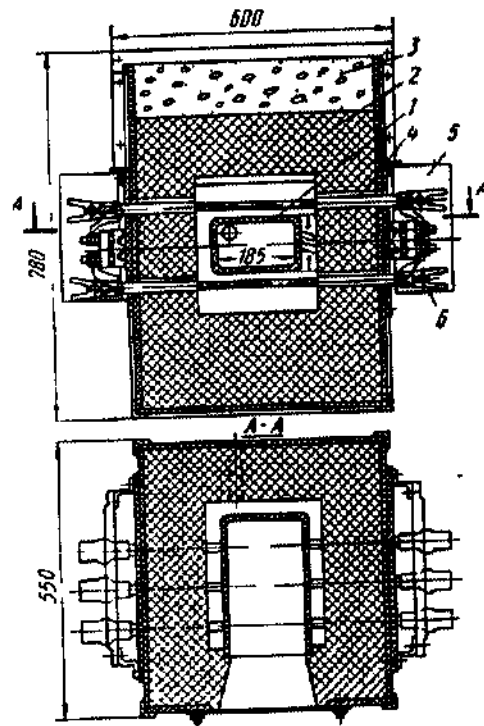
Размеры нагревателей, мм.
диаметр 8
длина 150

Размеры рабочего пространства, мм 250×150×100

В филиале ЦНИГРИ электрическая камерная печь местной конструкции работает на трех карборундовых нагревателях (диаметр 25 мм, длина 440 мм), расположенных на своде печи. Печь включается через ступенчатый трансформатор. Максимальная температура печи 1300° С. Мощность 8 кВт. В рабочее пространство печи размером 320×150×300 мм одновременно ставится до 50 капелек. Габаритные размеры печи 600×560×600 мм.

Рис. 169. Муфельная печь с силитовыми нагревателями типа МПС (ВНИИцветмет)

1 — муфельная коробка; 2 — кладка печи; 3 — засыпка; 4 — силитовые стержни; 5 — ограждение; 6 — зажим



4. Весы и взвешивание

Пробирные весы

В пробирном анализе взвешивание является конечной операцией, определяющей степень точности анализа благородных металлов. Для этой цели пользуются специальными весами, имеющими более высокую чувствительность по сравнению с аналитическими весами и называемыми пробирными.

Пробирные весы дают возможность взвешивать золотые корточки с чувствительностью до 0,01 мг. Необходимость такой высокой чувствительности взвешивания вызывается тем, что при взвешивании до 0,01 мг точность определения золота из навески 50 г достигает 0,2 г/т. Эта точность, хотя и удовлетворительная для пробирного анализа, но находится на пределе требований, предъявляемых к нему в настоящее время.

Предельно допустимая нагрузка на чашке пробирных весов невелика и составляет 0,5—1,0 г.

Основные параметры, характеризующие качество весов — чувствительность, величина имеющейся неравноплечности, постоянство показаний.

Чувствительность определяется величиной (массой) грузика, способной отклонить стрелку весов на одно деление шкалы. Чем меньше масса этого грузика, тем больше чувствительность весов.

Величина неравноплечности весов в значительной степени определяет результаты взвешивания. При наличии у весов неравноплечности следует прибегать к особым приемам взвешивания, позволяющим получать достаточно точные результаты. Неравноплечность весов проверяют следующим образом. Устанавливают не нагруженные весы так, чтобы они ровно качались, а затем помещают на каждую чашку равные разновески, соответствующие полной нагрузке весов. Если стрелка качается неровно, то из этого следует, что плечи коромысла имеют неодинаковую длину.

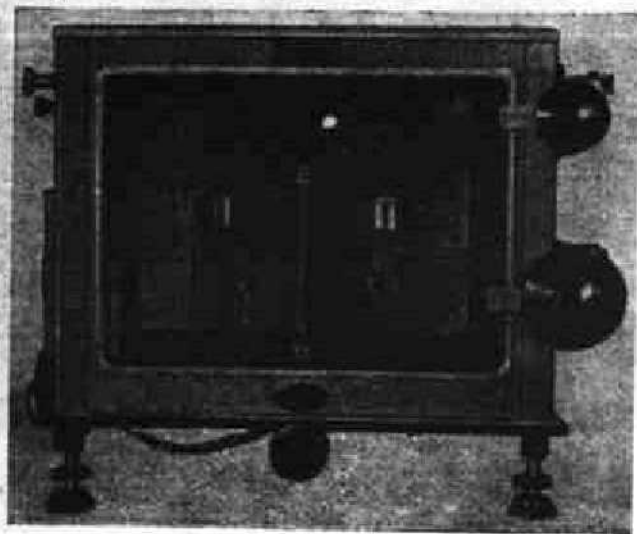


Рис. 110. Специальные микроаналитические весы СМД-1000

Третьим важным качеством весов служит их устойчивость или постоянство показаний взвешиваний. Если повторить только что произведенное взвешивание на одних и тех же весах несколько раз, то можно заметить, что результаты взвешивания будут в большей или меньшей степени различаться один от другого. Причиной этого, помимо неизбежных ошибок оператора, будет неустойчивость или непостоянство показаний взвешивания. Большое влияние на постоянство показаний весов имеет температура. Различные источники тепла (печи, солнечные лучи, электрические лампы и пр.) могут неравномерно нагревать коромысло, вследствие чего одно плечо коромысла может быть нагрето больше, чем другое, что увеличивает или уменьшает равноплечность.

Определение точки равновесия весов. Точку равновесия весов определяют следующим образом: осторожным опусканием арретира приводят стрелку весов в колебание, которое должно проходить в пределах крайних делений шкалы; пропустив два-три колебания как случайные, отсчитывают показания следующих колебаний. Отсчеты производят с двух сторон от среднего деления шкалы с точностью до десятых долей делений. Средний арифметический результат выводят из трех-четырех отсчетов.

Определение чувствительности весов. Чувствительность весов обычно определяют при наибольшей их нагрузке и на 1/10 часть нагрузки. На чашки весов помещают одинаковые по массе гири, равные предельной или 1/10 нагрузке весов, и из трех отсчетов показаний стрелки вычисляют точку равновесия L_1 , затем добавляют на одну из чашек небольшой грузик r , отклоняющий стрелку приблизительно на три-четыре деления, и снова из трех отсчетов показаний стрелки вычисляют точку равновесия весов L_2 .

Весовые значения чувствительности весов S , мг, определяют по формуле

$$S = \frac{r}{L_2 - L_1} \quad (162)$$

Большинство пробирных лабораторий для взвешивания золото-серебряных корольков и золотых корточек в настоящее время пользуется специальными микроаналитическими весами марки СМД-1000 или ВЛМ-1 г завода «Госметр» [112].

В некоторых пробирных лабораториях применяют весы других марок и фирмы — пробирные весы марки ПР-500, микроаналитические весы ВМ-20, а также корольковые весы зарубежных фирм.

Специальные микроаналитические весы СМД-1000. Специальные микроаналитические весы (рис. 110) с демпферными успокоителями марки СМД-1000 предназначены для точного определения массы до 1 г золота, серебра, платины и других драгоценных металлов и минералов в пробирных, золотоплавочных и присковых лабораториях, а также в лабораториях научно-исследовательских институтов и предприятий.

Весы снабжены двумя гиревыми механизмами для снятия и наложения кольцевых миллиграммовых гирь на правую подвеску весов. Управление механизмами производят с помощью вращающихся лимбов. С левой стороны весов, внутри витрины, смонтирован механизм для подачи чашки в окно передней стенки витрины. Ниже приведена техническая характеристика весов СМД-1000:

Предельная нагрузка, мг	1000
Цена деления шкалы отклонения коромысла весов, мг/дел	0,01
Вариация показаний весов, мг (не более)	0,02
Погрешность из-за неравноплечности коромысла: при выпуске весов с завода, мг (не более)	0,02
при эксплуатации, мг	± 0,03
Диапазон измерения по оптической шкале, мг	± 1
Диапазон измерения посредством наложения гирь гиревыми механизмами, мг	1—999
Погрешность кольцевых миллиграммовых гирь, мг: для гирь от 1 мг до 100 мг	± 0,01
для 200 и 500 мг	± 0,02
Габаритные размеры, мм	420×380×345
Масса, кг	12

Лабораторные микроаналитические весы ВЛМ-1 г. В настоящее время весы модели СМД-1000 заменены весами модели ВЛМ-1 г. Конструкция весов ВЛМ-1 г аналогична конструкции весов СМД-1000. Это — двухчашечные весы с равноплечным коромыслом и полным механическим гиреналожением. Для наложения массы чашечка выдвигается из весов манипулятором, который заблокирован со шторкой окна витрины. Отсчет результатов измерения производят по лимбам гиревого механизма и отсчетной шкале.

Техническая характеристика весов ВЛМ-1 г следующая:

Наибольший предел взвешивания, г	1
Диапазон измерения по шкале, мг	± 1
Цена деления шкалы, мг	0,01
Погрешность измерения массы, мг	± 0,07
Время успокоения колебаний коромысла, с	40
Питание	Переменный ток 127/220 В, 50 Гц (через трансформатор)
Потребляемая мощность, Вт	6
Габаритные размеры, мм	420×380×345
Масса, кг	12

В комплект поставки весов включается следующее оборудование: кольцевые миллиграммовые гири (масса гирь 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 мг); понижающий трансформатор типа Т-1А на 220 или 127 В с концами проводов, штепселем и наконечниками; электролампочки А17 на 6—8 В—2 шт.; подставки под ножки 3 шт.

Микроаналитические весы типа ВМ-20 предназначены для точных взвешиваний малых навесок при производстве анализов в химических и физических лабораториях. Имея большую чувствительность (0,01 г), они по конструкции не приспособлены для взвешивания золотосеребряных корольков и особенно золотых корточек. Эти весы не имеют специальных съемных чашечек.

При эксплуатации пробирных весов необходимо следить за тем, чтобы в помещении поддерживалась температура в пределах $20^{\circ} \text{C} \pm 2$. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной. Взвешиваемое тело разрешается помещать и снимать механизмом наложения только при закрытом изолире.

Накладывать и снимать взвешиваемое тело механизмом наложения чашки нужно плавным и осторожным поворотом маховичка, чтобы не вызывать раскачивания подвески. Открывать и закрывать изолир следует плавным осторожным вращением маховичка, причем закрывать изолир следует в тот момент, когда стрелка весов проходит мимо среднего деления.

Взвешивание тел производят лишь тогда, когда они достигли температуры окружающей среды. Перед началом взвешивания рекомендуется приоткрывать выдвижные дверцы весов на 10—15 мин для выравнивания температуры наружной среды и внутри витрины весов.

В нерабочем положении весов коромысло должно быть изолировано, на чашках должна отсутствовать нагрузка.

На весах установлена двусторонняя оптическая шкала, плюсовые и минусовые значения которой имеют соответствующие обозначения знаками «+» или «-» при каждой цифре, отмечающей десятки сотых долей миллиграммов.

Выпускаемые типы пробирных весов укомплектовываются соответствующим разновесом. К каждому разновесу приложено свидетельство о проверке с указанием величины погрешности гири. При использовании разновесом следует соблюдать большую осторожность и аккуратность.

Пробирные весы и разновесы к ним должны систематически проверяться в сроки, установленные Палатой мер и весов. Часто в пробирных лабораториях устанавливают аналитические весы с показаниями до десятых долей миллиграмма. Эти весы имеют предельную нагрузку до 200 мг.

Технические весы

Кроме пробирных весов, в лаборатории необходимо иметь технические весы для взвешивания навесок проб, флюсов, реактивов и т. д.

Столовые весы служат для приблизительных взвешиваний и могут быть использованы для взвешивания флюсов. Точность взвешивания на этих весах обычно выражается в граммах.

Для взвешивания навесок руды, восстановителя и других реактивов рекомендуется пользоваться весами модели ВЛТК-500 (ВТК-500) завода «Госметр» [112].

Лабораторные технические квадрантные весы модели ВЛТК-500 (рис. 111) предназначены для точного и быстрого измерения массы. Это — двупризмные весы с верхним расположением чашки и полной механической установкой гири. Отсчет результата измерения производится по отсчетной шкале. Весы просты и удобны в работе.

Техническая характеристика весов модели ВЛТК-500 следующая:

Наибольший предел взвешивания, кг	0,5
Диапазон измерения по шкале, г	От 0 до 100
Цена деления шкалы, г	0,1
Погрешность измерения массы, г	$\pm 0,08$
Питание	Переменный ток (через трансформатор) 127/220 В, 50 Гц
Габаритные размеры, мм	315×200×350
Масса, кг	8

С 1975 г. веса модели ВЛТК-500 заменены весами модели ВЛТК-500 (рис. 112, б), предназначенными для тех же целей, что и веса ВЛТК-500. Принцип действия их аналогичен. Широкий диапазон шкалы и механизм выборки тары позволяют значительно ускорить процесс измерения массы.

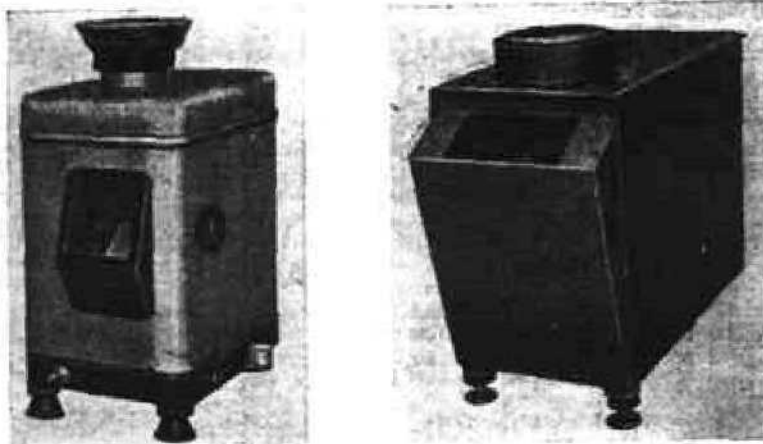


Рис. 111. Лабораторные технические квадрантные весы модели ВЛТК-500 (слева) и модели ВЛТК-500 (справа)

Выпускают три модификации весов: ВЛТК-100 г/2; ВЛТК-500 г/10; ВЛТК-2кг/100. Ниже приведена техническая характеристика весов:

	ВЛТК-100г/2	ВЛТК-500г/10	ВЛТК-2кг/100
Наибольший предел взвешивания, г	100	500	2000
Диапазон измерения по шкале, г	От 0 до 10	От 0 до 100	От 0 до 1000
Цена деления шкалы, мг	2	10	100
Погрешность измерения массы, мг	± 6	± 30	± 200
Диапазон выборки тары, г	От 0 до 10	От 0 до 100	От 0 до 500
Масса, кг	9	10	12

Габаритные размеры весов 210×365×320 мм. Питание — переменный ток 127/220 В, 50 Гц (через трансформатор), потребляемая мощность 8 Вт.

5. Весовая комната

Одно из основных условий, предъявляемых к весовой комнате, — полная изолированность ее от смежных лабораторных помещений.

Для весовой комнаты выбирают светлое, сухое помещение. Желательно, чтобы оно было расположено на первом этаже, с окнами, выходящими на северную сторону. В весовой комнате должна поддерживаться всегда ровная температура — около 20°C .

Весы нужно предохранять от воздействия тепловых и воздушных потоков, идущих от окон, дверей, печей, ламп, горелок, наружных стен, а также от сырости, пыли, вредных газов и сотрясений. Для уменьшения влияния воздушных и тепловых потоков рекомендуется повесить плотные шторы у окон и дверей. Окна должны быть снабжены двойными рамами и плотно замазаны, открывание окон и форточек недопустимо. Для проветривания весового помещения рекомендуется пользоваться вентилятором, приводя его в действие лишь тогда, когда в комнате не ведется работа на весах.

В весовой комнате не следует производить работ, которые могут вызвать изменение температуры помещения и увеличение влажности. Пол в весовой комнате рекомендуется покрыть линолеумом, который легко очищается от пыли и служит плохим проводником тепла.

Весы следует устанавливать на прочных постаментов, предохраняющих от всяких сотрясений. Если нет возможности установить пробирные весы на специальных тумбах, рекомендуется помещать их на отдельных консолях, укрепленных на хромированных, на капитальной стене помещения на песчаной подушке.

Освещение весовой комнаты должно быть устроено так, чтобы лампы достаточно освещали шкалу весов и вместе с тем не давали сильного и неравномерного нагревания порохосла весов. Лучше всего установить лампы дневного света.

В весовой рекомендуется вывесить таблицу с основными правилами обращения с весами. Там же должны находиться настенный термометр и шкафчик для хранения разновесов. Необходимо тщательно следить за чистотой весовой комнаты. Для предохранения от пыли весы после работы нужно покрывать чехлами.

Глава VII. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

1. Характеристика токсических веществ, применяемых в пробирных лабораториях

Химические вещества, применяемые в пробирно-аналитических лабораториях, по их санитарно-гигиенической безопасности можно условно разбить на три группы:

- 1) огнеопасные и взрывоопасные,
- 2) ядовитые и токсические,
- 3) вызывающие химический ожог.

К токсическим веществам относятся свинец и его соединения в виде паров и пыли; пары ртути, мышьяка, сурьмы, рудная пыль; минеральные кислоты; некоторые летучие химикаты.

Свинец в лаборатории применяют в виде металла и в больших количествах в виде окиси (глета). Свинец и особенно окись свинца — вещества летучие при высоких температурах.

В организм человека свинец проникает через органы дыхания, кожу и пищеварительный тракт.

Длительное соприкосновение с парами свинца при невыполнении правил и инструкций по технике безопасности может привести к появлению хронической болезни, переходящей в саллюозное отравление.

Предельно допустимая концентрация свинца и его неорганических соединений в воздухе по действующим санитарным нормам составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$ [113].

Особенно много паров свинца и других металлов выделяется в процессе разложения расплавленной шихты по изложницам, в связи с чем у места разлива рекомендуется устанавливать дополнительный отсос для удаления выделяющихся паров и газов.

Металлическая ртуть интенсивно испаряется при комнатной температуре. Все соединения ее ядовиты, кроме киновари. Отравление ртутью происходит в основном при вдыхании ее паров.

Пары ртути обладают способностью широко разноситься в помещениях по токам воздуха. Металлическая ртуть переносится на обуви в другие помещения.

В организм человека ртуть может проникать в виде паров через дыхательные пути, в пищеварительный тракт через грязные руки, активно всасывается через кожу.

Для ртути характерны острые и хронические отравления (ртутный стоматит).

Предельно допустимая концентрация паров ртути в воздухе равна $0,01 \text{ мг/м}^3$ [113].

Мышьяк и его соединения — мышьяковидный и мышьяковистый ангидриды, мышьяковистый водород относятся к числу сильно ядовитых веществ.

Работы, связанные с выделением летучих ядовитых соединений мышьяка и сурьмы (обжиг, прокаливание и плавка золото-мышьяковых и сурьмяных руд и концентратов), должны производиться при соблюдении всех мер предосторожности в вытяжных шкафах при включенной и эффективной вытяжной вентиляции.

Скорость движения воздуха в дверцах вытяжных шкафов при всех открытых створках при обычных работах должна быть не менее $0,5 \text{ м/с}$; при работах, связанных с выделением соединений свинца, мышьяка, сурьмы, ртути, шлангистых соединений, окиси углерода и других сильноядовитых веществ, не менее 1 м/с .

Предельно допустимые концентрации ядовитых паров и газов в воздухе рабочей зоны производственных помещений не должны превышать установленных норм, утвержденных Главным санитарным врачом СССР 30 апреля 1970 г. № 841—70 [113].

2. Меры предупреждения профессиональных заболеваний

Для обеспечения нормальных условий работы в пробирных лабораториях необходимо соблюдать следующие профилактические мероприятия:

- 1) лаборатория должна быть оборудована эффективной приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями Госсаннадзора;
- 2) атмосферу рабочих помещений необходимо регулярно контролировать на содержание паров и пыли окиси свинца,

- 3) для выявления профзаболеваний в ранней стадии все работники пробирных лабораторий должны периодически проходить профилактический медосмотр;
- 4) сотрудники лаборатории обязаны соблюдать правила личной гигиены.

Для предупреждения возможных отравлений от разного рода химических реагентов необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) все процессы и операции, связанные с выделением токсических паров и газов, должны производиться в вытяжных шкафах, оборудованных вытяжкой как из верхней, так и из нижней зоны. В случае невозможности установки оборудования в вытяжном шкафу, над плавильными, тигельными, обжиговыми печами, в местах шихтования проб, навешивания глета и разваривания корольков должны быть установлены кольяки или зонты с эффективной вентиляцией.

- 2) в помещениях, где работают с ядовитыми и токсическими веществами, запрещается курить и принимать пищу.

- 3) сотрудники, работающие в лаборатории, должны пользоваться спецодеждой.

При использовании в лаборатории электрических печей каждый работающий должен помнить, что поражение током может повлечь за собой смертельный случай. Для предупреждения поражения электрическим током необходимо выполнять следующие правила:

- а) поднимать электроприборы разрешается только электромонтеру или другому лицу, имеющему на то право;

- б) неисправное электрооборудование включать нельзя;

- в) электропровода должны быть тщательно изолированы (заключены в резиновые трубки, шланги).

При использовании в лаборатории газа в качестве топлива для обогрева печей во избежание скопления в помещениях большого количества его необходимо тщательно наблюдать за газопроводной сетью (соединительными муфтами, рожками, горелками и т. д.), выключая всю систему полностью по окончании работы.

Запрещается отыскивать в газопроводе места утечки газа с помощью пламени. Для этой цели необходимо пользоваться мыльной пеной. Категорически воспрещается оставлять без надзора работающие газовые приборы. Необходимо поддерживать устойчивое горение газа, не допуская копоти, отрыва или проскока пламени.

При работе на печах необходимо пользоваться темными защитными очками и рукавицами. В качестве спецодежды работники лаборатории обеспечиваются хлопчатобумажными халатами и костюмами с огнестойкой пропиткой (при выплвлении плавок).

К веществам, вызывающим химически⁹ ожог, относятся концентрированные кислоты (азотная, серная, соляная, фтористоводородная и др.), сухие щелочи и их концентрированные растворы.

Минеральные кислоты действуют главным образом на кожу, вызывая не только ожоги, но и сухость кожи и появление трещин. Кислоты разрушают эмаль зубов. Концентрированные кислоты способны проникать в организм человека через дыхательные пути.

Кислоты, щелочи и другие ядовитые жидкости, поступающие со склада в бутылках, в лабораторию переносятся двумя лицами или перевозятся на тележке в специальных металлических приспособлениях с двумя ручками.

Лица, переносищие или переливающие кислоты и другие едкие жидкости, должны быть одеты в одежду, состоящую из резиновых сапог, фартука, резиновых перчаток. Глаза должны быть защищены специальными очками типа летно-шоферских или капроновыми.

На бутылках с крепкими кислотами должны быть четкие надписи, хранить их следует в специально отведенной комнате с вытяжкой.

Розлив кислот должен производиться при помощи стеклянных сифонов с грушей или других каких-либо нагнетательных приспособлений.

Набирать едкие и ядовитые жидкости в пипетке ртом категорически запрещается.

В местах переливания кислот и щелочей необходимо установить гидранты или сосуды с чистой водой для смывания в случае попадания кислот или щелочей на спецодежду или тело работающего.

При разбавлении крепкой серной кислоты следует осторожно небольшими порциями тонкой струей при перемешивании приливать кислоту в холодную воду.

При работе с минеральными кислотами, кроме изложенных мер предосторожности, необходимо соблюдать правила личной гигиены: чистить зубы ежедневно до и после работы, смазывать руки вазелином или глицерином и т. д.

Рудая пыль и особенно кварцевая пыль вредны для организма. Кварцевая пыль вызывает профессиональное заболевание — силикоз. Предельно допустимая концентрация кварцевой пыли в воздухе составляет 2 мг/м³, остальных пылей — не более 10 мг/м³.

В дробильно-измерительных помещениях должна быть осуществлена эффективная приточно-вытяжная вентиляция. Лица, работающие в этих помещениях, должны пользоваться индивидуальными средствами защиты (респираторы, марлевые повязки и т. д.) и строго соблюдать установленные правила безопасного ведения работ.

Основным руководством для безопасной работы в лаборатории являются инструкции по технике безопасности.

Индивидуальное ознакомление с правилами, обеспечивающими безопасность работы, проводится для всех работающих в лаборатории на рабочем месте в форме подробной беседы, практического показа правильных и безопасных приемов работы, обращения с оборудованием, инструментом, приборами с последующим оформлением в специальном журнале.

Повторение инструктажа по правилам техники безопасности проводится не реже одного раза в полугодие.

На рабочих местах рекомендуется вывешивать инструкции с правилами безопасной работы с токсичными, ядовитыми, огнеопасными и взрывчатыми веществами, а также нагревательными приборами. Всем работающим в лаборатории необходимо уметь оказывать доврачебную первую помощь при ожогах, отравлениях, поражении электрическим током.

При ожогах, вызванных кислотами или щелочами, необходимо удалить с обожженного места одежду, место ожога обмыть сразу большим количеством воды (сильной струей), затем обожженные места промыть нейтрализующими веществами: при ожогах кислотой — 10%-ным раствором бикарбоната натрия

или карбоната аммония, при ожогах щелочью — 3—4%-ным (по объему) раствором уксусной кислоты или 1—2%-ным (по объему) раствором соляной кислоты. В случае появления красноты нужно промыть обожженные места 2%-ным раствором марганцевокислого калия, подсушить, смазать жиром и забинтовать [15]. После оказания первой помощи на месте необходимо в серьезных случаях немедленно обратиться к врачу.

При появлении признаков отравления пострадавшего следует вывести на свежий воздух и вызвать врачебную помощь, а при необходимости — организовать подачу кислорода для дыхания. При отравлениях свинцовыми, медными, ртутными солями следует давать большое количество молока и яичный белок.

При поражении электрическим током и нуждающемся в помощи. Чтобы прекратить прохождение тока через организм пострадавшего, если нельзя быстро отключить ток, следует воспользоваться сухой одеждой, сухим непроводником и оторвать пострадавшего от токоведущих частей. В этом случае рекомендуется действовать по возможности одной рукой.

Освобожденного от тока необходимо уложить на подстилку, освободить от одежды и, если он не дышит или дышит с трудом, производить искусственное дыхание до прихода врача.

При появлении признаков отравления газом (головокружение, головная боль, тошнота) необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух и дать понюхать нашатырный спирт. Если состояние пострадавшего не улучшится, нужно вызвать скорую помощь.

Для предупреждения возникновения пожаров необходимо соблюдать противопожарные правила. На случай пожара в помещении лаборатории должны быть в наличии противопожарные средства: огнетушители, ящик с песком и совком, набор пожарного инструмента.

Глава XIII. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

1. Пробирные методы анализа [87, 114, 115]

Фабричные цианистые растворы

Пробирные методы определения содержания золота и серебра в рабочих цианистых растворах предусматривают:

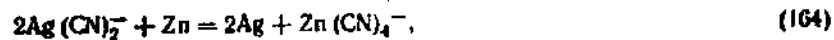
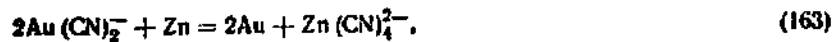
- 1) выпаривание растворов в чашках из пробирного свинца;
- 2) осаждение золота и серебра цинковой пылью;
- 3) способ с предварительным фиксированием золота;
- 4) осаждение золота и серебра с помощью различных восстановителей или осадителей.

Выпаривание в чашках из пробирного свинца. Ход анализа. 100—150 мл раствора выпаривают на песчаной бане досуха в тонкостенной чашке из свинца, не содержащего золота. Во избежание разбрызгивания пробы перед концом выпаривания в чашку прибавляют 2 г глета. Сухой остаток свертывают в компактную массу и шерберуют с присадкой 10—15 мг серебра, 15 г пробирного свинца, 0,5 г стекла и 0,5 г плавяной буры. Полученный сплав купелируют.

Способ прост, но требует много времени и особой внимательности для предупреждения потерь раствора из-за возможного разбрызгивания пробы при выпаривании.

Осаждение золота и серебра цинковой пылью. В ряду напряжений металлов, присутствующих в рабочих цианистых растворах, потенциал цинка (—1,26 В) значительно отрицательнее потенциалов золота и серебра (—0,54—0,31 В для

Аи и Аg). Поэтому металлический цинк легко вытесняет золото и серебро из цианистых растворов по следующим реакциям



Константа равновесия реакции (163) равна $1 \cdot 10^{22}$, а реакции (164) $1,4 \cdot 10^{22}$. Таким образом, с точки зрения химической термодинамики золото и серебро могут быть полностью осаждены цинком

Ход анализа Точно отмеренное количество раствора (чаще всего 250—500 мл) помещают в стакан (или в колбу Эрленмейера), прибавляют 0,5 г цианистого калия, 3 г цинковой пыли и несколько изпель 10%-ного раствора уксуснокислого свинца. Пробу ставят на песчаную баню и нагревают в течение 1 ч при 60—80°С и частом перемешивании раствора.

После этого к пробе прибавляют 30 мл 10% ного раствора уксуснокислого свинца и перемешивают при нагревании. Свинец вытесняется из раствора цинком по реакции



и образует с цинком гальваническую пару, способствующую осаждению золота.

Пробу кипятят 10—15 мин, затем охлаждают и приливают к ней 20 мл концентрированной НСl, свободной от азотной кислоты и хлора, и снова кипятят. Все работы следует выполнять в вытяжном шкафу под тягой вследствие выделения паров синильной кислоты

Свинец выделяется в форме рычлой губки, образующей при кипячении один комок. Иногда в присутствии значительного количества меди в растворе компактной губки не получается. Кипячение продолжают до тех пор, пока избыток металлического цинка не растворится полностью и раствор не станет прозрачным.

Раствор декантируют через свинцовый фильтр, изготовленный из свишовой фольги размером 6×6 см*

На дне фильтра прокалывают иглой несколько отверстий и всыпают в качестве подушки около 15 г мелкого пробирного свинца (диаметр зерен 0,5 мм). Фильтрацию ведут под вакуумом, свинцовую губку промывают декантацией несколько раз горячей водой, затем холодной, переносят на фильтр и отжимают стеклшнной палочкой. В фильтр кладут 10—15 г металлического серебра для квартования, загибают края фильтра внутрь и, положив на глазурированный шербер, прибавляют 10 г пробирного свинца, 1 г плавленной буры и 0,5 г толченого стекла; свинцовый сплав шерберуют и купелируют.

Метод с предварительным фиксированием золота. Определение основано на осаждении золота и серебра из цианистых растворов в виде комплекса $[\text{AuCu}(\text{CN})_3]$ и $[\text{AgCu}(\text{CN})_3]$ медным купоросом в присутствии сернистой и серной кислот.

Ход анализа. К 200—300 мл золотосодержащего раствора прибавляют реактивы в следующем порядке 20 мл 10%-ного раствора медного купороса, 10 мл 10%-ного раствора Na_2SO_3 и 20 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 .

После прибавления каждого раствора пробу взбалтывают и затем нагревают в течение 20 мин почти до кипения. Для более быстрого осветления раствора к нему прибавляют несколько капель 5%-ного раствора желтой кровяной соли $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Горячую пробу фильтруют, осадок на фильтре промывают горячей водой до истощения меди в фильтрате.

Все работы, как и в предыдущем случае, ведут под усиленной тягой. Высушенный фильтр с осадком помещают в шамотный тигель, куда предварительно всыпают половину шихты (50 г глета, 30 г буры и 10—15 мг серебра). Смесь

* Вместо свишовой фольги в пробирной практике часто пользуются бумажными фильтрами

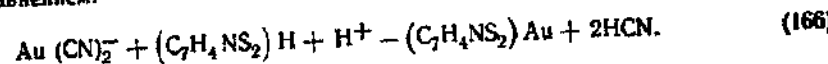
покрывают остальным количеством шихты и плавят. Сплав купелируют. Соду при плавке применять не рекомендуется во избежание восстановления меди и перехода ее в сплав. В отсутствие соды медь шлакуется бурой и глетом.

Высокая дисперсность частиц благородных металлов, содержащихся в форме растворимых комплексных соединений, требует создания тесного контакта тонкодисперсного коллектора для обеспечения полноты извлечения золота и серебра из пробы.

При анализе бедных растворов, содержащих благородные металлы в виде воднорастворимых солей, когда в пробу берут большое количество раствора, этот метод сводится к упариванию раствора до минимального объема. К полученному остатку добавляют в виде растворов 0,5 г сахара и 1 г уксуснокисленному остатку добавляют в виде растворов смачивают часть подготовленной шихты, лого свинца. Указанной смесью растворов смачивают часть подготовленной шихты, содержащей соду, буру, стекло и муку. Влажную пробу подсушивают, смешивают с оставшейся шихтой, взятой для анализа пробы, и плавят в шамотном тигле. Полное извлечение металлов в свинцовый сплав достигается при выходе сплава в пределах не менее 20% от массы шихты.

При анализе богатых растворов для повышения точности получаемых результатов рекомендуется переплавлять шлаки и капли с целью внесения необходимых поправок на золото и серебро

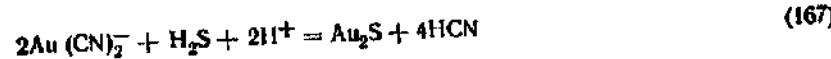
Осаждение золота меркаптобензотиазолом [86, 87]. Для осаждения золота из растворов применяют натриевую соль меркаптобензотиазола ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{Na}$), образующую в кислой среде меркаптобензотиазол, выпадающий в виде белого тонкого осадка, хорошо выполняющего роль своеобразной постели при последующей фильтрации. Осаждение золота может быть представлено следующим уравнением:



Ход анализа. К пробе раствора добавляют 1 г натривой соли меркаптобензотиазола, нужное количество AgNO_3 для последующего разделения золота и серебра в корольке и некоторый избыток H_2SO_4 (для достижения кислотности раствора 1—2% по H_2SO_4)

Пробу нагревают до кипения, затем постепенно охлаждают и к холодному раствору при перемешивании добавляют 0,2—0,3 г водного раствора натривой соли меркаптобензотиазола. Осадок отфильтровывают, не промывая, сушат на глазурированном шербере и шерберуют с 30 г пробирного свинца. Сплав купелируют и золото определяют по обычной схеме

Сероводородный метод определения золота [86, 87]. В анализируемый раствор после предварительного подкисления его НСl и CH_3COOH в присутствии уксуснокислого свинца (3—5 мл концентрированной НСl на 1 л раствора, 5—10 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца) вводят H_2S в течение 15—20 мин при частом взбалтывании пробы. Реакция осаждения золота протекает следующим образом



Осадок Au_2S отфильтровывают, сушат, шерберуют и купелируют. Способ дает хорошие результаты для растворов с любыми концентрациями золота в пределах содержания, не превышающих 1 мг.

Результаты сравнительных определений золота различными методами приведены в табл. 62.

Сероводородный метод может быть успешно использован при анализе сильно загрязненных и бедных цианистых растворов взамен цинковой пыли, не обеспечивающей в этом случае получения достаточно надежных результатов

Древесноугольный адсорбционный метод [114] **Ход анализа.** К пробе раствора, взятой в соответствующем объеме, добавляют навеску хорошо

Т а б л и ц а 62. Сравнительные результаты определения содержания золота из растворов различными методами

Характеристика раствора	I. Ято золота, мг	Найдено золота при анализе, мг		
		с сернистым натрием	с меркаптоидом из тиоазолов	с цинковой пылью
Синтетический раствор	0,04	0,04	0,04	—
	0,08	0,08	0,08	—
	0,16	0,16	0,16	—
	0,24	0,24	0,24	—
	2,12	2,212	2,12	—
Оборотный цианистый раствор	—	—	0,02	0,02
Питание установки для осаждения золота	—	—	0,83	0,82

выжженного тонкоизмельченного соснового угля¹ (крупность 0,1—0,074 мм), исходя из следующего соотношения

Содержание золота в растворе, г/л	0,01—0,05	0,05—0,2	0,2—1,0	1,0 и выше
Необходимый объем раствора для пробы, л	5—10	2—3	0,5—1,0	0,2—0,5
Навеска угля, г	0,5	0,5—1	1—1,5	1

Установлено, что адсорбция золота на древесном угле протекает достаточно быстро (около 1 ч) и количественно независимо от концентрации металла и состава примесей, находящихся в растворе.

По окончании перемешивания с углем в пробу вводят 50 г глета, энергично взбалтывают и фильтруют.

Осадок угля с глетом сушат вместе с фильтром, смешивают с флюсами и плавят по шихте на железонатриевый шлак (20 г глета и 5 г окиси железа).

Способ дает удовлетворительные результаты, особенно при анализе бедных по золоту растворов.

В настоящее время золото, адсорбируемое углем, успешно определяют спектральными методами (см. с. 309, 310)

Метод определения золота с применением ионообменных смол [89]. Метод, разработанный Н. Н. Поповой и И. Д. Фридман, основан на извлечении цианистого золотого комплекса из раствора в процессе его перемешивания с аннионитом, при котором имеет место следующая обменная реакция



где R — органический радикал смолы.

Для выполнения анализа рекомендуется брать фракцию аннионита крупностью +0,74 мм марок АН-2Ф, ЭД-10 или АМ в количестве 10—15 г на пробу.

Навеску аннионита перед употреблением выдерживают в течение 1 ч в воде, что обеспечивает повышение активности аннионита.

Ход анализа. Отобранную пробу раствора в количестве 2—4 л помещают в чанок с импеллерной мешалкой, туда же вводят подготовленную указанным выше способом навеску аннионита

Анализ проводят в среде, слабо подкисленной соляной кислотой (рН = 3—6). Раствор с аннионитом перемешивают в течение 1,5 ч, после чего смолу отделяют, пропуская всю пробу через сито с отверстием 0,15—0,2 мм. Отделенный аннионит помещают в чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 60—

80° С или на водяной бане при слабом нагревании, чтобы не вызвать разложения аннионита.

Высушенный аннионит тщательно перемешивают с коллектором, состоящим из глета и восстановителя, и плавят с промывкой шлака по шихте следующего состава, г: 50 соды, 35 глета, 10 буры, 5 стекла и 1 восстановителя (уголь).

Необходимое количество серебра для последующего разваривания золото-серебряного королька присаживают либо в шихту в виде хлористого серебра, либо в сплав в виде металлического серебра

Плавку ведут в хорошо разогретом горне, чтобы обеспечить быстрое старение смолы. При недостаточной высокой температуре горна (ниже 900—950° С) происходит медленное тление смолы, вызывающее повышенные механические потери ее. Полученный сплав купелируют. Содержание золота определяют по обычной схеме пробирного анализа с пересчетом на 1 м³ анализируемого раствора.

Точность приводимого метода в сравнении с обычным методом осаждения золота цинковой пылью иллюстрируется данными, приведенными в табл. 63.

Т а б л и ц а 63. Сравнительные данные определения содержания золота в растворах, мг/л

Характеристика в раствора	Номер пробы	Метод	
		с цинковой пылью	ионообменный
Обеззолоченный раствор	1	Нет	0,010—0,015
	2	Следы	0,013—0,013
	3	»	0,013—0,013
Раствор дренажа	1	»	0,040—0,046
	2	»	0,068—0,070

Определение золота с помощью амальгамы натрия [115]. Пробу раствора взбалтывают с порошком амальгамы натрия (5%-ный) на механическом агитаторе с добавлением в раствор соли марганца (сульфата или перманганата) или барботируют сжатым воздухом. Перемешивание продолжают до прекращения выделения пузырьков водорода, на что обычно требуется 3—4 ч.

После отстояния раствор удаляют декантацией, а осадок растворяют в 15—30 мл HNO₃ (1,4 г/см³) при слабом нагревании, отфильтрованный и высушенный осадок шерберуют и купелируют

Ртутно-хлоридный метод [115]. Способ был рекомендован для определения золота в рудничных водах и в сбросных растворах для тех случаев, когда объем пробы настолько велик, что нагревать его становится неудобным (несколько литров).

Ход анализа. К отмеренному количеству анализируемого раствора для связывания избыточного цианида в пробу добавляют 40—100 мл раствора сульфата закиси железа (в среднем восьмикратное по массе KCN количество FeSO₄·7H₂O) и 50 мл насыщенного раствора хлорной ртути. Затем в раствор вводят в качестве восстановителя 5 г металлического магния, предварительно смоченного водой, и 70 мл HCl (1,19 г/см³)

Длительность перемешивания с магнием до прибавления первых порций кислоты определяют началом окисления железа (появлением гидрата окиси железа). Обычно это наблюдается через 20—45 мин в зависимости от крупности порошка магния.

Соляную кислоту (1 л) вводят порциями по 10—20 мл через интервалы 5—10 мин. Лучшие результаты получают в том случае, когда первые две-три порции HCl объемом не более 10 мл добавляют через интервалы в 8—10 мин. Общая длительность перемешивания составляет 45—50 мин.

¹ Или активированного угля марки БАУ

После растворения магния раствор осветляют отстаиванием. Прозрачный раствор удаляют из сосуда с помощью сифона, остаток фильтруют через бумажный фильтр с красной лентой и промывают три-четыре раза водой. Высушенный при температуре 100—105° С осадок подвергают тигельной плавке с последующим купелированием сплава. Содержание золота в полученном корольке определяют весовым или химическим методом.

Осаждение золота из цианистых растворов хлористой медью [54]. К 600 мл плавленного раствора добавляют 10 мл хлорида меди (Cu_2Cl_2), несколько капель 5%-ного раствора Na_2S и хорошо взбалтывают. Осадок фильтруют через гофрированный фильтр диаметром 15 см, наполненный кашницей из фильтровальной бумаги. Высушенный осадок плавят с добавлением 8 г кварца, 5 г плавленой бургы, 35 г соды, 40 г флета и 1 г муки.

Далее анализ ведут по обычной схеме.

При выполнении метода рекомендуется обращать внимание на условия подготовки и хранения раствора хлорида меди, являющегося, по данным работы [116], неустойчивым осадителем.

Электролиты гальванических цехов [36, 117]

Соды относятся производственные солянокислые растворы и растворы царской водки, цианистые, железистосинеродистые и подосеребряные растворы гальванических цехов, электролиты золочения (лимоннокислый, золотосурьмяный и др.), загрязненные растворы ювелирного производства, эфирные экстракты благородных металлов и т. д.

Ниже приводятся методы определения золота и серебра в производственных электролитах некоторых видов.

Определение золота в богатых цианистых и железистосинеродистых электролитах. Ход анализа. От тщательно перемешанного электролита отбирают две-три параллельные пробы с содержанием золота в каждой пробе не менее 50 мг. Пробу помещают в фарфоровые тигли или стаканы из стекла пирекс, куда приливают двойной объем по сравнению с объемом пробы, концентрированной H_2SO_4 (1,84 г/см³), и нагревают на песчаной бане. При этом комплексные соединения золота разрушаются, серная кислота вытесняет цианистый водород. Ход реакции сопровождается обильным выделением густых белых паров сероводорода.

Нагревание раствора продолжают почти до полного прекращения выделения белых паров. Золото с помощью соответствующего восстановителя выделяют в осадок. Раствору дают отстояться в течение 2 ч, затем разбавляют три-четыре раза дистиллированной водой, фильтруют через беззольный фильтр и промывают водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, осторожно озоляют в муфеле и прокалывают при 800—850° С в течение 5 мин. Озоленный осадок завертывают в свинцовый пакетик массой 2 г и купелируют.

Результаты анализа бывают чаще всего несколько занижены по сравнению с истинным содержанием золота в электролите.

Определение золота и серебра в цианистых электролитах с помощью ионообменных смол и синтетических волокон. Для определения золота и серебра в цианистых электролитах применяют различные марки смол анионитов с большой обменной емкостью и некоторые виды синтетических волокон. Хорошие результаты получаются при малой концентрации определяемых металлов в электролитах (менее 10 г/л). Схема анализа приведена на с. 218, 219.

Продолжительность определения составляет 2 ч.

Указанный метод применяют также для определения благородных металлов в сточных и промышленных водах гальванических цехов, отработанных фиксажных электролитах и других аналогичных материалах.

Анализ золотодержащих растворов с помощью ионообменного волокна ЦМ-А2. Этим способом определяют золото в растворе золотохлористоводородной кислоты и в золотокобальтовом электролите золочения. Предварительно промывленное волокно ЦМ-А2 помещают в стеклянные колбы. Раз-

меры слоя ионообменного волокна толщина (диаметр трубки) 9—9,5 мм, длина 70—100 мм (в зависимости от плотности слоя).

Скорость прохождения раствора через колонку поддерживают в пределах 30—100 капель в минуту. Регулирование скорости прохождения раствора достигается изменением плотности заполнения колонки волокном. Промывку волокна перед началом определения и с абсорбированным золотом проводят два-три раза дистиллированной водой.

Купелирование золота, полученного после прокалывания волокна, производят при анализе золотохлористоводородной кислоты с 2 г пробирного свинца и с чеками, а при анализе золотокобальтового электролита — с 4 г свинца и также с чеками.

Относительная ошибка определения для золотохлористоводородного электролита в пределах содержания золота в пробе от $1,78 \cdot 10^{-2}$ до 3,57 г/л составляет не более 0,5—0,7%. Для указанных концентраций золота не выявлено явной зависимости точности определения от скорости пропускания раствора через колонку в пределах 30—100 капель в мин. При содержании золота в пробе менее $1 \cdot 10^{-2}$ г/л ошибка определения резко возрастает. Для промышленных растворов золотокобальтового электролита при содержании золота от 7,67 до 8,39 г/л относительная ошибка определения составляет 0,13%.

Скорость определения золота в электролитах с помощью ионообменного волокна примерно в три раза выше по сравнению с классическими методами химического анализа при одинаковой точности определения.

Определение золота в золотосурьмяном электролите золочения. Электролит золочения готовят в виде раствора, состоящего из дицианоурата калия и сурьмяновиннокислого калия. Содержание основных компонентов в электролите по техническим условиям составляет 6—10 г/л Au и 0,8—1,5 г/л Sb.

Золото из электролита восстанавливают концентрированной H_2SO_4 . Полученный осадок золота фильтруют, а фильтрат кипятят для удаления сернистой кислоты. Сурьму в растворе определяют в солянокислой среде осаждением бромоватистокислым калием.

Ход анализа. В 5 мл электролита помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1,84 г/см³) и нагревают на сильном огне до прекращения выделения паров SO_2 . По восстановлению золота колбу охлаждают, разбавляют в три раза холодной водой (первую порцию приливают осторожно по стенкам колбы во избежание разбрызгивания пробы). Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой до полного удаления сульфата иона, сушат и прокалывают при 800° С. По охлаждении завертывают в свинцовую фольгу и купелируют.

Определение золота в электролитах золочения осаждением тиогликолевой кислотой с последующим купелированием. Метод основан на осаждении золота из электролита золочения тиогликолевой кислотой (HSCH_2COOH) в виде соединения $\text{C}_2\text{H}_2\text{AuO}_2\text{S}$, озолении осадка и последующем его купелировании.

Ход анализа. Отбирают 10 мл электролита в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 15 мл дистиллированной воды и 20—25 мл концентрированной HCl (6—7 н раствор HCl). Затем в колбу приливают при помешивании 12% ный раствор тиогликолевой кислоты в количестве 10—15 мл (добавление тиогликолевой кислоты не мешает определению) и ставят на водяную баню. При нагревании в течение 1 ч цвет осадка изменяется от коричневого до желтого. Осадку дают отстояться и фильтруют через два плотных фильтра (синяя лента), осадок промывают водой, сушат в сушильном шкафу при 100—110° С, озоляют и прокалывают в муфельной печи при 800° С. Осадок золота из тигля завертывают в свинцовую фольгу (1—1,5 г), купелируют и взвешивают.

Отклонения при определении золота в электролитах осаждением серной и тиогликолевой кислотами не превышают $\pm 0,05$ г/л.

Метод определения золота в электролитах осаждением тиогликолевой кислотой отличается простотой и экспрессностью определения.

* Метод проверен Ленинградской инспекцией пробирного надзора.

* Метод проверен в Московской инспекции пробирного надзора.

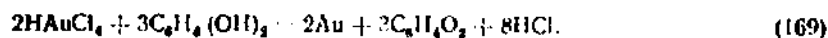
2. Титриметрические методы анализа

Комплексный цианид золота $[Au(CN)_2]$, содержащийся в составе цианистых растворов, является одним из самых устойчивых комплексных соединений золота (константа нестойкости равна $5 \cdot 10^{-36}$). В связи с этим почти все объемные методы определения золота из цианистых растворов требуют предварительного полного разрушения их и превращения содержащихся в них благородных металлов в комплексные хлориды.

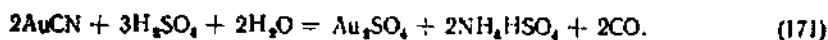
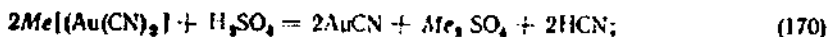
Для прямого титрования золота из его хлоридных растворов применяют иодистый калий, гидрохинон, аскорбиновую кислоту, солянокислый гидразин и ряд других органических и неорганических восстановителей.

Гидрохиноновый метод [118]

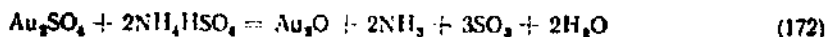
В основе метода лежит реакция



Применительно к способу разложения цианистого комплекса золота концентрированной H_2SO_4 эту реакцию можно представить в следующем виде:



Образующиеся сульфаты золота и аммония при дальнейшем нагревании разлагаются по схеме



и далее



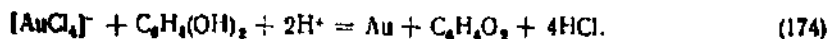
Удаление цианидов достигается в результате двукратного выпаривания с H_2SO_4 .

Выделившееся металлическое золото, оседающее в виде очень тонкой пленки на дне и нижних частях стакана, переводят затем в хлорное путем обработки хлорной водой (по 10 мл в течение нескольких раз) и 2—3 мл крепкой H_2SO_4 с выпариванием на песчаной бане до прекращения выделения белых паров SO_2 .

Стакан охлаждают, остаток смывают небольшим количеством воды, затем раствор нейтрализуют сначала 2 н. раствором KOH до желтой окраски (по метилрот две-три капли), потом 2 н. раствором HCl до розовой окраски.

После этого добавляют еще одну-две капли 2 н. раствора HCl, 20 мл хлорной воды и нагревают раствор до полного удаления хлора. Охлажденный раствор переносят в стакан или колбу емкостью 100 мл, добавляют к нему 0,5—1,0 мл бифторида калия и индикатор (0,1%-ный раствор уксуснокислого орто-толидила) и титруют раствором гидрохинона до обесцвечивания.

Восстановление комплексного хлорида золота происходит по следующей реакции:



Для анализа обычно берут 10—100 мл раствора.

Серебро, медь, никель не мешают определению золота. Железо связывают во фторидный комплекс прибавлением бифторида натрия (калия). Определение конечной точки титрования производят либо с помощью индикаторов, либо потенциометрическим или амперометрическим методами.

Визуальное титрование с индикаторами рекомендуется для определения малых количеств золота (от 0,5 до 2 мг).

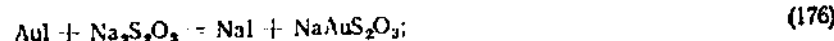
Рабочий раствор гидрохинона готовят растворением 0,4180 г последнего в 200 мл воды, к которой добавляют 10 мл концентрированной HCl. Полученный раствор разбавляют водой до требуемой концентрации. Титр раствора гидрохинона по золоту рассчитывают по навеске, взятой из свежеперекристаллизованного гидрохинона. В разбавленных растворах титр изменяется со временем, поэтому его рекомендуется периодически через 5—10 дней проверять по стандартному раствору хлорного золота.

Титр раствора гидрохинона нужно устанавливать с тем же индикатором, с которым проводят и титрование пробы. Хранить раствор гидрохинона следует в темной склянке.

Ионы Mg, Ca, Zn, Fe, Ni, Co, Hg в количествах, превышающих содержание золота в 10 раз, не мешают титрованию гидрохиноном.

Иодометрический метод

При определении малых количеств золота (менее 1 мг) иногда используют иодометрический метод. При больших концентрациях золота возможны ошибки, связанные с диссоциацией AuI и выделением мода. Метод основан на следующих химических реакциях:



Ход анализа. Пробу раствора (обычно 100 мл) выпаривают с серной кислотой по схеме, приведенной на с. 222, до выделения белых паров.

В каждую пробу затем добавляют 20 мл бромной воды и нагревают для растворения золота и последующего удаления избыточного брома. Нагревание продолжают до исчезновения запаха брома, после чего пробу охлаждают и разбавляют водой. К пробе добавляют 5 мл 5%-ного раствора свежеприготовленного иодистого калия и 3—5 мл 0,25%-ного раствора крахмала. Выделившийся при этом иод титруют стандартным раствором гипосульфита натрия до полного обесцвечивания раствора.

Ошибки в определении золота обычно составляют $\pm (2-8) \%$ (отн.)

Определение золота в цианистых электролитах. Ввиду сложности полного разрушения цианистого комплекса золота с целью перевода последнего в хлоридную форму (для данной операции требуется многократное выпаривание с HNO_3 и HCl) Е. М. Судилова [119] предложил способ обработки электролита бромной водой. Способ не требует полного разрушения цианистого комплекса золота.

Ход анализа. Отбирают 10 мл электролита, содержащего около 5 мг/л золота, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 2 мл 10%-ного раствора NaOH и 100 мл насыщенной бромной воды. При содержании цианистого калия в электролите более 25 г/л бромную воду добавляют вторично из расчета 50 мл на каждые избыточные 5 г/л цианистого калия. Жидкость нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, после чего приливают 1 н. раствор HCl в количестве, необходимом на титрование 10%-ного раствора NaOH с избытком в объеме 0,1—0,2 мл. Реакция раствора должна быть кислой по бумажке конго красной. Жидкость кипятят еще в течение 20—30 мин до полного удаления брома, затем охлаждают и разбавляют водой до 50 мл. В подготовленный раствор вводят около 0,1 г кристаллического фтористого натрия и 15 мл 10%-ного раствора KI закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения голубой краски, не появляющейся в течение 10 мин.

1 мл 0,1 н. раствора гипосульфита соответствует 0,00186 г золота. Результаты определения золота в цианистом электролите, полученные этим методом, приведены в табл. 64.

Таблица 64. Результаты определения золота подометрическим способом (по методу Е. М. Судиловской)

Взято золота, мг	Найдено золота, мг	Относительная ошибка, %	Взято золота, мг	Найдено золота, мг	Относительная ошибка, %
50	48,9	-2,2	100	98,6	-1,4
50	50,0	0,00	100	99,1	-0,9
50	49,8	-0,4	125	126,2	+0,9
50	51,6	+3,2	125	124,9	-0,08
			125	125,2	+0,16

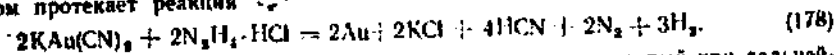
Меркур-аммониевый метод [115]

Способ пригоден для растворов с содержанием золота 0,04 г/мл и более. **Ход анализа.** 2 л испытуемого цианистого раствора подкисляют 10 мл HCl (1,19 г/см³). Подкисленный раствор нагревают в фарфоровом стакане до кипения и выдерживают при слабом кипении в течение 10—15 мин. Затем раствор охлаждают и переводят в бутылку, где нейтрализуют раствором аммиака. К нейтрализованному раствору приливают еще 10—12 мл 25%-ного раствора аммиака и 12—20 мл 20%-ного раствора азотнокислой закиси ртути. Раствор бутылки тщательно перемешивают и дают отстояться в течение 10—16 ч до полного просветления.

Прозрачный раствор снимают сифоном, осадок взмучивают и фильтруют через плотный фильтр. Затем осадок трижды промывают водой, сушат при 108—150° С, переносят в фарфоровый тигель, сжигают и прокаливают при 800° С. Для полного сжигания золы фильтра осадок обрабатывают два-три раза HNO₃. Прокаленный осадок растворяют в тигле в нескольких каплях царской водки и раствор методически переводят в хлориды, после чего охлаждают и титруют раствором гидрохинона в присутствии орто-толидина в качестве индикатора и бифторида калия, необходимого для связывания в комплексе ионов Fe³⁺ и поддержания нужной концентрации водородных ионов (рН 3,0).

Метод анализа с помощью солянокислого гидразина [118, с. 91—93]

Ход анализа. Точно отмеренное количество золотосодержащего цианистого раствора (200—500 мл в зависимости от содержания золота) помещают в коническую колбу емкостью 500—1000 мл и нагревают до кипения. В кипящий раствор приливают 20 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина (N₂H₂ · 2HCl) и кипятят в течение 30 мин до полного восстановления золота. При этом протекает реакция



Золото выделяется в виде осадка коричневого цвета, который при дальнейшем кипячении коагулирует и приобретает темно-коричневый цвет. Тигель сушат и прокаливают при 800° С. Прокаленный осадок после охлаждения растворяют в 5 мл царской водки в том же тигле и упаривают до сиропообразного состояния с последующим методическим переводом золота в хлоридный комплекс.

После трехкратного выпаривания с HCl (1 : 3) к остатку прибавляют 3 мл HCl (1 : 50) и одну каплю солянокислой бромной воды с целью окисления, возможно, присутствующего в растворе одновалентного золота.

После трех-четырёхминутного стояния под часовым стеклом тигель ставят на кипящую водяную баню и упаривают содержимое до половины объема. Раствор фильтруют, осадок промывают холодной водой с таким расчетом, чтобы общий объем получаемого раствора не превышал 30—40 мл. Для получения нужной

концентрации рН к раствору добавляют примерно 1 г бифторида калия в сухом виде или 1 мл насыщенного раствора, после чего приливают 2—3 капли раствора орто-дианилидина [C₁₂H₁₀O(NH₂)₂], и через 5 мин титруют раствором гидрохинона.

Солянокислую бромную воду готовят следующим образом: берут 1 объем чистого брома и встряхивают в течение 2—3 мин с 10 объемами воды. Полученную концентрированную бромную воду разбавляют 50 объемами воды (1 : 500) (разбавление производят в день употребления).

Для приготовления орто-дианилидина растворяют 10 мг реагента в 10 мл HCl (1 : 300). Раствор орто-дианилидина сохраняет устойчивость в течение двух-трех недель.

Рабочий раствор гидрохинона готовят по методике, приведенной на с. 223.

Другие титриметрические методы определения золота и серебра

В аналитической практике последних лет [55] для объемного определения золота из его хлорных растворов находят применение и другие химические реагенты-восстановители. К числу их относятся аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆), соль Мора и т. д. Определение конечной точки титрования производят при этом либо при помощи индикаторов, либо потенциометрическим или амперометрическим методами (см. с. 225, 303).

Определение серебра в азотнокислых растворах, не содержащих платины и палладия. Для определения серебра берут 1—2 мл раствора, переносят в предварительно взвешенную колбу и взвешивают на аналитических весах. Затем раствор количественно переносят в стакан емкостью 250—300 мл, доводят объем до 40—50 мл дистиллированной водой и титруют стандартным раствором NaCl.

Содержание серебра X (в граммах на кг раствора) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 + V_2/10) T}{G} 100, \quad (179)$$

где V₁ — объем 0,1 н. раствора NaCl, израсходованный на титрование, мл;
V₂ — объем 0,01 н. раствора NaCl, израсходованный на титрование, мл;
G — масса 1—2 мл раствора азотнокислого серебра, г;
T — титр 0,1 н. раствора NaCl по серебру, г/мл.

Определение золота в солянокислых растворах методом потенциометрического титрования солью Мора [55, 120]. Для определения малых количества золота в производственных солянокислых растворах успешно используют потенциометрический метод анализа, имеющий более высокую чувствительность и воспроизводимость по сравнению с другими методами.

В основе метода лежит реакция восстановления золота двухвалентным железом:



Раствор, поступающий на анализ (при рН = 5,5—6,5), содержит золото в виде комплекса NaAuCl₄. От него отбирают 25 мл и добавляют 5 мл HCl (1 : 4), затем разбавляют водой до 150 мл и титруют раствором соли Мора [(NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O] с концентрацией реагента 14,7 г на 1 л раствора.

Титрование проводят на потенциометре ЛПМ-60М. Индикаторным электродом служит тонкослойный платиновый электрод, приложенный к потенциометру ЛМГ-60М, в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод.

Титрование ведут при комнатной температуре. Желтый цвет исходного раствора по мере добавления восстановителя ослабевает и примерно при добавлении 2/3 требующегося на титрование объема совершенно исчезает. Титрование до точки эквивалентности идет при устойчивом потенциале, в точке эквивалентности имеет место скачок потенциала, равный 125 мВ.

Средняя относительная ошибка определения составляет ±0,45%.

Количество золота в пробе A, мг, определяют по формуле

$$A = TV, \quad (181)$$

где T — титр раствора соли Мора по золоту, мг/мл;
 V — объем раствора соли Мора, израсходованный для титрования, мл.
 Для установки титра раствора соли Мора по золоту берут две-три навески x , y , z золота по 40 мг каждая, растворяют в царской водке и упаривают многократно с HCl и водой в присутствии $NaCl$ до получения влажных солей.
 Титр раствора соли Мора T , мг/мл, определяют по формуле

$$T = \frac{a}{V} \quad (182)$$

где a — навеска золота, мг;
 V — объем раствора соли Мора, мл.

Необходимо отметить, что соль Мора, как и все соли двухвалентного железа, быстро разлагается, поэтому для титрования следует пользоваться только свежеприготовленными растворами; на второй день раствор соли Мора уже непригоден для титрования.

3. Спектральные методы анализа

Методы спектрального анализа золота и серебра в технологических растворах благодаря своей экспрессности, экономичности и высокой чувствительности в последние годы получили большое распространение. Эти методы основаны на испарении анализируемой пробы с поверхности электрода или на углублении в угольном электроде при действии электрической дуги или конденсированной искры.

Они позволяют избежать многих трудностей, часто возникающих при химической обработке серебряных корольков пробирной плавки, и значительно повысить чувствительность определения благородных металлов для большой группы бедных материалов.

В спектральной лаборатории Иргиредмета разработано несколько способов спектрального определения золота и серебра в технологических растворах. К их числу относятся:

- метод прямого спектрографического определения золота и серебра;
- выпаривание органической фазы или водного раствора, содержащего органическую фазу, на угольном порошке с последующим анализом порошка в электрической дуге;
- атомно-абсорбционное определение золота и серебра в растворах.

Прямой спектрографический метод

Прямой спектрографический метод анализа золота в цианистых растворах, предложенный Я. Д. Райхбаумом с сотрудниками [121], предусматривает использование капиллярного электрода и искры в качестве источника возбуждения спектра.

Для питания используют искровой генератор ИГ-3, включенный по сложной схеме (емкость контура 0,01 мкФ, индуктивность 0,15 мГн, сила тока разряда 2 А). Время обжаривания составляет 1,5 мин; продолжительность экспозиции 2,5 мин; фотографические пластинки «Спектральные» типа III, чувствительностью 5,5 ед по ГОСТу. В качестве аналитических пар используют спектральные линии: Au 267,60 нм (Sn 266,1 нм), Ag 328,07 нм (Sn 326,2 нм).

Элемент сравнения (золото) вводят в пробу в виде 0,012%-ного раствора станнатов натрия.

Ход анализа. От поступающих на анализ проб отбирают 4 мл раствора и к ним добавляют 1 мл 10%-ного раствора соды. Если при этом выпадает осадок, его отфильтровывают и к оставшейся части раствора добавляют раствор станнатов натрия (4 : 1). Подготовленную пробу помещают в электрод и подвергают анализу. Градуировочные графики строятся по эталонам в координатах

$$\lg \frac{I_{Au}}{I_{Sn}} - \lg C.$$

Точность метода характеризуется коэффициентом вариации, равным 10% при содержании золота и серебра в растворах от 1,0 до 10 мг/л и 30% при их содержании менее 1 мг/л. Чувствительность метода при использовании специальных приемов фотометрирования и предварительного концентрирования проб может быть повышена до сотых долей миллиграммов на литр.

Данная методика впоследствии была усовершенствована и использована для спектрального анализа цианистых и тиомочевинных растворов. Эта методика основана на выпаривании раствора на угольном порошке с последующим анализом сухого остатка на электрической дуге. Она позволила унифицировать методику анализа золота и серебра в продуктах шпанирования, сорбции, экстракции и т. д.

Спектр анализируемого порошка, кроме линий золота и серебра, содержит лишь наиболее интенсивные линии малых примесей других металлов, присутствующих в растворах.

Анализ проводят на приборе ИСП-28. В качестве источника возбуждения спектров используют дугу переменного тока. Электроды угольные с каналом глубиной 9 мм и диаметром 3,5 мм.

Буферная смесь состоит из 98% угольного порошка, 2% окиси галлия и 0,062% станиата натрия.

Эталонные растворы и пробы переменяют с буферной смесью и высушивают в термостате при температуре 80—90° С.

Для повышения чувствительности определения пробу помещают в оба электрода. Силу тока дуги поддерживают в пределах 18—20 А. Продолжительность экспозиции, в течение которой происходит полное испарение пробы из канала электрода, составляет 2,5 мин. Для анализа пользуются линиями золота и серебра, указанными на с. 226.

Спектрографическое определение золота в растворах, содержащих тиомочевину [122]

Для определения золота на солянокислых растворах, содержащих тиомочевину и высокие концентрации натрия, железа и других компонентов, рекомендуется описанная ниже методика. Пробы, содержащие железо и натрий в концентрациях выше 2 и 10 г/л, разбавляют в 10—11 раз 1 М раствором HCl . 3—4 мл указанного раствора помещают в стаканчик, куда затем ставят торцами три электрода, заточенные на плоскость и обожженные в дуге постоянного тока. Глубина погружения электродов — не менее 1 см, время пропитки 30 мин. Электроды высушивают под инфракрасной лампой и сжигают в дуге постоянного тока (10 А) в течение 30 с. Для пропитки применяют угли марки С-1, С-2 и С-3. Анализ производят на спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой. Ширина щели равна 0,015 мм. Раскаленные концы угольных электродов закрывают промежуточной диафрагмой высотой 7 мм. Катод затачивают на усеченный конус с диаметром площадки 1 мм. Спектры снимают на фотопластинках «спектральные» типа II чувствительностью 13 ед. по ГОСТу. Эталоны готовят на основе 1 М раствора HCl . Золото вводят в виде $HAuCl_4$ в интервале концентраций 10—0,03 мг/л. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$.

Чувствительность определения составляет 0,05 мкг/мл. Ошибка определения зависит от однородности углей и составляет 12—20% (отн.).

Атомно-абсорбционное определение золота и серебра и применяемая аппаратура [123—132]

Атомно-абсорбционное определение золота и серебра имеет существенное преимущество перед многими методами, в частности его успешно применяют для анализа технологических растворов сложного состава без разделения целого ряда сопутствующих элементов. Точность этого метода, как показывают исследования, не уступает классическим методам «мокрого» химического анализа и значительно превосходит последний по экспрессности. Во многих случаях он хорошо дополняет пробирный метод определения благородных металлов, повышая точность и чувствительность выполняемых анализов на порядок и более.

Метод основан на способности нейтральных атомов каждого элемента поглощать характерное для него излучение. Интенсивность такого поглощения зависит от концентрации определяемого элемента и подчиняется основному закону фотометрии.

Сущность метода состоит в следующем. Раствор (или экстракт) анализируемой пробы распыляют в пламя, через которое пропускают свет от источника излучения определяемого элемента. Образующиеся в пламени в результате диссоциации молекул атомы поглощают излучения резонансной линии определяемого элемента. Пройдя через пламя горелки, свет попадает в спектрофотометр, где происходит его разложение в спектр. На выходную щель спектрофотометра выводят резонансную линию определяемого элемента, интенсивность которой регистрируют фотоумножителем.

Ток фотоумножителя измеряют либо микроамперметром, либо электронным потенциометром.

Принимая интенсивность неослабленного излучения за 100, строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации, по которому определяют содержание элемента в анализируемом растворе.

За чувствительность определения принимают концентрацию, соответствующую 1% поглощения резонансной линии (для золота 242,8 нм).

Стандартная схема атомно-абсорбционного анализа предусматривает растворение или отбор проб (для жидкой фазы), подготовку к фотометрированию, собственно фотометрирование.

Для повышения чувствительности метода в отдельных случаях рекомендуется применять дополнительные операции, включающие отделение элементов, их окисление и концентрирование.

Рядом исследовательских работ установлено, что концентрация в щелочных растворах примесей меди, цинка, свинца, железа, никеля, кобальта, серебра, кальция, магния, натрия, калия и других элементов в количестве от 300 мкг/мл к более не влияет на поглощение золота в воздушно-пропановом пламени. Прямое распыление раствора с содержанием золота от 0,5 до 50 мкг/мл обеспечивает быстроту и надежность анализа.

Для повышения чувствительности метода, особенно при анализе «бедных» щелочных растворов с содержанием золота от 0,01 до 1,0 мкг/мл, рекомендуется применять следующие операции:

а) предварительное обогащение пробы, например, с помощью жидкостной экстракции;

б) использование органических растворителей, повышающих эффективность распыления;

в) применение поглощающих трубок для удлинения поглощающего слоя пламени и т. д.

Из ряда испытанных экстрагентов хорошие результаты показал изоамиловый спирт (C₅H₁₁, C₅H₁₁OH), не уступающий по многим своим качествам [высокий коэффициент распределения золота, низкая растворимость в воде (2,7 мл на 100 мл воды), невысокая стоимость] другим известным экстрагентам.

Для определения золота из растворов рекомендуются следующие оптимальные условия экстрагирования: 2—3 н. раствор HCl, продолжительность встряхивания 2 мин, соотношение фаз 1 : 10.

Отмечается, что в этих условиях в небольших количествах экстрагируются также серебро и железо (III), однако на величину поглощения золота эти элементы не оказывают существенного влияния.

Перед анализом. К 100 мл щелочного раствора добавляют 40 мл концентрированной соляной кислоты и 1 г перманганата калия. Раствор кипятят в течение 10 мин. По охлаждению добавляют 10 мл изоамилового спирта и производят энергичное встряхивание пробы (2 мин). После расслоения фаз органический слой отделяют и вдувают в пламя.

Применение метода атомной спектрофотометрии в сочетании с экстракцией изоамиловым спиртом позволяет повысить порог чувствительности определения золота до 0,02 г/г.

Средняя квадратичная ошибка для концентраций золота в растворе в пределах 0,3 мкг/мл составляет около 3,5%.

Т а б л и ц а 65 Допустимые расхождения при определении золота и серебра в технологических растворах (спектрофотометр фирмы «Perkin Elmer», модель 303)

Содержание определяемого компонента, мг/л	Допустимое расхождение, мг/л		Содержание определяемого компонента, мг/л	Допустимое расхождение, мг/л	
	между параллельными определениями **	между результатами *1 и контрольного анализа **		между параллельными определениями *1	между результатами *1 и контрольного анализа **
Золото					
Менее 0,1	0,04	0,06	Менее 0,1	0,03	0,03
От 0,1 до 0,3	0,06	0,08	От 0,1 до 0,3	0,08	0,10
» 0,3 » 1,0	0,08	0,10	» 0,3 » 1,0	0,15	0,18
» 1,0 » 2,0	0,15	0,17	» 1,0 » 2,0	0,25	0,30
» 2,0 » 5,0	0,25	0,35	» 2,0 » 5,0	0,35	0,40
» 5,0 » 10,0	0,35	0,40	» 5,0 » 10,0	0,40	0,50
» 10,0 » 20,0	0,50	0,60	» 10,0 » 20,0	0,50	0,60
Серебро					
Менее 0,1	0,04	0,06	Менее 0,1	0,03	0,03
От 0,1 до 0,3	0,06	0,08	От 0,1 до 0,3	0,08	0,10
» 0,3 » 1,0	0,08	0,10	» 0,3 » 1,0	0,15	0,18
» 1,0 » 2,0	0,15	0,17	» 1,0 » 2,0	0,25	0,30
» 2,0 » 5,0	0,25	0,35	» 2,0 » 5,0	0,35	0,40
» 5,0 » 10,0	0,35	0,40	» 5,0 » 10,0	0,40	0,50
» 10,0 » 20,0	0,50	0,60	» 10,0 » 20,0	0,50	0,60

*1 Каждый результат является средним арифметическим значением из двух параллельных определений. ** Определения выполнены одним аналитиком. ** Анализ выполнен в одной лаборатории.

В работе [12], с 94—99] указывается, что данной методикой можно также определять содержание золота в серебряных и в медно-серебряных корольках, получаемых при пробирной плавке проб. Методика определения золота в этом случае сводится к следующему. Королек от пробирной плавки растворяют в азотной кислоте. В полученный раствор добавляют концентрированную соляную кислоту, содержимое кипятят в течение нескольких минут, после чего разбавляют водой и быстро охлаждают.

Осадок хлористого серебра отфильтровывают, промывают раствором 3 н. HCl и доводят фильтрат этим же раствором до объема 100 мл. К раствору добавляют 10 мл изоамилового спирта и энергично встряхивают. Органический слой отделяется и вдувается в пламя. Чувствительность определения золота при исходной навеске пробы 100 г составляет 0,02 г/г. Время анализа по сравнению с пробирно-спектральным методом сокращается в три—пять раз.

Иригредмет рекомендует следующие нормы допустимых расхождений при анализе щелочных и других технологических растворов на золото и серебро атомно-абсорбционным методом (табл. 65) [98].

Перспективным направлением повышения пределов обнаружения золота ряда компонентов в мокрых пробах является использование беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. В этом случае пробы, подлежащие анализу, распыляют не в пламени горелки, а в нагреваемой графитовой трубке (ковчеге), размещенной в пучке лучей атомно-абсорбционного спектрофотометра. Освобожденные при этом атомы остаются в пучке лучей в течение нескольких секунд, т. е. в 1000 раз дольше, чем это имеет место при обычном методе атомно-абсорбционного анализа. К преимуществам данного способа относятся также возможность предупреждения образования окислов определяемых металлов при их испарении, поскольку процесс распыления ведется в атмосфере нейтрального газа (аргона).

Результаты анализов беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии даются непосредственно в абсолютных величинах, так как вся проба,

воступающая в графитовую трубку (кювету), распыляется мгновенно и не зависит от ее начального объема и концентрации.

Другим преимуществом беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии является возможность регулирования температуры в пределах, желательных для каждого определяемого элемента. При постепенном повышении температуры можно устранить влияние ряда интерферирующих материалов до того, как распылится элемент, подлежащий определению.

Пределы обнаружения серебра в графитовой трубке составляют по данным фирмы «Perkin Elmer» 0,000007 мкг/мл, а в пламени 0,002 мкг/мл.

Ряд современных моделей атомно-абсорбционных приборов предусматривает возможность работы методом беспламенной фотометрии.

Процесс анализа с использованием графитовой кюветы предусматривает предварительное высушивание пробы с последующим ее испарением и атомизацией.

Режим нагрева кюветы осуществляется автоматически специальным программирующим устройством, что обеспечивает высокую воспроизводимость анализа (погрешность порядка 2—3%). Чувствительность определения (относительная) примерно на порядок выше, чем в пламени. Абсолютная чувствительность определения с применением графитовой кюветы составляет 10^{-7} — 10^{-12} г.

Конструкция кюветы позволяет осуществлять быструю смену образцов анализируемых проб.

Аппаратура для атомно-абсорбционного анализа [106, с. 60—61]. Атомно-абсорбционные анализаторы, разработанные Всесоюзным научно-исследовательским и конструкторским институтом (ВНИКИЦМА), предназначены для определения малых содержаний металлов в растворах и могут применяться как для экспресс-анализа в аналитических лабораториях предприятий и научно-исследовательских организаций (анализаторы «Спектр-1» и «АДА-1»), так и для автоматического контроля технологического процесса непосредственно в потоке заводских пульп (анализатор «Золото-1»).

Лабораторный атомно-абсорбционный анализатор «Спектр-1» построен по схеме однолучевого спектрофотометра. Схема прибора приведена на рис. 112. Излучение источника 1 (лампы с полым катодом), в составе которого содержится спектр определяемого элемента, с помощью линзы 2 направляется параллельным лучком через пламя горелки. Пучок света, пройдя пламя, фокусируется второй линзой на входной щели монохроматора 5, выделяющего аналитическую линию. Измерение и регистрация светового потока производится с помощью электронного фотоумножителя 6 и регистрирующих приборов 7 и 8. Раствор вводится в пламя горелки пневматическим концентрическим распылителем через конденсационную камеру 9.

Градуировку прибора производят с помощью стандартных растворов. Концентрацию элемента в стандартном растворе определяют путем измерения световых потоков, прошедших через пламя, с введенными в него стандартным раствором (Φ_0) и раствором с «нулевым стандартом» (Φ_1). Отношение этих потоков $\frac{\Phi_0 - \Phi_1}{\Phi_0}$ (поглощение) или логарифм $\frac{\Phi_0}{\Phi_1}$ (оптическая плотность) служит мерой концентрации определяемого элемента.

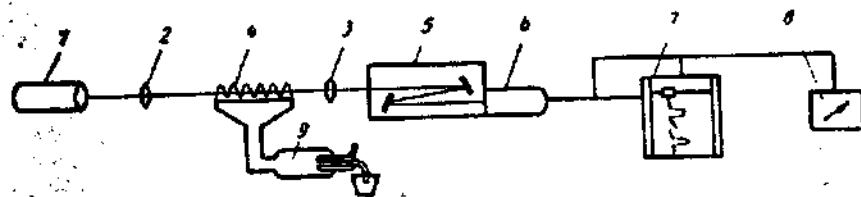


Рис. 112. Схема атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1»:
1 — лампа с полым катодом; 2, 3 — линзы; 4 — горелка; 5 — монохроматор; 6 — электронный фотоумножитель; 7, 8 — регистрирующие приборы; 9 — распылитель

Ниже приведены основные технические данные анализатора «Спектр-1»

Рабочий спектральный диапазон, нм 210—600

Пределы определения (содержание определяемого элемента в растворе, измеряемое с коэффициентом вариации $25 \pm 5\%$), мг/л:

Au (242,8 нм)	0,05
Ag (328,1 нм)	0,015
Pd (247,6 нм)	0,1
Pt (265,9 нм)	1,0
Rh (343,5 нм)	0,5

Чувствительность определения (содержание определяемого элемента, соответствующее 1% поглощения), мг/л:

Au (242,8 нм)	0,2
Ag (328,1 нм)	0,08
Pd (247,6 нм)	0,25
Pt (265,9 нм)	2,4
Rh (343,4 нм)	2,0

Коэффициент вариации при измерении содержания металлов в растворах, соответствующих 30—40% поглощения, %

Потребляемая мощность, кВт·А 1,0—2,0

Питание¹:

напряжение, В 220 ± 10%

частота, Гц 50 ± 0,5

Пламя Воздух — пропан

Расход пробы, мл/мин 5—10

¹ От сети переменного тока.

Общий вид анализатора «Спектр-1» показан на рис. 113.

Анализатор «Спектр-1» успешно применяется также для определения золота, серебра и металлов платиновой группы в твердых технологических продуктах и рудах. Незначительное влияние состава проб на результаты атомно-абсорбционного анализа позволяет использовать простую схему подготовки проб, включающую, как правило, кислотное разложение с последующим переводом необходимых компонентов в хлориды.

Лабораторный атомно-абсорбционный анализатор АДА-1. Прибор работает по схеме двухлучевого спектрофотометра с автоматическим учетом неселективного поглощения.

Применение двухлучевой схем позволяет уменьшить погрешность, возникающую вследствие нестабильности источника и приемника излучения, что в свою очередь повышает точность и чувствительность анализатора.

Схема прибора приведена на рис. 114. Разделение луча света, поступающего от источника излучения, на луч сравнения и луч, проходящий через пламя горелки, происходит в оптической системе, расположенной перед монохроматором. Корректором неселективного поглощения служит дейтериевая лампа ДДС-30.

Луч света от лампы с полым катодом 1 отражается от плоского зеркала 3 и попадает на зеркальный объектив 4. Зеркальный модулятор 5 попеременно пропускает свет на зеркальные объективы 6 и 7. При отражении свет проходит через пламя горелки 8, полупрозрачное зеркало 9 и падает на зеркальный объектив 10.

Луч света от дейтериевой лампы 2 отражается от плоского зеркала 14 и падает на зеркальный объектив 15. Далее, как и в случае с лампой полого катода, модулятор 5, пропуская попеременно свет на зеркальные объективы 6 и 7, делит

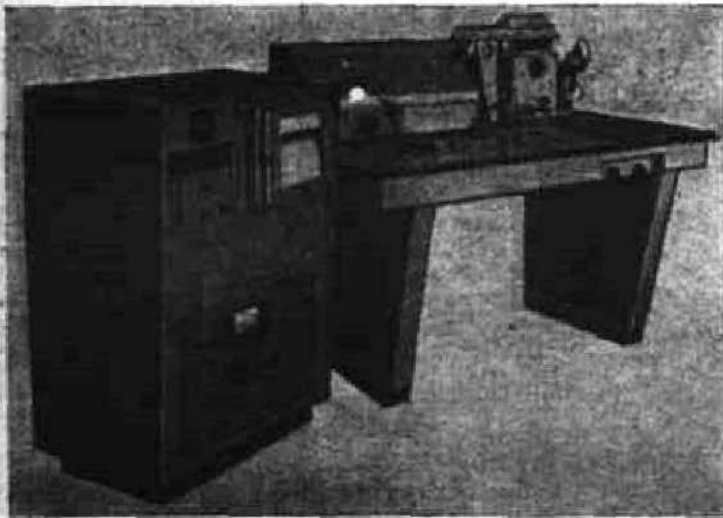


Рис. 113. Общий вид атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1»

его на рабочий (проходящий через пламя) луч и луч сравнения. Оба луча теми же группами зеркал направляются на входную щель монохроматора 16.

Луч сравнения попадает на зеркальный объектив 6 и, отражаясь затем от плоских зеркал 11 и 12 полупрозрачного зеркала 9, также падает на зеркальный объектив 10, который направляет оба пучка с помощью плоского зеркала 13 на входную щель монохроматора 16.

Преобразование, измерение и регистрация двух или четырех модулированных световых потоков осуществляются с помощью фотоэлектронного фотоумножителя 17, устройства регистрации 18 и самопишущего потенциометра 19. Шкала самопишущего потенциометра отградуирована в процентах поглощения. Предусмотрено расширение шкалы в 2, 10, 20 и 50 раз.

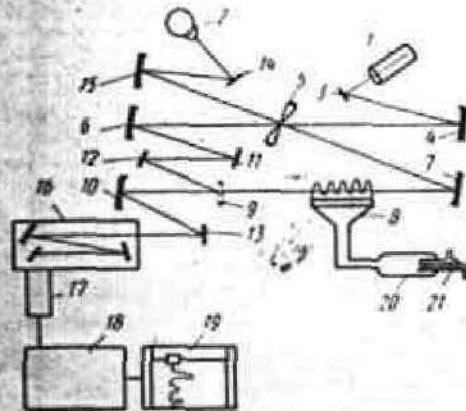


Рис. 114. Схема атомно-абсорбционного анализатора АДА-1:

1 — лампа полугого катода; 2 — дейтериевая лампа; 3, 11, 12, 13, 14 — плоские зеркала; 4, 5, 7, 10, 15 — зеркальные объективы; 6 — зеркальный модулятор; 8 — горелка; 9 — полупрозрачное зеркало; 10 — монохроматор; 11 — фотоэлектронный умножитель; 12 — устройство регистрации; 13 — самопишущий потенциометр; 14 — конденсационная камера; 15 — пневматический распылитель пробы

Конструкция осветительной системы и измерительная схема регистрирующего устройства дают возможность использовать анализатор АДА-1 в двух вариантах: как двухлучевой или как двухлучевой с учетом неселективного поглощения.

Анализируемый раствор подается в пламя горелки 8 пневматическим концентрическим распылителем через конденсационную камеру 20. Анализатор градуируется стандартными растворами с известным содержанием определяемых элементов. В нем использованы горелки для пламени: воздух—пропан—бутан, воздух—ацетилен,

закись азота—ацетилен. Конструкция горелок позволяет быстро производить их замену.

Ниже приведены основные технические данные анализатора АДА-1

Рабочий спектральный диапазон, нм	200—600
Количество определяемых металлов	70
Пределы определения (содержание определяемого элемента в стандартном водном растворе, измеряемое с коэффициентом вариации $25 \pm 5\%$), мг/л:	
Au (242,8 нм)	0,01
Ag (328,1 нм)	0,005
Чувствительность определения (содержание определяемого элемента в стандартном водном растворе, соответствующее 1% поглощения), мг/л:	
Au (242,8 нм)	0,02
Ag (328,1 нм)	0,04
Коэффициент вариации при измерении содержаний металлов в растворах, соответствующих 30—40% поглощения	Не более 1,0%
Расход горючего газа, л/мин:	
пропан-бутана	0,5—15,0
ацетилена	—5,0—10,0
Расход, л/мин:	
воздуха при давлении 1,2—1,3 кгс/см ²	6,0—15,0
закиси азота	6,0—18,0
Расход пробы, мл/мин	5—10
Питание ¹ :	
напряжение, В	220 \pm 10%
частота, Гц	50 \pm 0,5
Потребляемая мощность, кВт·А	0,4

¹ От трехфазной сети переменного тока.

Анализатор имеет четыре шкалы измерения поглощения с ценой деления 0,5; 0,1; 0,05; 0,002%. Время измерения (экспозиция) 5—180 с.

Общий вид атомно-абсорбционного анализатора АДА-1 приведен на рис. 115. Автоматический атомно-абсорбционный анализатор «Золото-1» [106, с. 60—61]. Установка этого типа предназначена для контроля содержания золота в жидкой фазе цианистых пульп непосредственно в технологическом потоке ионообменного процесса извлечения золота из руд.

В состав анализатора «Золото-1» входят: пробоотборное и фильтрующее устройства, устройство непрерывной подачи пробы, устройство предварительного обогащения пробы—экстрактор, однолучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Комплект аппаратуры с устройством непрерывной подачи пробы применяют для контроля головных пачуков ($C_{Au} \geq 0,1$ мг/л). К хвостовым пачукам ($C_{Au} < 0,1$ мг/л) подключают анализатор в комплекте с экстрактором.

Анализируемая пульпа при помощи устройства пробоотбора поступает непрерывно через фильтр. Фильтрат-проба самотеком поступает либо в проточную кювету пробоподающего устройства, либо в экстрактор в зависимости от используемой аппаратуры. Далее пробу по определенному циклу поочередно с эталонным раствором вводят распылителем в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра. Поглощение света, обусловленное присутствием

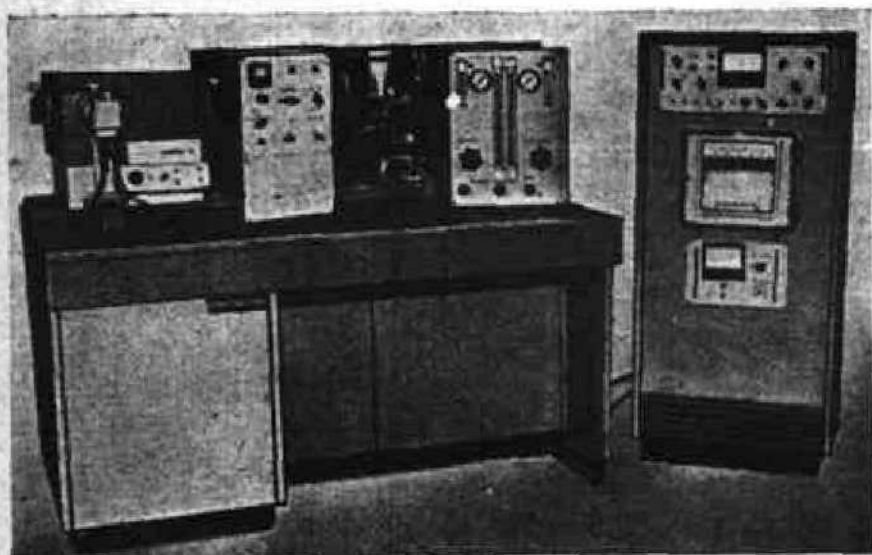


Рис. 115. Общий вид атомно-абсорбционного анализатора АДА-1

в пламени атомов пробы или эталона, записывается на диаграммной ленте регистрирующего устройства.

Для увеличения точности измерения в приборе осуществляется автоматическая подстройка нулевого сигнала перед каждым измерением. Кроме того, для этой же цели периодически измеряются эталонные растворы с известным содержанием металла, близким к содержанию металла в анализируемой пробе. Эталонные растворы для малых концентраций, так же как и проба, предварительно экстрагируются.

Все операции в анализаторе, от отбора пробы до записи результатов измерений на диаграммной ленте, производятся автоматически.

Ниже приведены основные технические данные анализатора «Золото-1»:

Диапазон определяемых содержаний, мг/л	0,01—0,1	0,1—10,0
Приведенная погрешность, %, не более	10	5
Способ измерения	С экстракцией	Прямой
Периодичность определения, мин	15	10
Пламя	Воздух—пропан—бутан	
Потребляемая мощность, кВт·А	Не более 1,0	
Питание ¹ :		
напряжение, В	220 ± 10%	
частота, Гц	50 ± 0,5	
Расход воды, м ³ /ч	Не более 1,0	
Расход, л/мин:		
воздуха (при давлении 1,2—1,3 кгс/см ²)	6—15	
пропана	0,5—1,5	
фильтрата	Не более 10,0	

¹ От сети переменного тока.

На рис. 116 и 117 приведены общий вид анализатора «Золото-1» и схема включения двух анализаторов в технологическую линию.

Внедрение автоматических атомно-абсорбционных анализаторов «Золото-1» на золотоизвлекающих предприятиях позволяет оперативно осуществлять контроль и регулирование сорбционного процесса, снижать потери золота в сбросных растворах и создает предпосылки для автоматического управления процессом с применением вычислительной техники.

Атомно-абсорбционные приборы фирмы Perkin-Elmer. Разработкой и выпуском атомно-абсорбционных приборов в настоящее время занимаются свыше 25 зарубежных фирм. Широкое распространение на мировом рынке получили приборы американской фирмы Perkin-Elmer, постоянно совершенствующей свои модели. Кроме обычных атомно-абсорбционных спектрофотометров, предназначенных для анализа растворов и используемых для атомизации веществ различные пламена (пропан—воздух, ацетилен—воздух, ацетилен—закись азота), фирма выпускает также приборы с графитовой кюветой, предложенной советским ученым Б. В. Львовым.

Атомизация веществ с помощью графитовой кюветы обеспечивает высокую чувствительность определения и позволяет проводить анализ как растворов, так и твердых проб без предварительной химической подготовки. Однако возможность использования для анализа не более 20—30 мг исходного вещества существенно ограничивает применение графитовой кюветы для определения золота в природных материалах вследствие непредставительности навесок.

В последние годы фирма Perkin-Elmer выпускает два основных типа атомно-абсорбционных спектрофотометров: однолучевые (модели 103 и 107) и двухлучевые (модели 306, 403, 503 и др.). Оптическая система этих приборов обеспечивает работу в пределах волн от 180—190 до 900 нм.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр модели 503 (рис. 118) имеет блок газового и пламенного контроля с автоматическим поджигом пламени, системой горелок и регулируемых распылителей, счетное устройство, позволяющее снимать показания как в единицах абсорбции (от 0 до 4,000), так и непосредственно в концентрациях (от 0,1 до 100). Счетное устройство снабжено системой интегрирования и



Рис. 116. Общий вид атомно-абсорбционного анализатора «Золото-1»

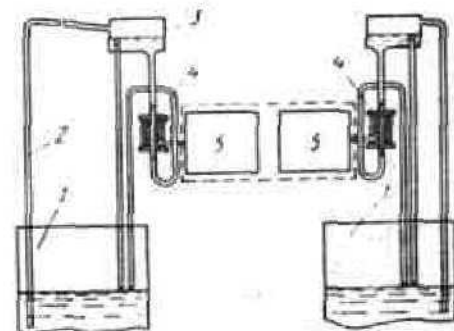


Рис. 117. Схема включения двух анализаторов «Золото-1» в технологическую линию:

1 — пачуки; 2 — аэрофид; 3 — напорный блок; 4 — фильтры; 5 — анализаторы «Золото-1»

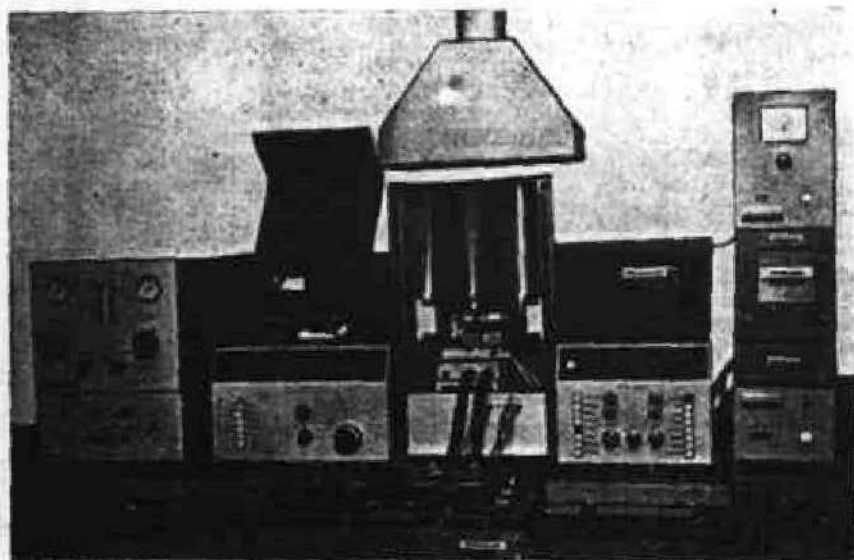


Рис. 118. Общий вид атомно-абсорбционного спектрофотометра фирмы Perkin—Elmer модели 503

усреднения сигнала за время 0,1; 1,3 и 10 с. Для выпрямления нелинейной части кривой при высоких содержаниях определяемых элементов предусмотрено специальное устройство.

Прибор поставляется с дейтериевым корректором фона, подавляющим перерезонансное поглощение, вызываемое фоном пламени и высокими содержаниями посторонних элементов, а также другими причинами.

Таблица 66. Чувствительность и предел обнаружения благородных металлов в водных растворах приборов фирмы Perkin—Elmer

Элемент	Аналитическая линия, нм	Рекомендуемое пламя	Чувствительность на 1% поглощения, мкг/мл	Предел обнаружения (по 2σ-критерию), мкг/мл		
				модель 107	модель 503	модель 503 с графитовым атомизатором XGA-71**
Ag	328,1	Пропан—воздух	0,05	0,01	0,002	0,000001
Au	242,8	»	0,2	0,05	0,02	0,0001
Ir	264,0	Ацетилен—воздух	13,0	3,0	2,0	**
Os	290,9	Ацетилен—закись азота	1,0	**	0,5	**
Pd	247,6	Пропан—воздух	0,2	0,05	0,02	0,0005
Pt	265,9	Ацетилен—воздух	2,0	0,5	0,1	0,002
Rh	343,5	»	0,3	0,2	0,03	0,0005
Ru	349,9	Ацетилен—закись азота	2,0	**	0,3	**

** При объеме пробы 100 мл, ** Данные отсутствуют.

Прибор имеет цифровое печатающее устройство, самписец, автоматическую подачу проб и другие приспособления, предусматривающие обеспечение высокой производительности при выполнении анализов.

В табл. 66 приведены данные чувствительности в пределах обнаружения благородных металлов в водных растворах, полученные на однолучевом (модель 107), двухлучевом (модель 503) и двухлучевом с графитовым атомизатором XGA-74 спектрофотометрах фирмы Perkin—Elmer.

Глава XIV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Из всех существующих в настоящее время методов определения золота и серебра в рудах и технологических продуктах пробирный метод анализа является наиболее универсальным и распространенным в практике работ пробирно-аналитических лабораторий.

Простота отделения золота, серебра и металлов платиновой группы от пустой породы и сопутствующих примесей, возможность использования крупных навесок при анализе проб с неравномерным распределением благородных металлов в исходных материалах, широкий диапазон использования в различных случаях аналитической практики относятся к числу достоинств этого метода.

Однако пробирный метод определения благородных металлов не всегда удовлетворяет растущим требованиям производства из-за недостаточной чувствительности и больших ошибок при анализе относительно бедных материалов (по золоту и другим благородным металлам для содержания <2—3 г/т и по серебру вследствие значительных потерь его при купелировании). В связи с этим пределы допускаемых отклонений в анализах для указанного диапазона концентраций составляют по золоту 35—40% и по серебру (в пределах содержания до 100 г/т) 15—40%.

В последние годы получают все большее распространение комбинированные методы анализа благородных металлов, исключая процесс купелирования полностью или частично из схемы пробирного анализа, что позволяет повысить точность определения золота и серебра и создать необходимые предпосылки для получения более достоверных балансов этих металлов в производственном цикле горно-металлургических предприятий и при подсчете их запасов в процессе геологической разведки месторождений.

1. Титриметрические методы [55, 56]

Основы потенциометрического метода титрования [106, с. 83—88; 133; 134]

В лабораторной практике последних лет потенциометрические методы определения серебра в серебрянозолотых сплавах и золота в золотосеребряных сплавах и других продуктах металлургического производства получили широкое распространение, благодаря чему во многих случаях удалось значительно повысить точность определения этих элементов и экспрессность анализа.

Потенциометрический метод определения концентрации элемента основан на изменении величины потенциала индикаторного электрода в зависимости от концентрации ионов определяемого элемента в растворе.

При потенциометрическом титровании используют электродную систему, состоящую из индикаторного электрода и электрода сравнения. В качестве индикаторных электродов обычно применяют металлы, потенциал которых зависит от концентрации ионов этих металлов в растворе. К выбору индикаторных элект-

тродов, обеспечивающих в каждом конкретном случае титрования наиболее резкий скачок потенциала, предъявляются высокие требования

В качестве электрода сравнения в лабораторной практике чаще всего принимают каломельный или стандартный хлорсеребряный электроды

Потенциометрическое титрование можно проводить как при непрерывном измерении потенциала компенсационным методом, так и с помощью различных упрощенных схем, позволяющих определять только скачок потенциала в момент конца титрования (титрование по «скачку» потенциала) некомпенсационным методом. Одной из разновидностей потенциометрического метода определения концентрации серебра является электрометрический метод, основанный на некомпенсационном титровании растворов азотнокислого серебра раствором хлористого натрия с использованием в качестве индикаторного электрода серебряной амальгамированной проволоочки, а в качестве стандартного — хроматосеребряного электрода¹

Потенциометрическое определение золота и серебра в сплавах

Анализ серебрянозолотых сплавов с содержанием золота до 4% В основу метода определения серебра положено потенциометрическое титрование иона серебра раствором хлористого натрия с использованием электродной системы хлорсеребряный индикаторный электрод — электрод сравнения (стандартный хлорсеребряный или насыщенный каломельный электрод)

Показателем конца титрования является значение потенциала индикаторного электрода в эквивалентной точке, отличающееся постоянством и определяемое при титровании стандартными растворами

Титрование проводят по двум вариантам

1) фиксированием на потенциометре значения потенциала индикаторного электрода в эквивалентной точке и титрованием до нулевого показания гальванометра (нулевой разности потенциалов),

2) наблюдением за изменением потенциала индикаторного электрода по милливольтметру и титрованием до его значения в эквивалентной точке

Индикаторный хлорсеребряный электрод готовят термическим способом в кварцевой печи сопротивления следующим образом В кварцевую пробирку (рис. 119) насыпают чистое хлористое серебро и расплавляют при 600—700° С В расплав погружают на одну треть серебряный электрод (серебряная проволока диаметром 1,5 мм и длиной 10 см), предварительно нагретый при такой же температуре Электрод погружают в расплав периодически четыре-пять раз на 1,5—2 с Затем температуру расплава снижают до 460° С и электрод опускают в расплав на 3—4 мин для фиксирования пленки хлорида серебра Толщина пленки

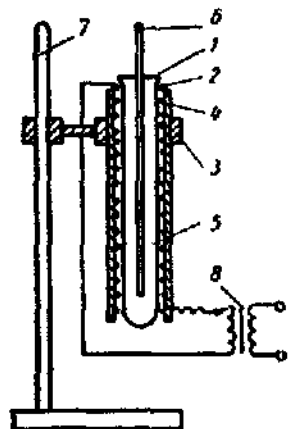


Рис. 119 Установка для приготовления хлорсеребряного электрода

1 — кварцевая пробирка; 2 — нагревательный элемент; 3 — держатель штатива; 4 — известковая обмотка; 5 — хлористое серебро; 6 — серебряная проволока; 7 — штатив; 8 — автотрансформатор

должна быть 0,15—0,3 мм Электрод хранят в дистиллированной воде.

Относительное стандартное отклонение² при определении серебра данным методом составляет 0,0001—0,0003.

¹ В последние годы ввиду токсичности ртути данный электрод заменен на наплавной хлорсеребряный [108, с. 83]

² Относительное стандартное отклонение вычисляют по формуле $S_x = \frac{1}{x} \left(\frac{\sum d_i^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}}$, где x — среднearифметическое значение концентрации, d — отклонение единичного определения от среднearифметического значения, n — число определений

Определение потенциала индикаторного хлорсеребряного электрода в эквивалентной точке Навеску серебра массой 0,5 г растворяют в 15 мл HNO_3 (1,20 г/см³) при умеренном нагревании в стакане емкостью 250—300 мл. По окончании растворения стенки стакана осторожно обмывают водой и объем раствора доводят до 100 мл После охлаждения стакан помещают на потенциометрическую установку, опускают индикаторный электрод, соединенный с электродом сравнения посредством электролитического ключа, включают механическую мешалку и титруют вначале 0,1 н, а затем (вблизи эквивалентной точки) 0,01 н раствором NaCl Титрование проводят компенсационным методом. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования в координатах потенциал индикаторного электрода (в милливольттах) — объем 0,1 н раствора NaCl (в миллилитрах) и определяют эквивалентную точку и потенциал индикаторного электрода в эквивалентной точке Потенциал электрода определяют после его приготовления и периодически проверяют. Определение потенциала электрода производят при титровании не менее трех навесок.

Установка титра хлористого натрия Титр раствора NaCl устанавливают по х. ч. серебру Навеску серебра массой 0,5 г растворяют в 15 мл HNO_3 (1,20 г/см³) После охлаждения раствор разбавляют до 100 мл и проводят некомпенсационное потенциометрическое титрование 0,1 и 0,01 н растворами NaCl до установленного ранее значения потенциала индикаторного электрода в эквивалентной точке, определяемого по нулевому показанию гальванометра или по показаниям милливольтметра

Расчет ведут по формуле

$$T_{\text{NaCl/Ag}} = \frac{G}{V_1 + \frac{V_2}{10}} \quad (183)$$

где G — навеска серебра, г,

V_1 — объем 0,1 н раствора NaCl , израсходованный на титрование, мл,

V_2 — объем 0,01 н раствора NaCl , израсходованный на титрование, мл.

Ход анализа Навеску сплава массой 0,5 г помещают в колбу емкостью 150 мл и растворяют в 20 мл HNO_3 (1,20 г/см³). После растворения раствор разбавляют и фильтруют в стаканы емкостью 250—300 мл через беззольный фильтр, предварительно обработанный два-три раза HNO_3 (1,20 г/см³), а затем — горячей водой до исчезновения ионов хлора в промывных водах. Осадки на фильтре промывают из капельницы два-три раза горячей HNO_3 , не содержащей ионов хлора, до тех пор, пока в промывных водах не останется ионов серебра.

В фильтрате определяют серебро методом потенциометрического титрования, в осадке — золото химическим или пробирным методом

Растворение навески сплава, не содержащего золота, проводят непосредственно в стакане из термостойкого стекла емкостью 250—300 мл при умеренном нагревании

Определение серебра Стакан с азотнокислым раствором серебра помещают на потенциометрическую установку В раствор опускают хлорсеребряный индикаторный электрод, соединяют его электролитическим ключом с электродом сравнения и титруют одним из способов, применяемых при установке титра

Содержание серебра X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_1 + \frac{V_2}{10}}{G} 100, \quad (184)$$

где V_1 — объем 0,1 н раствора NaCl , израсходованный на титрование, мл;

V_2 — объем 0,01 н раствора NaCl , израсходованный на титрование, мл;

G — навеска сплава, г

Максимально допустимое расхождение между результатами определения серебра не должно превышать 0,2% (абс.), а между результатами определения золота в сплавах с содержанием 0,35—1% Au при анализе химическим методом 0,06% (абс.) и с содержанием 1—4,5% — 0,04% (абс.)

Для пробирного метода анализа максимально допустимое расхождение по золоту не должно превышать 0,1% (абс.).

Определение серебра в сплавах, содержащих металлы платиновой группы (до 0,1%). В основу метода определения серебра положено потенциометрическое титрование ионов серебра раствором подкислого калия в аммиачной среде. В качестве индикаторного электрода используют серебряный стержень, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод. Относительное стандартное отклонение при определении серебра составляет 0,0008—0,0007.

Для титрования серебра применяют растворы иодистого калия концентрацией 0,1 н., а для дотитрования — растворы с десятикратным разбавлением. Для устойчивости раствора иодистого калия к нему добавляют двууглекислый натрий (300 мг/л).

Установка титра раствора иодистого калия. Стандартный раствор серебра, используемый для установки титра раствора иодистого калия, и анализируемый раствор готовят в идентичных условиях с целью устранения влияния ионов хлора на величину электродного потенциала серебра [134].

Навеску х. ч. серебра массой 0,5 г растворяют в 10—15 мл HNO_3 , осаждают хлорид серебра соляной кислотой, оставляют на 10—12 ч и фильтруют. Воронку с осадком хлорида серебра помещают над чистой колбой и растворяют осадок горячим раствором аммиака (1 : 1). Раствор заливают небольшими порциями пять-шесть раз. После растворения хлорида серебра фильтр промывают два-три раза горячей водой. Объем раствора доводят до 500 мл. Для определения титра раствора KI по серебру отбирают 3—4 аликвотных части по 25 мл, разбавляют каждую водой до 100 мл, нейтрализуют азотной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 1, и титруют раствором KI . В эквивалентной точке потенциал серебряного электрода принимает отрицательное значение.

Для потенциометрического титрования серебра используют автоматический титратор БАТ-12ЛМ или потенциометры рН-340, ЛП-60 и др.

Ход анализа. Навеску серебрянозолотого сплава массой 0,5 г растворяют в HNO_3 (1,2 г/см³). Нерастворимый осадок отфильтровывают (фильтрат и осадок).

Фильтрат, объем которого доводят дистиллированной водой до 100—150 мл, нагревают до 70—80° С и осаждают серебро 3 мл HCl (1,05 г/см³) при перемешивании.

Раствор нагревают до полной коагуляции хлорида серебра и оставляют в темном месте на 4—6 ч, после чего хлорид серебра отфильтровывают и обрабатывают теплым раствором аммиака (1 : 1). Фильтр тщательно отмывают горячей водой.

Осадок растворяют в смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) и полученный раствор золота переводят в солянокислый трехкратным выпариванием с HCl . Затем раствор разбавляют водой до 60—80 мл и оставляют в темном месте для коагуляции выпавшего осадка хлорида серебра, после чего его фильтруют через плотный фильтр, предварительно обработанный хлорной водой для предупреждения восстановления золота. Фильтр с осадком помещают над чистой колбой и промывают два-три раза теплым раствором аммиака, разбавленным в отношении 1 : 1, и два-три раза горячей водой. Аммиачный раствор объединяют с основным аммиачным раствором, полученным после растворения хлорида серебра, выделенного из фильтрата. Объединенные аммиачные растворы серебра переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл и отбирают на титрование аликвотные порции раствора, содержащие 40 мг серебра. К аликвотной части раствора добавляют по каплям при перемешивании HNO_3 до появления нерастворяющейся мути, которую затем растворяют одной-двумя каплями аммиака и титруют раствором KI .

Определение золота и серебра в золотосеребряных сплавах. При определении золота в различных объектах широко используют титриметрические методы анализа [55]. Они основаны на реакциях окисления-восстановления и комплексобразования. Учитывая высокие требования к точности определения благородных металлов, рационально использовать при этом методы с электрохимической индикаторной конечной точки титрования, в данном случае потенциометрический метод.

При определении золота в сплавах в качестве титранта используют гидрохинон [133, 135]. Окислительно-восстановительный потенциал пары хинон —

гидрохинон равен 0,699 В, реагент высокочувствителен и селективен при определении золота.

Определению не мешают Cu , Ag , Ni , Zn , Cd , Al , Sn , Co , Pb , сравнимые количества Pt (IV) и Rh (III). Мешают Pd (IV) и Ir (IV), восстанавливающиеся в аналогичных условиях. Влияние железа устраняют добавлением фтористого натрия.

Для титрования применяют 0,03—0,1 н. раствор гидрохинона, для дотитрования используют тот же раствор при пяти-десятикратном разбавлении.

0,03 н. раствор гидрохинона готовят растворением в горячей воде 1,8 г очищенного перекристаллизованной гидрохинона. К раствору добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят до 1 л водой. Титр раствора гидрохинона определяют по навескам чистого золота (50—100 мг). Методика приготовления раствора гидрохинона приведена на с. 250, 251.

Раствор хлорида золота выпаривают до получения влажных солей, прибавляют 5 мл HCl (1 : 4), разбавляют водой до 200 мл, нагревают до 60—70° С, а затем титруют раствором гидрохинона.

Титрование производят компенсационным методом, в качестве индикаторного электрода используют пластинку чистого золота, в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный электрод.

При определении золота и серебра в золотосеребряных сплавах используют ряд схем.

Схема № 1. Навеску сплава массой 0,25—0,5 г растворяют в смеси HCl и HNO_3 (3 : 1) при умеренном нагревании. По окончании растворения растворы выпаривают на водяной бане и переводят в хлориды трехкратным выпариванием с соляной кислотой. Для предупреждения восстановления золота выпаривание производят с 0,1 г хлористого натрия.

Остатки разбавляют до 100—130 мл водой, нагревают до коагуляции хлорида серебра и оставляют в темном месте на 4—6 ч.

Осадок хлорида серебра переводят на фильтр, предварительно обработанный хлорной водой. Фильтр с осадком тщательно промывают 1%-ой HCl . Фильтраты переносят в мерную колбу, и концентрацию золота определяют потенциометрическим титрованием раствором гидрохинона.

Фильтр с осадком переносят в чистую колбу и растворяют хлорид серебра теплым аммиаком (1 : 1). Растворы собирают в мерную колбу для последующего определения серебра потенциометрическим титрованием с иодистым калием (см. с. 240).

Схема № 2. Навеску сплава массой 0,1—0,2 г сплавляют с двукратным количеством меди. Полученный сплав растворяют в HNO_3 (1,20 г/см³). Нерастворимый остаток растворяют в смеси HNO_3 и HCl и после соответствующей подготовки золота определяют потенциометрическим титрованием раствором гидрохинона.

Серебро из азотнокислых растворов осаждают в виде хлорида по ранее описанному способу, растворяют в водном аммиаке и определяют потенциометрическим титрованием раствором иодистого калия.

При отсутствии металлов платиновой группы определение серебра проводят из азотнокислых растворов серебра потенциометрическим титрованием раствором хлорида натрия (см. с. 239).

Относительное стандартное отклонение при определении серебра составляет 0,0008—0,002, при определении золота 0,0003—0,0007.

*Определение серебра в серебряномедных сплавах и изделиях методом потенциометрического титрования хлористым натрием с применением автоматического блока БАТ-12ЛМ **

Для определения серебра данным методом в сплавах и изделиях в интервале содержания от 750-й до 960-й проб поступают следующим образом. Навеску сплава 0,5 г помещают в стакан емкостью 250 мл, растворяют при нагревании

* Метод проверен Свердловской и Ленинградской инспекциями пробирного надзора.

п 10 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1), нагревают до удаления окислов азота и разбавляют до 100 мл.

Титрование серебра производят 0,1 н раствором NaCl по реакции



Для установки титра указанного выше раствора берут навески серебра чистотой 999,9 в пределах 0,45—0,47 г.

В титруемый раствор погружают два электрода. В качестве стандартного электрода (электрод сравнения) используют хлор серебряный электрод ЭВЛ-1М. Лабораторный блок автоматического титрования БАТ-12.1М работает с рН-метром — милливольтметром ДМП-60М и позволяет вести определение серебра в автоматическом режиме.

Принципиальная схема работы блока показана на рис. 120. Напряжение U_1 , пропорциональное ЭД с электродной системы, с выхода рН метра 1 подается

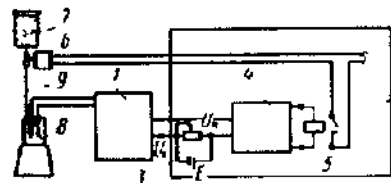


Рис. 120 Принципиальная схема работы автоматического блока потенциометрического титрования

1 — рН метр, 2 — титратор, 3 — датчик, 4 — усилитель, 5 — реле; 6 — магнитный клапан; 7 — титрующий раствор; 8 — анализируемый раствор, 9 — резиновая трубка

на вход титратора 2, где сравнивается с напряжением U_2 , установленным на датчике конечной точки титрования 3. Разность этих напряжений поступает на вход усилителя 4. На выходе усилителя установлено реле 5, управляющее работой магнитного клапана 6. Магнитный клапан открывает или закрывает подачу титрующего раствора из сосуда 7 в ячейку с анализируемым раствором 8. При $U_1 = U_2$ реле 5 отключает питание магнитного клапана, который, пережимая резиновую трубку 9, прекращает подачу титрующего раствора в ячейку 8. Определение серебра X (в пробах) ведут по формуле

$$X = \frac{V T 1000}{A} \quad (186)$$

где V — количество NaCl , ирасходованного на титрование, мл,

T — титр NaCl по серебру;

A — навеска анализируемого сплава, г.

Определение серебра в серебряно-медных полуфабрикатах и изделиях титрованием хлористым натрием. Для анализа серебряно-медных полуфабрикатов и изделий, содержащих свыше 50% Ag , данный метод является контрольным и арбитражным (абсолютная точность метода 0,01%).

Ход анализа. Получение точных результатов при титровании серебра хлористым натрием в значительной степени зависит от количества серебра, содержащегося в навеске; оно должно быть близко к тому количеству, которое использовали для установки титра 1 н. раствора NaCl (1000 мг). С этой целью испытываемую пробу подвергают предварительному анализу титрованием роданистым аммонием или с помощью купелирования и на основе полученных результатов определяют требуемую величину навески.

Навеску испытываемого серебра растворяют в HNO_3 и титруют 1 н. раствором NaCl в том же порядке и последовательности, как при определении титра 1 н. раствора NaCl . При этом следует иметь в виду, что при титровании растворов низкопробных сплавов присутствие в них меди может создавать небольшое окрашивание, которое не следует смешивать с оттенками, получаемыми при титровании серебра.

Из сплавов с низким содержанием серебра приходится брать очень большие навески для получения 1000 мг серебра, в связи с чем присутствующая в них медь сильно затрудняет установление момента окончания реакции. Ввиду этого серебро в низкопробных сплавах рекомендуется определять гравиметрическим или потенциометрическим методом. Содержание серебра в анализируемом сплаве X (в пробах) рассчитывают по формуле (186).

Подробнее метод определения серебра и установка титра раствора хлористого натрия описаны на с. 239.

Определение серебра в серебряно-медных полуфабрикатах и изделиях титрованием роданистым аммонием [116]. Сущность метода заключается в растворении навески анализируемого сплава HNO_3 с последующим определением серебра в растворе титрованием роданистым аммонием в присутствии железозаммонийных квасцов $[\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в качестве индикатора.

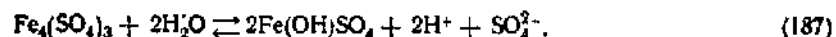
Метод основан на ограниченной растворимости образующегося при титровании роданида серебра (приведенные растворимости равно $7,1 \cdot 10^{-13}$) при одновременно хорошей растворимости роданида железа, представляющего собой соединение ярко красного цвета.

В процессе титрования только после полного осаждения серебра (в виде белого роданида) образуется соединение роданистого железа, окрашивающее раствор, что и служит при таком конце титрования вследствие полного связывания ионами серебра анионом CNS .

При титровании серебра раствором роданида в кислой среде в присутствии ионов трехвалентного железа в качестве индикатора первое изменение окраски происходит несколько ранее наступления точки эквивалентности. Это объясняется тем, что образующийся осадок роданида серебра адсорбирует ионы Ag^+ и задерживает их взаимодействие с ионами CNS . Поэтому после появления первой оранжевой окраски надо продолжать титрование, сильно взбалтывая раствор, пока окраска не перестанет исчезать при взбалтывании. При этом все адсорбированное серебро перейдет в роданид серебра и результаты определения будут точные. Титрование проводят в разбавленном азотнокислом растворе при содержании свободной HNO_3 от 1 до 10% (объемн.) и температуре не выше 25° С. Крепкая азотная кислота замедляет образование роданида железа, а более высокая температура вызывает уничтожение окраски.

Титруемый раствор должен быть свободен от азотной кислоты, которая с роданидом образует соединение красного цвета — роданид нитрозила ($\text{NO} \cdot \text{CNS}$). Определению мешают концентрированные растворы окрашенных солей; вредны окислители, разлагающие роданид-ион, и соединения двухвалентной ртути и палладия, связывающие роданид железа в бесцветные соли. В присутствии HNO_3 не мешают титрованию As , Sb , Mn , Fe , Pb , Bi , Zn , органические кислоты (щавелевая, лимонная, яблочная, малоновая и др.), а также подноватая, фосфорная и плавиковая кислоты, но в этом случае титровать следует на холоду, так как горячая азотная кислота, даже слабая, разлагает роданид-ион и одновременно дает красное окрашивание с роданидом. Медь определению не мешает, если ее содержание в сплаве составляет не более 60% %. Аналогично ведут себя никель и кобальт.

Раствор железозаммонийных квасцов готовят растворением этой соли в дистиллированной воде до получения насыщенного на холоду раствора (примерно 40%). Полученный раствор квасцов окрашивается в желто-бурый цвет вследствие гидролиза солей окиси железа и образования окрашенных основных солей по реакции



Для уменьшения гидролиза соли железа в раствор прибавляют до исчезновения бурой окраски немного чистой (бесцветной) азотной кислоты.

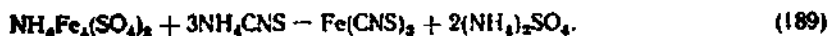
Раствор роданида готовят растворением в 1 л дистиллированной воды 4,5 г роданида аммония и устанавливают титр его по металлическому серебру. **Ход анализа.** Навеску сплава серебра массой 0,25 г в виде мелкой стружки растворяют при слабом нагревании в конической колбе емкостью 250 мл в 4 мл HNO_3 (1,2 г/см³), не содержащей ионов хлора. По окончании реакции раствор осторожно кипятят для удаления избытка окислов азота, прибавляют 50—70 мл дистиллированной воды, 1 мл насыщенного раствора железозаммонийных квасцов и титруют раствором роданида аммония. Титрование производят не

При большем содержании меди в сплаве анализ следует проводить потенциометрическим или гравиметрическим методом

слишком быстро — чередующимися каплями и при энергичном взбалтывании до появления слабо-розового окрашивания раствора.

Для получения необходимой точности определения рекомендуется повторить титрование двух-трех навесок сплава серебра с соблюдением одного и того же темпа. Титрование первой навески считается ориентировочным.

При титровании идут следующие реакции:



При производстве массовых анализов сплавов серебра близких друг другу проб для установки титра роданистого аммония берут навеску, состоящую из металлического серебра и металлической меди в том же соотношении, в каком они предполагаются в анализируемом сплаве.

В тех случаях, когда необходимо определить среднюю пробу целого изделия или его части — взвешивают вместе с припоем и отобрать от него среднюю пробу не представляется возможным, изделие предварительно оплавляют или же растворяют в азотной кислоте.

При растворении изделия для анализа отбирают только часть серебросодержащего раствора. При этом растворенную навеску разбавляют дистиллированной водой в колбе такой емкости, чтобы отобранный пипеткой раствор зеркала по возможности такое же количество серебра, какое было взято для определения титра роданида.

Содержание серебра в анализируемом сплаве X (в пробах) в этом случае рассчитывается по формуле

$$X = \frac{VTN1000}{nA} \quad (190)$$

где V — количество NH_4CNS , израсходованного на титрование, мл;

T — титр NH_4CNS по серебру, г/мл;

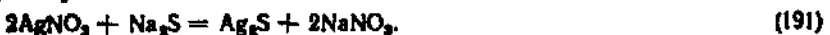
A — навеска анализируемого сплава, г;

N — объем мерной колбы, мл;

n — объем пипетки, мл.

При соблюдении указанных требований точность анализа данным методом составляет ± 1 проба.

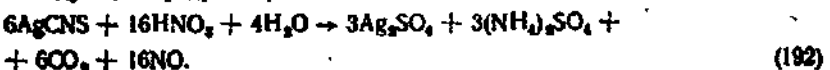
В низкопробных сплавах (ниже 600 проб) серебро можно определить следующим образом. Навеску сплава 300—900 мг (в зависимости от содержания серебра) растворяют в HNO_3 (1:1) и серебро осаждают 10—15 мл 10%-ного раствора Na_2S :



Раствор кипятят в течение 10 мин, осадок сернистого серебра отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой и вместе с фильтром помещают в юннинговскую колбу. Туда же наливают 15—20 мл HNO_3 (1:1), содержимое кипятят до растворения осадка и удаления окислов азота.

Раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 75—100 мл, приливают 2—3 мл 40%-ного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония.

Серебро осаждают из раствора избытком роданистого аммония. Осадок роданистого серебра после промывки растворяют в концентрированной HNO_3 (1,38—1,40 г/см³) при слабом нагревании в течение 40—45 мин. При этом образуются следующие продукты реакции:



К раствору прибавляют по каплям $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до полного осаждения иона серной кислоты и оттитровывают серебро роданистым аммонием, не отфильтровывая BaSO_4 .

Определение серебра в серебряном покрытии стеклянных изделий. Снятие серебряного покрытия с изделий. Серебряное покрытие зеркал несет на себе защитный слой краски, который необходимо удалить, прежде чем снимать покровный слой серебра. Краска эта представляет собой глет или сурик, затертый на олифе, и легко снимается ацетоном, бензином или скипидаром. С помощью куска ваты закрашенную поверхность зеркала смачивают растворителем, а через несколько минут свежей порцией его снимают краску.

Снятие краски с поверхности следует вести осторожно, чтобы не нарушить слоя серебряного покрытия. После удаления защитного слоя краски снимают серебряное покрытие путем растворения его в разбавленной HNO_3 (1:1), не содержащей ионов хлора. Серебряное покрытие можно снимать как с целого зеркала, так и с отдельных его кусков.

В первом случае зеркало ставят одним концом в ювету или в большую фарфоровую чашку, удерживая верхний конец его рукою, и из промывальной колбы, снабженной двойной резиновой грушей, поливают серебряную поверхность подогретой до 50—60° С азотной кислотой. После смыва серебряного слоя стекло промывают теплой дистиллированной водой. Полученный раствор азотнокислого серебра сливают через воронку в стакан. Раствор кипятят для удаления окислов азота, а затем переводят в мерную колбу, доводя объем до метки. Колбу закрывают плотно пробкой и раствор тщательно перемешивают, переморачивая колбу несколько раз подряд. Отмечают, с какой площади зеркала получился данный объем раствора.

Во втором случае измеряют площадь отобранных для анализа зеркал и либо разрезают их алмазом на несколько небольших кусков, либо раздавливают их между листами бумаги. Подготовленные куски помещают в фарфоровую чашку, заливают подогретой азотной кислотой и, накрыв чашку часовым стеклом, нагревают ее на песчаной бане. Раствор азотнокислого серебра сливают в стакан и теплой дистиллированной водой споласкивают стекло, ссылая смывные воды в тот же стакан. Раствор для анализа готовят указанным способом.

Анализ серебряного раствора. В подготовленных растворах серебро определяют титрованием роданистым аммонием или потенциометрическим методом. Результаты анализа рассчитывают на основании не менее трех параллельных титрований.

Отклонение результатов анализа не превышает 0,2% от истинного содержания серебра в анализируемой навеске.

Определение серебра в кинофоторентгеноматериалах и их отходах титрованием роданистым аммонием [136]. Основным исходным материалом для изготовления кинофоторентгенопродукции служит светочувствительная эмульсия на желатине, содержащая в дисперсном состоянии мелькие кристаллы галогенного серебра (AgCl , AgBr , AgI) с размером частиц порядка 1,5—2,5 мкм.

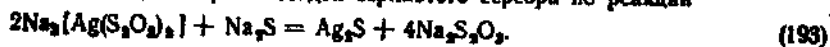
В зависимости от состояния соединений серебра в тех или иных анализируемых материалах последние условно могут быть подразделены на четыре группы с подбором соответствующего метода анализа.

В пробу для анализа берут материал в таком количестве, чтобы в навеске содержалось серебра не менее 50 и не более 125 мг.

Титр раствора роданистого аммония приготавливают исходя из навески серебра 125 мг с тем, чтобы его концентрация соответствовала 48—49 мл раствора при использовании бюретки объемом 50 мл.

Для титрования можно также пользоваться рабочим раствором NH_4CNS , применяемым для определения серебра в сплавах, с разбавлением его в два раза дистиллированной водой.

К нагретому до 90° С серебросодержащему раствору гипосульфита, полученному при разложении пробы, приливают 10 мл 10%-ного раствора Na_2S . При этом выпадает черный осадок сернистого серебра по реакции



Осадок сернистого серебра фильтруют, промывают горячей водой до удаления ионов брома (контроль промывных вод AgNO_3) и далее определяют серебро титрованием роданистым аммонием (по схеме, указанной на с. 243, 244).

Содержание серебра в фотоземлях χ_{ϕ} , % рассчитывают по формуле

$$\chi_{\phi} = \frac{TV}{A} \cdot 100, \quad (154)$$

где T — титр раствора роданистого аммония по серебру, г/мл,
 V — объем израсходованного на титрование раствора, мл,
 A — навеска эмульсии, г

Содержание серебра в пленке $\chi_{п}$, г/тыс пов. м, рассчитывают по формуле

$$\chi_{п} = \frac{TV \cdot 1000}{m}, \quad (155)$$

где m — длина пленки, взятая в пробу для анализа, м
Содержание серебра в бумаге и пластинках, $\chi_{б}$ г/м², рассчитывают по формуле

$$\chi_{б} = \frac{TV \cdot 10 \cdot 000}{a}, \quad (156)$$

где a — количество фотоматериала, взятого в пробу для анализа, г/см²

Анализ использованных и обработанных светочувствительных кинофотопленки, сеноматериалов и отходов (негативы и позитивы на пленках и стекле, опечатки на бумаге и др.) Техника снятия серебра с указанных материалов аналогична смыску эмульсионного слоя раствором гипосульфита с той лишь разницей, что материал обрабатывают не гипосульфитом, а подогретой азотной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 1. Растворы собирают в колбу, куда также сливают промывные воды.

Раствор, содержащий серебро, подогревают на песчаной бане до удаления окислов азота, затем охлаждают, разбавляют водой до 50—60 мл, приливают 1—2 мл 40%-ного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют роданистым аммонием.

Взятые в пробу негативы и позитивы на стекле ломают на небольшие кусочки, которые полностью помещают в колбу для анализа, а остальные материалы на органической основе осторожно сливают и золу анализируют.

В колбу с пробой приливают 30 мл смеси, состоящей из равных объемов воды, H₂SO₄ (1,84 г/см³) и HNO₃ (1,40 г/см³), и нагревают на песчаной бане в течение 5—6 ч до появления паров SO₂. К концу разложения раствор должен обесцветиться, в противном случае для ускорения окисления содержащихся в нем органических компонентов к нему добавляют по каплям HNO₃ (1,4 г/см³).

Полученный раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждению к нему приливают 1—2 мл железо-аммонийных квасцов и определяют серебро титрованием роданистым аммонием.

Указанный метод анализа можно использовать также и для определения серебра в цветном светочувствительном материале.

Анализ сернистого серебра и растворов, полученных при обработке кинофотопленки, сеноматериалов, фиксажных, промывных и сливных вод. От просушенного до постоянной массы осадка сернистого серебра отбирают пробу в тарированный бюкс с притертой крышкой. Пробу растворов нагревают до 90° С, приливают 10 мл 10%-ного раствора Na₂S, 2—3 мл KOH и нагревают до просветления. Отстоявшийся осадок сернистого серебра фильтруют и промывают горячей водой до удаления ионов брома. Фильтр с осадком переносят в колбу для анализа, приливают 15 мл азотной кислоты (1 : 1) и нагревают на песчаной бане до полного растворения сернистого серебра и удаления окислов азота. Конечный метод определения серебра — титрование роданистым аммонием.

Определение серебра в производственных электролитах. Для серебряных ювелирных изделий и различных деталей применяют электролит, в состав которого входит серебро и цианистый калий или натрий, образующие комплексное соединение типа Me[Ag(CN)₂] (где Me — калий или натрий).

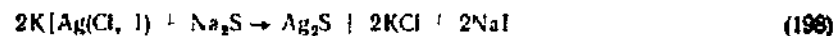
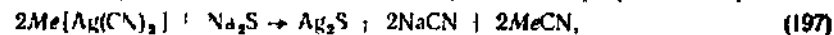
Для определения серебра в электролите берут две три пробы в объемах 15—25 мл от рабочего и 150—200 мл от отработанного электролитов.

По одному из методов серебро в цианистых электролитах определяют разрушением цианистого комплекса смесью концентрированных кислот — серной и азотной. Полученный раствор сернокислого серебра охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до объема 75—100 мл, добавляют 2—3 мл 40%-ного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония.

По второму методу серебро определяют осаждением цинковой пылью (см с 216).

Определение серебра в цианистых, железистосинеродистых и иодистосеребряных электролитах титрованием роданистым аммонием [137]. Цианистые, железистосинеродистые и иодистосеребряные электролиты применяют для гальванического серебрения различных деталей и изделий.

Определению серебра в этих электролитах предшествует осаждение его из раствора сернистым натрием. Комплексные анионы серебра типа [Ag(CN)₂]⁻ и [AgCl₂]⁻ и [AgI₂]⁻ при действии сернистого натрия диссоциируют и распадаются с образованием труднорастворимого осадка сернистого серебра²¹ по реакциям



Ход анализа. Отбирают две три параллельные пробы от рабочего электролита 15—25 мл, от отработанного 150—250 мл²². Пробу помещают в конические колбы емкостью 250 мл, затем добавляют 10—12 мл 10%-ного раствора Na₂S и подвергают обработке по ранее указанной схеме (см с 245), титруя раствором роданистого аммония.

Результаты анализа получаются несколько ниже истинного значения для цианистых и железистосинеродистых электролитов — до 0,2%, для иодистосеребряных — до 1% к массе серебра, находящейся в составе анализируемого электролита. Воспроизводимость определений при анализе параллельных проб получается достаточно устойчивой, расхождение не превышает 0,05%.

Определение серебра в шлифах краях ювелирного производства, галлоидном, роданистом и сернистом серебре титрованием роданистым аммонием. Ход анализа. Тонкоизмельченную (до 0,1 мм) пробу анализируемого материала (с содержанием серебра не менее 50 мг) помещают в коническую колбу, куда заливают 25—30 мл смеси, состоящей из равных объемов воды, H₂SO₄ (1,84 г/см³) и HNO₃ (1,40 г/см³), и нагревают на песчаной бане до обильного выделения паров SO₂. К концу процесса разложения пробы (около 5—6 ч) раствор должен обесцветиться.

Полученный раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до объема 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждению раствора в него приливают 1—2 мл 40%-ного раствора железо-аммонийных квасцов и затем определяют серебро методом титрования роданистым аммонием.

В случае, когда шлифы и края не содержат ионов хлора, серебро можно определить обработкой пробы в течение 25—30 мин 40—50 мл HNO₃ (1 : 1) при температуре 50—60° С. Раствор фильтруют через обыкновенный фильтр, осадок промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в фильтрат, приливают 1—2 мл раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония.

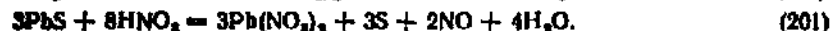
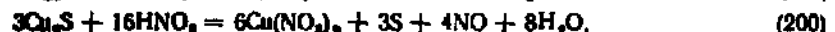
Средние результаты выводят из двух трех параллельных определений. Погрешность анализа не превышает ±1%.

Определение серебра в ювелирной черни титрованием роданистым аммонием. Ювелирная чернь представляет собой сплав, состоящий в основном из сульфидов меди, серебра и свинца (содержание серебра 3—10%), и применяется, как и эмаль, для художественной отделки серебряных изделий.

²¹ Произведение растворимости сернистого серебра при 25° С равно 1,0 · 10⁻⁴⁸.

²² Пробу электролита следует отбирать шпательной с грушей.

Метод определения серебра в черни заключается в растворении навески черни в разбавленной горячей азотной кислоте. При этом образуются следующие продукты реакции.



Ход анализа. От просушенной, измельченной до 0,1 мм и хорошо перемешанной пробы отбирают две-три параллельные навески из расчета содержания в них приблизительно по 100—200 мг серебра. Пробу переносят в конические колбы, куда приливают 15—20 мл HNO_3 (1 : 1), и при слабом нагревании под тягой кипятят до удаления окислов азота, затем титруют роданистым аммонием.

Результаты определения серебра в указанном материале дают отклонения от истинного значения до $\pm 0,2\%$.

Определение серебра в сплавах методом косвенного титрования. Метод основан на способности органического индикатора дифенилкарбазида $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}]$ или дифенилкарбазона $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2]$ давать с нитратом окиси ртути окрашенные в синие-фиолетовые цвета соединения.

К раствору анализируемого сплава серебра приливают с некоторым избытком титрованный раствор NaCl . Избыток ионов хлора оттитровывают раствором нитрата окиси ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазида или дифенилкарбазона.

Ход анализа. Навеску анализируемого сплава массой 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и растворяют в 10 мл HNO_3 (1 : 1), не содержащей ионов хлора.

Раствор упаривают до прекращения выделения окислов азота и после охлаждения нейтрализуют 1 н раствором NaOH до начала выпадения основных медных солей. Затем для создания необходимой кислотности прибавляют 4 мл 0,2 н раствора HNO_3 .

К подготовленному таким образом раствору серебра приливают 45 мл 0,1 н раствора NaCl и разбавляют до объема 60—70 мл. Содержимое колбы энергично взбалтывают, добавляют семь-восемь капель индикатора дифенилкарбазида и титруют 0,1 н раствором нитрата ртути до ясного не исчезающего фиолетового окрашивания.

Содержание серебра X (в пробах) в анализируемом сплаве определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b) T \cdot 1000}{A}, \quad (202)$$

где a — количество добавленного раствора NaCl , мл;
 b — избыток NaCl , оттитрованного раствором азотной кислоты ртути, мл;
 T — титр раствора NaCl , мг/мл,
 A — навеска анализируемого сплава, мг

Соотношение растворов хлористого натрия и азотной кислоты ртути определяют следующим образом: берут 5 мл титрованного 0,1 н раствора NaCl , приливают 4 мл 0,2 н HNO_3 , разбавляют водой до 60—70 мл и титруют раствором азотной кислоты ртути в присутствии семи-восьми капель раствора дифенилкарбазида.

Указанный метод дает возможность проводить анализ серебряномедных сплавов с точностью до $\pm 0,6$ пробы, соответствующей одной капле титрованного раствора нитрата ртути.

Хорошие результаты при титровании получаются только в том случае, когда рН раствора поддерживается в пределах 1,5—2,0. Конец титрования наступает раньше времени, если кислотность раствора будет ниже указанной, и слишком поздно — при повышенной кислотности. За один рабочий день этим способом можно выполнить до 20 определений серебра.

Потенциометрический метод анализа цинковых осадков. При определении золота и серебра в цинковых осадках более надежные результаты получаются

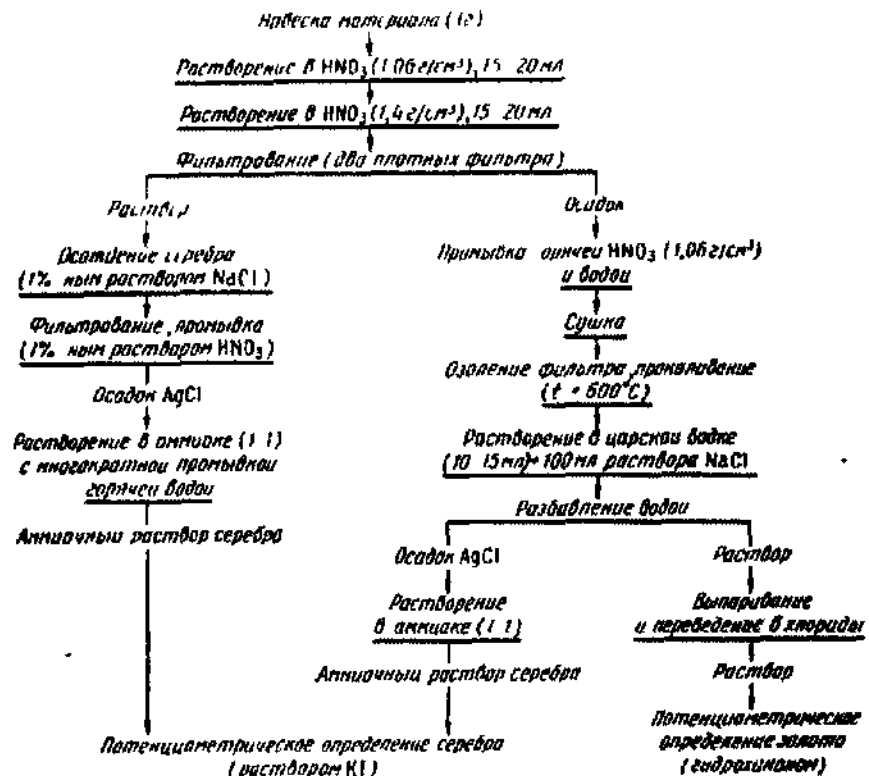


Рис 121 Схема анализа цинковых осадков с определением золота и серебра потенциометрическим методом

при использовании потенциометрического метода анализа, предложенного Северо-Кавказским горно-металлургическим институтом.

Схема анализа приведена на рис. 121.

Определение серебра. Объединенный аммиачный раствор серебра, согласно схеме, приведенной на рис. 121, переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл. Раствор разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. На титрование отбирают 25,50 или 100 мл в зависимости от содержания серебра.

Пробы с незначительным содержанием серебра (о чем судят по визуальному определению величины осадка AgCl) титруют полностью без разбавления. Порцию раствора нейтрализуют при перемешивании азотной кислотой (1 : 1) до появления муты, которую растворяют одной-двумя каплями аммиака (1 : 1). Для перевода Cu^{2+} и Pb^{2+} в комплексы в раствор добавляют 20—30 мл 5%-ного раствора селетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Пробы, содержащие незначительное количество серебра, титруют 0,02 н раствором KI ; для проб с высоким содержанием серебра (100—500 проб) применяют 0,06% н раствор KI .

Пробы с содержанием серебра в пределах 30—50 проб титруют 0,13 н раствором KI .

Растворы подистого калия готовят следующим образом. Для подготовки 0,02 н раствора KI навеску последнего 3,32 г растворяют в 500 мл воды, добавляют для устойчивости раствора 10 мл 0,1 н раствора углекислого натрия и доводят до объема 1 л водой.

Растворы других концентраций готовят аналогичным способом. Титр раствора устанавливается по серебру 999,99. Три навески серебра по 500 мг, взятых с точностью до 0,02 мг, растворяют в 10—15 мл HNO_3 (1,2 г/см³). После охлаждения растворы переносят в мерные колбы емкостью 250 мл, добавляют 25 мл аммиака и доводят до метки водой.

При установке титра 0,03 и или 0,06 н. раствора KI отбирают аликвотную часть 25 мл, а при определении титра 0,02 н. раствора берут 10 мл раствора серебра. К отобраным растворам добавляют столько концентрированного водного аммиака, сколько его содержится в испытуемых пробах. Растворы разбавляют водой до 100 мл, добавляют одну-две капли 0,1 н. раствора HCl и нейтрализуют до слабой муты азотной кислотой (1 : 1), которую растворяют одной двумя каплями аммиака. Перед титрованием добавляют 20—25 мл 5%-ного раствора сегнетовой соли.

Титр раствора нодистого калия по серебру рассчитывают по формуле

$$T_{\text{KI/Ag}} = \frac{d}{V}, \quad (203)$$

где d — количество серебра в титруемом растворе, мг;

V — объем раствора KI , пошедшего на титрование, мл *.

Расчет содержания серебра в пробе X , %, производят по следующей формуле:

$$X = \frac{VTb}{A} 100, \quad (204)$$

где V — объем раствора KI , пошедшего на титрование, мл,

T — титр раствора KI по серебру, г/мл,

A — навеска пробы, г;

b — аликвотная часть раствора.

Определение золота. Подготовленные по схеме, приведенной на рис. 121, сернистые растворы золота переносят в стакан емкостью 300—400 мл, подогревают на плите до 70—80° С, помещают в термостат и включают магнитную мешалку, давая всей системе прийти в равновесие.

После замера исходного потенциала раствора начинают титрование крепким раствором гидрохинона. После прибавления каждой порции раствора гидрохинона добиваются компенсации и производят очередную запись электродного потенциала. При значительном изменении электродного потенциала от добавления 0,5—1 мл титрованного раствора титрование продолжают разбавленным раствором гидрохинона, добавляемым из микробюретки с автоматическим нулем. Вблизи эквивалентной точки компенсацию и запись результатов производят после добавления каждой порции титранта в объеме 0,1 мл.

Эквивалентную точку определяют по наибольшему скачку потенциала¹. Расчет содержания золота в пробе X , %, производят по формуле

$$X = \frac{VT}{A} 100, \quad (205)$$

где V — объем раствора гидрохинона, пошедшего на титрование, мл;

T — титр раствора гидрохинона, г/мл,

A — навеска, г.

Приготовление и установка титра гидрохинона. Рабочий раствор гидрохинона готовят из очищенного перекристаллизованной и высушенного в эксикаторе над CaCl_2 продажного препарата. Крепкий раствор гидрохинона (0,5 н.) готовят растворением очищенного гидрохинона в 700 мл

* Серебряный электрод после каждого титрования промывают водой и зачищают точкой наждачной бумаги.

¹ Золотой электрод после каждого титрования тщательно промывают водой, помещают в сернистую кислоту (плотностью 1,84 г/см³) и перед титрованием снова промывают водой.

воды, к которой добавляют 10 мл H_2SO_4 (1,84 г/см³). Полученный раствор разбавляют до 1 л водой.

Слабый раствор готовят разбавлением 100 мл крепкого раствора. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, добавляют 9 мл H_2SO_4 (1,84 г/см³) и доводят до метки водой.

Титр раствора гидрохинона устанавливают по чистому золоту 999,99. Для этого шесть навесок золота по 100 мг растворяют (каждую) в 5 мл царской водки на водяной бане. При растворении золота добавляют 100 мг NaCl и раствор дважды упаривают до сиропообразного состояния. При втором выпаривании в раствор добавляют две-три капли хлорной воды. Затем раствор переносят в стакан, доводят до объема 100—150 мл, подогревают до 70—80° С и титруют. Для вычисления титра гидрохинона берут среднее значение из ряда произведенных титрований.

$$T_{\text{гидрохинон/Ag}} = \frac{A}{V}, \quad (206)$$

где A — навеска золота, мг,

V — объем раствора гидрохинона, пошедшего на титрование, мл.

Хорошим прибором, обеспечивающим возможность автоматического титрования золота и серебра в растворах, считается прибор БАТ 12 ЛМ, выпускаемый Гомельским заводом измерительных приборов.

Прямой метод определения серебра потенциометрическим способом исключает погрешности, возникающие за счет засады неблагородных металлов в серебряно-золотом корольке при пробирном купелировании.

В табл. 67 приведены допустимые расхождения между результатами параллельных определений золота и серебра при анализе цинковых осадков на золото и серебро потенциометрическим методом [98].

Таблица 67. Допустимые расхождения между результатами анализов на содержание золота в цинковых осадках (потенциометрический метод анализа)

Содержание золота (серебра), %	Допустимое расхождение, %, между результатами *1 анализов		Содержание золота (серебра), %	Допустимое расхождение, %, между результатами *1 анализов	
	основного и контрольного *2	контрольного *1		основного и контрольного *2	контрольного *2
Золото			Серебро		
От 0,1 до 0,3	0,02	0,02	От 0,5 до 1	0,09	0,1
» 0,3 » 0,5	0,03	0,03	» 1 » 3	0,13	0,15
» 0,5 » 1	0,05	0,06	» 3 » 10	0,18	0,2
» 1 » 3	0,09	0,10	» 10 » 30	0,27	0,3
» 3 » 10	0,13	0,15	» 30 » 50	0,35	0,4
» 10 » 30	0,18	0,20	Свыше 50	0,45	0,5

*1 Каждый результат — среднее арифметическое из четырех параллельных определений. *2 Анализы выполнены в одной лаборатории. *3 Анализы выполнены в разных лабораториях.

Определение малых количеств серебра в катодном цинке

В работе [93, с. 209—220] предложена методика выделения серебра из сернистых растворов цинка осаждением сернистым натрием. Осадок, состоящий из сернистого серебра и небольшого количества сернистого цинка, фильтруют

через бумажную массу, промывают водой, сушат и плавят в электрическом горне. Получаемые результаты показывают хорошую воспроизводимость.

По другой методике серебро в катодном цинке может быть определено способом экстракционного титрования, сущность которого состоит в следующем. 25 г металлического цинка растворяют в 200 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1). Окислы азота удаляют кипячением и раствор в зависимости от содержания серебра упаривают до объема 80—90 мл, после чего нейтрализуют аммиаком и подкисляют HNO_3 (1 : 1) с таким расчетом, чтобы кислотность при разбавлении не превышала 0,5 н. HNO_3 . После этого прибавляют 0,5 г мочевины и раствор нагревают до кипения с целью разрушения окислов азота и восстановления золота. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку и серебро экстрагируют 0,002%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углеводе порциями по 2 мл до тех пор, пока промывая 0,5 и раствором HNO_3 порция раствора дитизона не останется зеленой.

Экстракты собирают в стакан емкостью 50 мл и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают несколькими каплями H_2SO_4 и HNO_3 и вторично выпаривают досуха. К остатку прибавляют 40 мл 0,5%-ной HNO_3 и 0,5 г мочевины. Раствор нагревают до кипения, охлаждают и снова переводят в делительную воронку. Серебро экстрагируют 0,001%-ным раствором дитизона $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NH})_2\text{N}_2\text{CS}]$ в четыреххлористом углеводе порциями по 1 мл до тех пор, пока дитизон не перестанет менять окраску.

По израсходованному количеству дитизона подсчитывают содержание серебра в пробе. Титр дитизона устанавливают по раствору азотнокислого серебра известной концентрации. Воспроизводимость результатов параллельных анализов при определении серебра методом экстракционного титрования дитизоном получается более стабильной, чем при химико-пробирном методе.

2. Гравиметрические методы анализа

Определение золота и серебра в серебрязолотых сплавах с содержанием платины и палладия более 0,1% [106, с. 83—88]

Метод основан на разделении золота и серебра при растворении сплава в HNO_3 , доавлечения серебра из остатка золота после растворения его в смеси HCl и HNO_3 (3 : 1) и последующем весовом определении золота после осаждения гидрохиноном, а серебра в виде AgCl .

Ход анализа. Навеску сплава массой 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл и растворяют в 20—30 мл HNO_3 (1,20 г/см³). Растворение ведут под часовым стеклом при умеренном нагревании. По окончании растворения раствор разбавляют водой и фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл. Фильтр с осадком тщательно промывают пять-шесть раз горячим 1%-ным раствором HNO_3 . Получают фильтрат А и осадок А.

Фильтрат А, объем которого доводят дистиллированной водой до 100—150 мл, нагревают до 70—80° С и осаждают серебро прибавлением 3 мл HCl (1,05 г/см³) при непрерывном перемешивании. Раствор с выпавшим осадком хлористого серебра нагревают до просветления и отстаивают в темном месте в течение 4—6 ч. После проверки на полноту осаждения хлорид серебра промывают декантацией три-четыре раза 1%-ным раствором HNO_3 и переносят на фильтр. Воронку с осадком помещают над колбой, в которой проводили осаждение хлористого серебра, и обрабатывают осадок на фильтре теплым раствором аммиака (1 : 1) до полного растворения, а затем промывают фильтр горячей водой.

Осадок А вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и осторожно сжигают в муфельной печи при 500° С до полного озоления фильтра. После охлаждения тигля осадок переносят в коническую колбу емкостью 100—150 мл и растворяют в 10—15 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) при слабом нагревании на водяной бане. По окончании растворения колбу обмывают водой и раствор золота переводят в солянокислый трехкратным выпариванием с HCl 1,05 г/см³. Для предупреждения восстановления золота перед упариванием в раствор до-

бавляют 0,1 г NaCl . После переведения в хлориды приливают 5 мл HCl (1,05 г/см³) и разбавляют водой до 60—80 мл. Колбу с раствором снимают с водяной бани и оставляют в темном месте на 4—6 ч для коагуляции выпавшего осадка хлорида серебра. Затем раствор фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл. Фильтры предварительно должны быть обработаны хлорной водой для предупреждения восстановления золота. По окончании фильтрования фильтр с осадком тщательно промывают водой, подкисленной HCl . Получают осадок Б и фильтрат Б.

Фильтр с осадком Б помещают над колбой емкостью 100—150 мл и промывают два-три раза теплым раствором аммиака (1 : 1) и два-три раза горячей водой. Аммиачный раствор серебра присоединяют к основному аммиачному раствору, полученному после обработки аммиаком хлористого серебра, выделенного из фильтрата А.

К объединенным аммиачным растворам приливают с небольшим избытком HNO_3 (1,26 г/см³) и несколько капель HCl (1 : 1) до полного осаждения хлорида серебра.

Осадку хлорида серебра дают отстояться в темном месте в течение 4—6 ч, а затем фильтруют раствор через стеклянный фильтрующий тигель, предварительно высушив его при 120—140° С до постоянной массы. Осадок переносят на фильтр, промывают 1%-ной HNO_3 и сушат при 120—140° С до постоянной массы, затем охлаждают и взвешивают.

Содержание серебра X, % вычисляют по формуле

$$X = \frac{(g - g_1) \cdot 0,7526}{A} \cdot 100, \quad (207)$$

где g — масса тигля с осадком, г,

g_1 — масса тигля, г,

0,7526 — коэффициент пересчета хлористого серебра на серебро,

A — навеска сплава, г

Допустимое максимальное расхождение между результатами параллельных определений по серебру не должно превышать 0,4% (абс.)

В фильтрат Б, объем которого не должен превышать 75—100 мл, приливают 8—10 мл концентрированной HCl (из расчета получения 10%-ного раствора). Раствор подогревают до 60—80° С и осаждают золото 20 мл 2%-ного раствора гидрохинона. Осаждение ведут при непрерывном перемешивании и добавлении гидрохинона небольшими порциями.

Раствор нагревают до полной коагуляции осадка золота и дают отстояться в течение 4—6 ч. Осадок тщательно промывают 4—5 раз горячим 1%-ным раствором HCl , затем водой, после чего фильтруют через двойной плотный безальбуминовый фильтр. Затем фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, просушивают и осторожно сжигают в муфельной печи при температуре 650—700° С. После охлаждения осадок золота взвешивают. Анализ проводят одновременно с холостой пробой, результаты которой учитывают при окончательном определении весового остатка золота.

Допустимое максимальное расхождение между результатами параллельных определений по золоту не должно превышать 0,14% (абс.)

Определение золота и серебра в сплавах, изделиях, отходах и электролитах

Тройные сплавы (Ag—Cu—Ni) и серебряные припои (Ag—Cu—Zn—Sn). Сущность метода заключается в растворении навески анализируемого сплава в азотной кислоте, осаждении серебра соляной кислотой в виде хлорида и последующем определении его гравиметрическим способом. Массу металлического серебра определяют расчетным путем. Для анализа берут две-три параллельные навески.

Ход анализа. Навеску анализируемого сплава массой 250 мг помещают в стакан емкостью 100—150 мл и заливают 8—10 мл разбавленной (1 : 2) HNO_3 , содержащей ионов хлора. Растворение ведут при небольшом нагревании на песчаной бане под часовым стеклом.

По окончании растворения серебра раствор нагревают для удаления окислов азота, а затем разбавляют его водой в соотношении 1 : 1 и, если окажется необходимым, фильтруют, чтобы освободиться от случайных механических загрязнений. Раствор собирают в стакан емкостью 250—300 мл, а фильтр тщательно промывают водой, подкисленно HNO_3 (1 : 100) Раствор доводят до объема 200 мл, нагревают до 70°C и осаждают серебро в виде хлорида, добавляя к нему по 5—10 мл разбавленной (1 : 4) HCl Раствор при этом непрерывно помешивают стеклянной палочкой для более полного осаждения серебра.

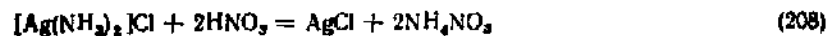
Ртуть и свинец также образуют труднорастворимые хлориды, влияющие на точность анализа. В этом случае осадок обрабатывают бромной водой, в результате чего хлористая ртуть (Hg_2Cl_2) переходит в легко растворимую бромную ртуть (HgBr_2). Хлористый свинец (PbCl_2) растворяют горячей водой.

Осадившее хлористое серебро для лучшей коагуляции ставят на 3—4 ч в темное место. Осадок хлористого серебра должен иметь белый цвет.

Значительное количество меди в сплаве обычно приводит к тому, что она адсорбируется на поверхности хлористого серебра. В этом случае хлористое серебро необходимо переосадить. Поступают следующим образом. Через стеклянную воронку с бумажным фильтром сливают осветленный раствор, не перенося на него осадка хлористого серебра. Осадок в стакане промывают водой, подкисленной HNO_3 (1 : 100), а затем — чистой водой, сливая промывные воды через тот же фильтр.

После этого под воронку с фильтром ставят стакан с осадком хлористого серебра и через фильтр пропускают подогретый раствор аммиака, которым растворяют хлористое серебро на фильтре и в стакане.

Из аммиачного раствора серебро осаждают разбавленной (1 : 1) HNO_3 , прибавляя ее осторожно небольшими порциями. При этом имеет место реакция



Осадок хлористого серебра фильтруют через тарированный стеклянный фильтр-тигель под вакуумом и после тщательной промывки водой, подкисленной азотной кислотой, и затем дистиллированной водой вместе с фильтром сушат в сушильном шкафу при $105\text{—}110^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают (коэффициент перевода в металлическое серебро 0,7526).

Точность анализа составляет $\pm 0,1$ пробы.

Определение золота и серебра в полуфабрикатах и изделиях из золотомедных и золотосеребряномедных сплавов (137) Метод определения золота и серебра в указанных бинарных и тройных сплавах заключается в растворении этих сплавов в HNO_3 или царской водке с последующим осаждением золота из раствора бихлоридом гидразина или титрованием роданистым аммонием.

Ход анализа устанавливают в зависимости от состава анализируемого сплава и соотношения компонентов золота, серебра и меди с учетом экономии времени на проведение анализа и получения наилучших результатов.

Золотомедный сплав хорошо растворяется в царской водке, в то же время сплавы Au—Ag—Cu не всегда хорошо растворимы в ней и в зависимости от соотношения составляющих компонентов иногда лучше растворяются в HNO_3 . Скорость растворения и степень растворимости золотосеребряномедных сплавов в царской водке пропорциональны содержанию в сплаве золота, а в HNO_3 — содержанию в сплаве серебра и меди.

Золото, находящееся в золотосеребряном сплаве, не растворяется в HNO_3 при любом его содержании. Серебро заметно начинает растворяться лишь при содержании его в сплаве свыше 50% и тем лучше, чем выше его содержание; при более низком содержании оно растворяется только с поверхностного слоя сплава, превращая кристаллическую решетку вытравленной поверхности сплава в желтую золотую губку, препятствующую дальнейшему растворению серебра. Чем меньше содержание серебра в сплаве, тем больше замедляется процесс его растворения.

Золотосеребряные сплавы с содержанием золота ниже 50% практически в царской водке не растворяются. На поверхности сплава образуется в этом случае плотная пленка хлористого серебра, препятствующая его дальнейшему растворе-

нию и только при небольшом содержании в сплаве серебра (менее 500 проб) сплав разрушается и золото растворяется полностью.

Присутствующая в сплаве медь при растворении в HNO_3 ведет себя аналогично серебру.

При растворении золотомедного сплава в царской водке медь благодаря образованию растворимой соли CuCl_2 способствует разрушению сплава (пропорционально ее содержанию) и ускоряет процесс перехода в раствор составных компонентов сплава.

Если анализируемый золотой сплав содержит золото в пределах 500 проб и необходимо растворить в HNO_3 компоненты его лигатуры, то следует к отобранной пробе сплава предварительно приквартовать (сплавлением в чистом шамотном или графитовом тигле) электролитную медь из расчета, чтобы соотношение содержания золота к лигатуре сплава было в пределах 1 : 3.

Золотосеребряный сплав хорошо растворяется в царской водке, если содержание серебра в сплаве не превышает 100 проб. Для растворения такого сплава царскую водку берут при соотношении HNO_3 к HCl , ч (по объему), равном 1 : 4, и разбавлении дистиллированной водой от 1 до 6 ч пропорционально содержанию серебра в сплаве.

Ход анализа. Навеску золотомедного сплава массой 0,5 г помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, заливают 15—20 мл царской водки, закрывают колбу часовым стеклом, слабо нагревают на водяной или песчаной бане, осторожно упаривают до небольшого объема (3—4 мл) и трижды обрабатывают его HCl (1,19 г/см³), избегая восстановления золота до однохлористого или металлического.

Остаток разбавляют водой до 80—100 мл, нагревают до $60\text{—}70^\circ\text{C}$ и по охлаждению фильтруют в коническую колбу через бумажный плотный фильтр. Фильтр тщательно промывают горячей водой, подкисленной HCl , сливая промывные воды в основной раствор.

В зависимости от пробы и чистоты анализируемого сплава золото из раствора осаждают солянокислым гидразином или гидразином. Гидразин восстанавливает золото энергично, поэтому его целесообразно применять при определении золота из низкопробных и чистых золотомедных сплавов при анализах высокопробных сплавов и особенно припоев осадок золота в результате сопряженного осаждения может получиться загрязненным. В этом случае золото целесообразнее осаждают менее энергичным реагентом — гидрохиноном.

К нагретому раствору приливают небольшими порциями при помешивании 25 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина или 2%-ного раствора гидрохинона.

Раствору с восстановленным золотом дают отстояться при осаждении гидрохиноном 5—6 ч, при осаждении гидразином 1—2 ч.

Раствор фильтруют через плотный фильтр, в который предварительно помещают в качестве адсорбента еще один разрыхленный на мелкие части в горячей воде фильтровальный листок.

Осадок золота на фильтре четыре-пять раз промывают сначала HCl (1 : 100), затем дистиллированной водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, подсушивают на песчаной бане, осторожно озоляют и прокаливают в электромуфельной печи при $700\text{—}800^\circ\text{C}$. При этом осадок золота получается в виде озоленного нерассыпающегося комочка, который по остывании взвешивают на пробирных весах.

Если озоленный комочек с золотом рассыпается, то мелкие частицы его сметают в чашечку весов кончиком волосяной кисточки.

Из полученной массы осадка вычитают массу золы двух листов фильтра (или массу золы фильтров холостой параллельной пробы) и рассчитывают содержание золота по обычному способу.

Указанный метод определения золота в двойных сплавах довольно точен, но уступает методу купелирования. Максимальная ошибка при анализе высокопробных сплавов не превышает ± 1 пробы, низкопробных ± 3 пробы.

Высокопробные золотосеребряномедные сплавы. Растворение анализируемой навески сплава и определение золота производят аналогично анализу золотомедных сплавов всех проб. Массу навески сплава

берут 50 мг. Золото осаждают из растворов 2%-ным раствором гидрохинона.

После полного растворения анализируемой навески сплава в царской водке содержимое упаривают до сиропообразной консистенции, затем разбавляют дистиллированной водой до 80—100 мл и лучшей коагуляцией серебра, нагревают до кипения и ставят его на 3—4 ч в темное место. Осадок хлористого серебра отфильтровывают через плотный бумажный фильтр и тщательно промывают горячей водой, присоединяя промывные воды к основному раствору золотистого серебра.

Для полноты выделения серебра осадок хлористого серебра целесообразно пересадить из 10—12%-ного аммиачного раствора.

Определение серебра производят в форме хлорида. К раствору, содержащему золото, приливают 10 мл HCl (1,19 г/см³), упаривают его до объема 80—100 мл и высаживают из него золото гидрохиноном.

Определение золота в сусальных металлах. Навески отбирают сдуванием листков из книжки сусального металла и уплотнением этих листков в бумаге.

Следует иметь в виду, что поверхность сусального золота часто бывает загрязнена окисью железа (Fe₂O₃) или тальком [H₂Mg₂(SiO₃)₄], которыми посыпают в виде тонкого порошка поверхность листков в процессе технологии их изготовления. Содержание окиси железа на сусальном золоте иногда достигает 0,35%, что резко отражается на правильности результатов анализа. Поэтому перед анализом сусального золота необходимо с поверхности листков удалить окись железа. Делается это следующим образом. Выдутые из книжки листы сусального золота разрезают на мелкие кусочки, переносят, не смывая их, в стакан емкостью 500 мл и заливают HCl (1.1). Затем нагревают на песчаной бане в течение 15 мин при энергичном помешивании стеклянной палочкой. После этого сусальное золото отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат и берут навеску для анализа.

Аналогичным образом освобождаются от талька, применяя вместо соляной кислоты уксусную.

Определение позолоты на фарфоровых и стеклянных изделиях. Позолоченные серебряные изделия (серьги, кольца, запонки) разрезают на мелкие кусочки, завертывают в свинцовую фольгу, обжимают плоскогубцами и купелируют. Расход свинца определяют из расчета 12 г на 1 г изделия.

Полученный королек очищают от вещества капли, расплющивают и разваривают в HNO₃ (1.1). После отделения серебра остаток золота прокаливают в муфеле и взвешивают на пробирных весах.

Этим способом удается в 2—2,5 раза ускорить определение золота в позолоте на серебряной галантереи по сравнению с методом растворения изделий в азотной кислоте (1.1).

Определение позолоты на фарфоровых и стеклянных изделиях. Рисунок позолоты на подогретом в термостате стеклянном изделии смачивают несколько раз с помощью стеклянной палочки, подогретой царской водкой, поддерживая изделие над фарфоровой чашкой.

После растворения позолоты изделие тщательно обмывают дистиллированной водой, сливая промывные воды в ту же фарфоровую чашку. Раствор упаривают на песчаной бане до сиропообразной консистенции (но не досуха), методически доводят упариванием с HCl до получения золотохлористоводородной кислоты, разбавляют остаток дистиллированной водой до 80—100 мл и осаждают золото 10%-ным раствором солянокислого гидразина или 2%-ным раствором гидрохинона.

Определение золота и серебра в шлифах и кристаллах ювелирного производства. Метод заключается в растворении пробы анализируемого материала в царской водке с последующим отделением серебра в виде хлорида и осажждением золота гидрохиноном. Серебро после перевода из хлоридной формы в азотнокислую определяют методом титрования роданистым аммонием.

В фильтрате после отделения серебра остаются Au, Cu, Ni, Fe, Cd и другие компоненты.

После обычного перевода всех металлообразующих примесей в хлориды и разбавления остатка до 100 мл водой золото осаждают гидрохиноном и определяют взвешиванием.

Точность анализа серебра не выходит за пределы $\pm 1\%$, золота — за пределы $\pm 1,5\%$.

Определение золота в шлифах и загрязненных растворах ювелирного производства эфирным методом. Метод основан на экстракции соли AuCl₃ этиловым эфиром (C₂H₅OC₂H₅), благодаря чему Au³⁺ (III) отделяется от присутствующих в анализируемой пробе примесей других катионов Cu, Ag, Pb, Cd, Fe, Bi, Sn, As, Sb, Te и платиновых металлов.

При отгонке эфира из экстракта золото в остатке определяют потенциометрическим методом или осаждением из водного раствора солянокислым гидразином.

Ход анализа. Пробу шлифов массой 5,0 г растворяют в конической колбе емкостью 100 мл при слабом нагревании на песчаной бане в 25 мл HNO₃ (2.1). Раствор кипятят и по остывании фильтруют под вакуумом через сетчатую воронку с двойным фильтром. Отфильтрованную массу на фильтре три раза промывают дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой (1.50), сливая промывные воды в стакан. В полученном фильтрате определяют серебро.

Осадок вместе с фильтром переносят снова в колбу, куда наливают 20 мл царской водки, и упаривают раствор до прекращения выделения окислов азота.

К охлажденному солянокислому раствору приливают этиловый эфир. Колбу закрывают пробкой и содержимое ее тщательно выбалтывают в течение 2—3 мин. После этого раствор (эфирную вытяжку частично с водой) сливают в делительную воронку, из которой водную часть возвращают в колбу с не растворенным осадком, а эфир сливают в круглодонную колбу.

В колбу с осадком заливают вторично 5 мл HCl (1.2) и эфир и снова экстрагируют золото. Эту операцию повторяют до тех пор, пока эфир не перестанет окрашиваться золотом, т. е. практически четыре пять раз. Золото при этом количественно переходит в экстракт. Количество эфира для случая четырех извлечений берется из расчета 20 + 10 + 10 + 10 = 50 мл на 1 г золота в анализируемой пробе.

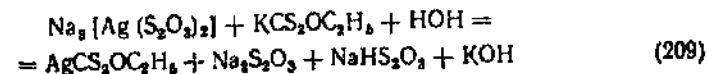
Все порции эфириных вытяжек золота сливают затем вместе в круглодонную колбу, куда добавляют 10 мл дистиллированной воды, и эфир выпаривают, погружая колбу в горячую воду, или же отгоняют для использования в последующих работах. После отгонки эфира из оставшегося раствора золота определяют потенциометрическим способом или осаждением соответствующим восстановителем (гидразином или сернистым газом) с последующим прокаливанием и взвешиванием в виде металлического золота.

Результат анализа выводят из двух трех параллельных определений. Точность анализа составляет $\pm 0,2\%$.

Золото из загрязненных иодосодержащих растворов определяют аналогичным методом из солянокислой среды. Для анализа берут 20—30 мл раствора.

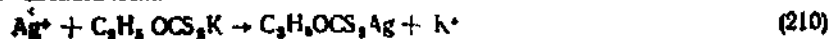
Определение серебра в галогидных, роданистых и фиксирующих отходах осаждением ксантогенатом калия. Метод состоит в растворении анализируемой пробы галогидного или роданистого серебра в растворе гипосульфита и осаждения серебра из полученного раствора ксантогенатом калия. Анализируемую пробу обрабатывают раствором гипосульфита, серебро переходит в раствор в виде комплексного соединения.

При действии на этот раствор этиловым или бутановым ксантогенатом калия или натрия выпадает желтый труднорастворимый и легкофильтрующийся кристаллический осадок ксантогената серебра



¹ При отсутствии в анализируемых шлифах серебра пробу растворяют сразу в царской водке, минуя растворение в азотной кислоте. Используют стандартный метод определения золота в HAuCl₄.

или схематически



Осадок ксантогеновокислого серебра обладает свойством очень быстро коагулировать, особенно при добавлении к раствору одной двух капель пиридина или 1—2 г азотнокислого аммония. Даже при малом содержании серебра в анализируемой пробе (20—50 мг) осадок получается весьма обильным.

Осадок ксантогената серебра практически не растворим в воде (произведение растворимости этилксантогената серебра равно $3,51 \cdot 10^{-17}$, бутилксантогената серебра — еще меньше), кислотах, спирте и эфире, растворим в кипящих пиридинах и полностью растворим в кипящем пиридине, из которого кристаллизуется при охлаждении в виде желто-зеленых кристаллов без образования комплексных соединений с пиридином.

Органические соединения, содержащие сульфгидрильную группу — SH, к которым относятся и ксантогенаты, реагируют с теми же катионами, которые дают нерастворимые в воде сульфиды (Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Bi, Cu, Ag, Hg и др.). Поэтому ксантогенатный метод не может быть применим для определения серебра в продуктах и сплавах без предварительного отделения меди и других тяжелых металлов из анализируемых растворов.

Ход анализа. От просушенной при $105\text{--}110^\circ\text{C}$ измельченной пробы галогенида или роданистого серебра отбирают две-три навески по 0,2—0,3 г и обрабатывают под тягой в химическом стакане при слабом нагревании 30 мл 10%-ного раствора гипосульфита до полного растворения проб.

Если галогенид или роданистое серебро частично уже разложилось (что можно определить по цвету), отобранные для анализа пробы предварительно обрабатывают при слабом нагревании небольшим количеством HNO_3 (1. 1) и для перевода серебра в хлористое HCl. Раствор с осадком нейтрализуют щелочью по металорушке.

Пробы от фиксированных растворов, электролитов и промытых вод отбирают после амальгамации их в количестве, отвечающем содержанию серебра в каждой пробе 0,05—0,15 г. Эти пробы гипосульфитом не обрабатывают.

В раствор, содержащий серебро, приливают 15%-ный раствор х. ч. этилксантогената или бутилксантогената калия с расчетом, чтобы на единицу массы серебра приходилось три единицы по массе ксантогената.

Для лучшей коагуляции осадка в пробу добавляют одну-две капли пиридина или 1—2 г азотнокислого аммония.

Осадок перемешивают в течение 10 мин и отфильтровывают под вакуумом через тарированный тигель № 3 с пористым дном сначала осторожно с помощью водоструйного насоса, чтобы не забить поры тигля и облегчить последующее отделение осадка. Осадок промывают пять-шесть раз дистиллированной водой и три раза этиловым спиртом (по 1 мл), после чего его высушивают в сушильном шкафу при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 20 мин и затем взвешивают.

Содержание серебра в пробе X, %, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{107,88 \cdot a}{A \cdot 229,08} \cdot 100, \quad (211)$$

где 107,88 — атомная масса серебра;

a — масса полученного ксантогената серебра, г;

A — навеска анализируемой пробы отходов серебра, г;

229,08 — молекулярная масса этилксантогената серебра (молекулярная масса бутилксантогената серебра равна 257,13).

Коэффициент пересчета этилксантогената серебра на серебро равен 0,47093, бутилксантогената серебра на серебро 0,41955.

Определение золота в электролитах блестящего цинкования¹. Золото восстанавливают в серной кислоте с добавлением ша-

велевой кислоты. В зависимости от содержания золота для определения берут следующие объемы электролита

Содержание золота, г/л	≤ 5	5—7
Объем электролита, мл	20	10

Взятую пробу помещают в термостойкий стакан емкостью 250 мл и осторожно добавляют 20 мл H_2SO_4 (1,84 г/см³). Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают. После прекращения выделения газообразных продуктов стакан охлаждают, осторожно приливают 2 мл HNO_3 (1,45 г/см³) и нагревают до выделения обильных паров сернистого ангидрида (по схеме, приведенной на с. 246). Затем раствор охлаждают, добавляют 1 г шавелевой кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до прекращения выделения углекислого газа.

Осадок золота отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают на фильтре горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый осадок золота вместе с фильтром сушат в сушильном шкафу, затем переносят в тарированный тигель и фильтр осторожно озолят.

Золото в тигле прокалывают в муфельной печи до постоянной массы и взвешивают.

Определение золота в цианистых электролитах с применением двуокиси титомочевны². Сущность метода заключается в восстановлении золота из золотосодержащих электролитов двуокисью титомочевны без предварительного разрушения цианистого комплекса. Это ускоряет анализ и предотвращает выделение летучих соединений синильной кислоты, образующейся в результате подкисления цианистых электролитов.

10—20 мл золотосодержащего электролита помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и нагревают до 70°C . Добавляют 1—2,5 г двуокиси титомочевны и выдерживают при этой температуре 20—30 мин при постоянном помешивании. Золото восстанавливается и выпадает в осадок. Осадок фильтруют через плотный фильтр и в дальнейшем ведут обработку обычным методом.

Для определения полноты осаждения золота берут несколько капель фильтрата, помещают в фарфоровый тигель, добавляют несколько капель царской водки и выпаривают до сиропообразного состояния. Добавляют одну-две капли воды и капельным методом с помощью хлорного олова проверяют наличие золота.

Если устанавливают наличие золота в фильтрате, последний нагревают и добавляют в него двуокись титомочевны.

Определение позолоты на серебряных позолоченных изделиях электрохимическим методом с применением бесцианистого электролита³. На ювелирных предприятиях применяют бесцианистый электролит при электропозолотке золотых изделий. При этом с изделий снимают обогащенный при отбелке слой золота. Таким же методом можно определять и содержание золота в позолоте. Электролит содержит 30—40 г/л H_2SO_4 и 50—60 г/л титомочевны.

Режим растворения следующий: напряжение 4 В, сила тока 1—6 А, температура электролита $70\text{--}80^\circ\text{C}$, продолжительность снятия 5—10 мин. Катодом является титановая пластина размером 90×10 мм, анодом — позолоченное изделие.

Изделие закрепляют на крючке из титановой проволоки. Для электролиза берут минимальный объем электролита, обеспечивающий погружение изделия. Переменный ток из сети через селеновый выпрямитель подается на электроды, где создано напряжение 4 В, и электроды опускают в подогретый электролит. При растворении позолоченного слоя часть золота образует титомочевный комплекс и переходит в раствор, другая часть осаждается в виде рыхлого слоя, который легко стряхивают с титановой пластины. По окончании растворения электроды вынимают из электролита, обмывают водой, ток выключают. При электролизе частично растворяется также и серебро изделия.

¹ Метод проверен Харьковской инспекцией пробирного надзора

² Метод проверен Рижской инспекцией пробирного надзора

³ Метод проверен Московской инспекцией пробирного надзора

Для выделения золота электролит упаривают до получения влажных солей, при этом тиомочевинные комплексы золота разрушаются, сера частично окисляется. Осадок сухих солей растворяют в небольшом объеме царской водки с последующим переводением в хлориды.

После разбавления водой выпавший осадок хлористого серебра и серы отфильтровывают и промывают водой, подкисленной HCl. Из фильтрата золото осаждают солянокислым гидразинном.

Осадок золота отфильтровывают, просушивают, озоляют и взвешивают.

При определении золота на позолоченных серебряных изделиях с черникой последняя частично растворяется и полученные сульфиды меди, серебра и свинца, а также сера переходят в электролит. Это затрудняет выделение золота из электролита и увеличивает потери его. Для сохранения чистоты электролита и черники на изделии рисунок черники изолируют ацетатным лаком. Это улучшает и условия снятия золота и выделение его из электролита.

3. Спектральный анализ продуктов аффинажного производства

Эмиссионный спектральный анализ [116, 138, 139, с. 85; 140, с. 139—142; 141] широко используют для определения микропримесей в аффинированном серебре и золоте, а в сочетании с химическими или другими методами обогащения его применяют также для контроля серебра и золота более высокой степени очистки. Спектральный анализ оказался незаменимым и при определении низких и средних концентраций платиновых металлов (Pt, Pd, Rh) в сплавах серебра и золота, что позволяет с достаточной надежностью и точностью контролировать их содержание и вести учет.

При использовании спектральных методов анализа применительно к золотым и серебряным сплавам необходимо учитывать следующее:

1) точность спектрального анализа не должна уступать точности определения благородных металлов другими методами;

2) при определении низких концентраций благородных металлов в рудах, полупродуктах и отходах металлургического производства, а также в сбросовых водах необходимо проводить их предварительное концентрирование;

3) для определения высоких концентраций платиновых металлов (>1%) в сплавах серебра и золота рекомендуется использовать атомно-абсорбционный метод или эмиссионный спектральный анализ с применением современных квантометров.

Аппаратура для спектрального анализа

Серебро, золото и их сплавы имеют относительно несложные спектры, вследствие чего для их регистрации применяют призматические спектральные аппараты средней дисперсии типа ИСП-30, Q-24 и т. д. При анализе сплавов серебра и золота сложного состава используют призматические спектрографы большой дисперсии (КСА-1) и дифракционные спектрографы с плоской решеткой (ДФС-8, ДФС-13).

За последние годы при анализе серебра, золота и их сплавов спектральным методом получили распространение дифракционные приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра (квантометры). Широкой известностью пользуются отечественные квантометры ДФС-10М и ДФС-36 и ряд зарубежных приборов квантометр 31000 (фирма ARL) и E-600 (фирма Hilger).

В качестве источников возбуждения спектра при фотографических методах количественного спектрального анализа серебра, золота и их сплавов применяют дугу переменного тока, низковольтную (ГЭУ-4, ДГ-2) и высоковольтную искру (ИГ-3).

Выбор источника возбуждения в каждом конкретном случае зависит от требований, предъявляемых к данному виду анализа. При определении низких и средних концентраций благородных металлов применяют дугу переменного тока и низковольтную искру, а высоковольтную искру — при определении высоких (>1%) концентраций. При работе на квантометре используют много-

источники (Mullisource) типа 6900 или УГЭ 4. Эти источники стабильны в работе и позволяют получать различные режимы возбуждения дуги переменного и постоянного тока, низковольтную и высоковольтную искру, униполярную дугу (искродуговой режим).

Описание спектральной аппаратуры приведено в работах [142—149].

Анализ серебряных и золотых сплавов

В сплавах серебра определяют Pt, Pd, Rh, Te, Pb, Bi, Sb, в сплавах золота, кроме перечисленных элементов, Ir и Os.

Сплавы золота и серебра по своему составу отличаются друг от друга как по содержанию примесей, так и по количеству третьих элементов, вследствие чего невозможно проводить определение примесей по одной серии стандартных образцов.

По содержанию основы сплавы делятся на два вида: сплавы постоянного и переменного состава. Сплавы постоянного состава в свою очередь в зависимости от концентрации основы делятся на отдельные группы. Для каждой такой группы сплавов при проведении спектрального анализа готовят специальный комплект стандартных образцов.

Определение Pt, Pd, Rh, Te, Pb, Bi, Sb в сплавах серебра постоянного состава. Отбор пробы сплава производят заливкой однородной огненно-жидкой массы в стальную изложницу-комель цилиндрической формы [33, с. 254—277]. Стандартные образцы и пробы имеют вид литых стержней цилиндрической формы диаметром 6—6,5 мм и длиной 35—40 мм, заточенных на полусферу и служащих при анализе электродами дуги.

Фотографирование спектров производят на кварцевом спектрографе с двухлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектров: напряжение 220 В, сила тока 5,5—6 А, межэлектродный промежуток 1,75 мм, время обжига 15 с, экспозиция 30—45 с (в зависимости от чувствительности фотопластинок), ширина щели 0,015 мм, фотопластинки «спектральные» типа I и II или УФШ-3. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластинки типа I — для области спектра от 320,0 нм и выше, а УФШ 3 или типа II — от 320,0 нм и ниже. От каждой пробы и стандартного образца получают два спектра.

Определение Pt, Pd, Rh, Te, Pb, Bi, Sb в сплавах серебра переменного состава. Навеску пробы массой 25 или 50 мг, взятую на аналитических весах, сплавляют с 200—225 мг чистого кристаллического серебра в графитовых стаканчиках на испарителе [124, с. 122, 123] в течение 5 с. Полученный серебряный корольек помещают на нижний угольный электрод (диаметром 10 мм) с миллиметровым углублением, устанавливают между корольком и подставным угольным электродом (заточен на усеченный конус) межэлектродный промежуток, равный 2 мм, и зажигают дугу переменного тока с электромеханическим прерывателем. Длительность горения дуги составляет 1 с без обжига, длительность паузы между отдельными вспышками 2 с, общая экспозиция 90 с. Остальные условия съемки спектра аналогичны условиям, описанным при анализе сплавов постоянного состава.

От каждой пробы и эталона получают два спектра. В качестве эталонов используют один из комплектов стандартных образцов, применяемых при анализе сплавов серебра постоянного состава. Содержания основы в пробе и эталона должны быть близкими. Полученные результаты анализа умножают на коэффициент разбавления (5—10). Аналитические линии для определения указанных металлов приведены ниже, нм.

Pt	Ir	Os	Pb	Pd	Rh
265,9	263,9	263,7	283,3 *1	276,3	369,2
265,0	266,4	290,9	266,3	314,2	343,4
264,6	269,4	291,9	405,7 **	311,4	332,3
306,4	237,2	291,2		300,2	
				342,1	Sb
			Te		259,8
			238,5		281,1

*1 В сплавах серебра ** В сплавах золота

Определение низких концентраций Pt, Pd, Rh, Os, Pb, Bi, Sb в сплавах золота постоянного состава. Концентрация каждой примеси составляет 0,01—0,1%. Анализируемые пробы и стандартные образцы — цилиндрические стержни диаметром 8 мм и длиной 30 мм.

Фотографирование спектров ведут на кварцевом спектрографе ИСП-80 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектра: напряжение 220 В, сила тока 6 А, обжиг 20 с, экспозиция 60 с, межэлектродный промежуток 2 мм, фотопластины спектральные типа II или УФС-3.

Определение средних концентраций (0,1—1,0%) Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Pb, Bi, Sb в сплавах золота постоянного состава. Эталоны и пробы — цилиндрические стержни диаметром 8 мм, длиной 30 мм. Источник возбуждения — высоковольтная искра (генератор ИГ-3). Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектра: сила тока первичной цепи трансформатора 2,5 А, индуктивность 55 мГн, емкость 0,01 мкФ, задающий промежуток 3 мм, аналитический промежуток 2,5 мм, обжиг (обжиг) 30 с, экспозиция 60 с, ширина щели 0,015 мм, промежуточная диафрагма на конденсоре 5 мм, фотопластины спектральные типа II или УФС-3. От каждой пробы и эталона фотографируют два спектра.

Определение высоких концентраций (>1%) Pt, Pd, Rh, Ir, Os. Методика предусматривает определение этих элементов спектральным методом во всех сплавах золота по одной серии стандартных образцов, приготовленных на основе никелевого сплава следующего состава, %: 75 Ni, 20Au, 2Cu, 3Ag [124, с. 122, 123].

Приготовление эталонов. На аналитических весах берут расчетные количества никеля, золота, меди, серебра и платиновых металлов (масса эталона 10 г.) Навеску платиновых металлов завертывают плотно в никелевую фольгу, прессуют, затем переносят в магнетизовый стаканчик, который помещают внутри графитового стаканчика большего размера и расплавляют на испарителе. В расплав никеля одновременно вносят медь, серебро, золото; сплав перемешивают, быстро охлаждают в воде. Эталонному сплаву придают форму цилиндра диаметром 7 мм и высотой 2,0 г.

Таким способом готовят серию стандартных образцов, эталонов с интервалом концентраций металлов платиновой группы 0,01—1,2%.

Ход определения. От пробы берут две параллельные навески массой 0,50 г и сплавляют с 1,5 г металлического никеля. Сплавление проводят в условиях, одинаковых с условиями приготовления эталонов.

Полученный сплав охлаждают и придают ему форму цилиндра с плоской поверхностью. Пробу вставляют в нижний водоохлаждаемый держатель электродов, устанавливают промежуток 2 мм между угольным противэлектродом (защитой на усеченный конус) и пробой и включают дугу переменного тока с прерывателем. Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектров: напряжение 220 В, сила тока 6 А, время вспышки горения дуги 1 с, пауза между отдельными вспышками без обжига, общая экспозиция 180 с, ширина щели 0,015 мм, фотопластины спектральные типа I и II. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластины: в область спектра 315,0 нм и выше — типа I, а в область ниже 315,0 нм — типа II.

Полученные результаты анализа умножают на четыре (коэффициент разбавления). Анализ сплавов серебра и золота выполняют по методу трех эталонов с использованием аналитических линий, приведенных на с. 261.

Анализ производственных растворов электролитных цехов

Анализ этих растворов осуществляют химическими или спектральными методами. По содержанию благородных металлов данные растворы можно подразделить на две группы: а) богатые растворы (электролиты); б) технологические растворы сложного состава с низким содержанием благородных металлов.

Первую группу растворов анализируют спектральным методом на содержание платиновых металлов (Pt, Pd, Rh, Ir), вторую группу растворов — на Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir.

Концентрация благородных металлов в данной группе растворов не превышает 0,005—1 мг/л, поэтому анализ этих растворов спектральным методом проводят после предварительного концентрирования определяемых элементов. Концентрирование благородных металлов осуществляют химическим или пробирным методом [106, с. 45—46, 150, 151; 152, с. 250—255, 153, 154].

Определение Pd, Pt, Rh, Ir в электролитах. В зависимости от содержания серебра или золота аликвотную часть раствора (0,5—2,5 мл) упаривают в чашке из свинцовой фольги массой 15—20 г, после чего чашку плотно завертывают и купелируют. Эталонами служат стандартные растворы серебра, золота, платины, палладия, родия, иридия, которые проходят через те же стадии подготовки к анализу, что и пробы.

Полученные серебряные или золотой корольки анализируют спектральным методом по методике анализа сплавов серебра переменного состава. Этот метод определения платиновых металлов в серебряных и золотых электролитах прост, удобен и достаточно надежен. Чувствительность определения составляет 0,1—4 мг/л.

Определение Ag, Pt, Pd, Rh, Ir в бедных растворах [106, с. 105]. Ход анализа. К 25 мл анализируемого раствора приливают 5—10 мл царской водки и упаривают до получения влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 2,5—3 мл 6 М HCl в присутствии одной-двух капель HNO₃ и H₂O₂, разбавляют водой до 25 мл (до концентрации HCl 0,25 М). Раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме со скоростью 4—5 мл/мин. Затем колонку промывают 20 мл 0,1 М раствора HCl и 25 мл воды. К фильтрату добавляют 0,5 мл водного раствора сульфата натрия (10 г/л), 300 мг угольного порошка и упаривают досуха при температуре 250—300°С. Полученный концентрат тщательно перемешивают, взвешивают, переносят в угольные электроды с кратером. В верхний и нижний держатели штатива электродов вставляют электроды с анализируемой пробой (эталонем), сводят их вместе и включают дугу. Затем в течение первых 10—15 с электроды разводят при силе тока 10 А и устанавливают межэлектродный промежуток 2 мм, который поддерживают постоянным в течение всей экспозиции.

Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-30 через двухступенчатый ослабитель. Условия съемки спектров: источник возбуждения — дуга переменного тока, напряжение 220 В, сила тока 15 А, экспозиция 180 с, ширина щели 0,015 мм. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластины: в длинноволновую часть спектра (от 300,0 нм и выше) — фотопластинку спектральную типа I, а в коротковолновую (ниже 300,0 нм) — типа УФС-3. Родий определяют по линиям 343,4 и 339,6 нм; палладий — по линиям 340,4 и 324,2 нм; иридий — по линиям 266,4; 263,9; 269,4; 322,0 нм; платину по линиям 265,9 и 283,0 нм; серебро — по линиям 338,0 и 243,7 нм.

Эталоны на Ag, Pt, Pd, Rh готовят с соблюдением следующих интервалов концентраций: 5·10⁻⁶, 1·10⁻⁴, 3·10⁻⁴, 5·10⁻⁴%, а на Ir соответственно 5·10⁻⁶, 1·10⁻², 3·10⁻², 5·10⁻² %.

Расчет ведут на угольный порошок (буфер)

Стандартные растворы Ag, Pt, Pd, Rh готовят с содержанием 1 мг/л, а Ir 10 мг/л. Берут по четыре навески угольного порошка массой 1000 мг каждая, помещают в отдельные фарфоровые чашечки (всего 20 чашечек), в каждую из которых соответственно добавляют 0,5, 1,0, 3,0, 5,0 мл стандартных растворов указанных металлов, приливают по 2 мл раствора сульфата натрия (10 г/л) и упаривают досуха. Полученные смеси (каждую в отдельности) тщательно растирают, перемешивают и переносят в полиэтиленовые боксы для дальнейшего использования в качестве эталонов при спектральном анализе. Для определения золота в бедных растворах рекомендуется применять экстракционный метод концентрирования с атомно-абсорбционным окончанием [106, с. 29].

Для определения золота от анализируемого раствора отбирают две параллельные пробы по 50 мл, приливают 10—30 мл царской водки (концентрация HCl в растворе 3—5 М), нагревают до кипения и кипятят в течение 10—15 мин. После охлаждения раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 5 мл 0,4 М раствора диалкилсульфоксида в толуоле и перемешивают в течение 5—10 мин. Водную фазу отделяют, органической слой промывают 10 мл 3 М раствора HCl.

Органическую фазу разбавляют этиловым спиртом (1:1) и измеряют абсорбцию линии золота 242,8 нм на спектрофотометре фирмы Perkin—Elmer модели 303 с использованием пропан-бутан-воздушного пламени

Анализ чистых серебра и золота

Чистые серебро и золото содержат 0,01—0,02% примесей. Для определения серебра и золота чистоты 99,99—99,98% применяют прямые методы спектрального анализа. В серебре определяют Zn, Pd, Cu, Pb, Bi, Pt, Fe, Sb, Te, Au, Sn, в золоте — Zn, Ag, Pd, Bi, Pt, Sn, Fe, Pb, Sb

Определение примесей в серебре и золоте из металлических стержней. Анализируемая проба и стандартные образцы (металлические стержни цилиндрической формы диаметром 6,5—7 мм и длиной 25—30 мм, заточенные на полусферу) служат при анализе электродами дуги. Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. Источник возбуждения — дуга переменного тока. Условия съемки спектров: напряжение 220 В, сила тока 5,5—6 А, обжиг 30 с, экспозиция 45 с, межэлектродный промежуток 1,5 мм, ширина щели 0,015 мм. Фотопластинки «спектральные» типа П или УФС-3.

Определение примесей в серебре и золоте в пробах произвольной формы. От пробы берут две параллельные навески массой по 200 мг, обрабатывают в соляной кислоте (1:1), промывают в воде и сушат. Затем помещают в графитовый тигель и сплавляют на испарителе в королек. Серебряный или золотой королек помещают на нижний угольный электрод с углублением 1 мм, устанавливают между королком и верхним подставным угольным электродом, заточенным на усеченный конус, межэлектродный промежуток 2 мм и включают дугу переменного тока с прерывателем. Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-28 с двухлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектров: напряжение 220 В, сила тока 5,0 А, длительность вспышки горения дуги 1 с, пауза между вспышками 1 с, без обжига, время общей экспозиции 90 с, ширина щели 0,015 мм, фотопластинки типа УФС-3.

Определение примесей в серебре и золоте спектральным методом без отделения макрооснов. От пробы, протравленной HNO_3 (серебро) или смесью HNO_3 и HCl (золото), берут две параллельные навески по 50 мг, помещают в кварцевый стаканчик емкостью 25 мл и растворяют при слабом нагревании в 2—3 мл HNO_3 (1:1) или в 2—3 мл царской водки. По окончании растворения к раствору добавляют 150 мг угольного порошка и упаривают досуха при температуре 250—300° С. Сухой остаток тщательно перемешивают, истирают, взвешивают и переносят в кратеры угольных электродов, которые служат электродами дуги переменного тока. Фотографирование спектров ведут на спектрографе ИСП-30. Условия съемки спектров: напряжение 220 В, сила тока 15 А, межэлектродный промежуток 2 мм, экспозиция 180 с, без обжига, ширина щели 0,015 мм. В касетную часть спектрографа вставляют две фотопластинки в область спектра 315,0 нм и выше — фотопластинки типа I, а в область ниже 315,0 нм — типа УФС-3. Интервалы концентраций в эталонах следующие: $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$ % (расчет содержания ведут на сухой остаток). Для приготовления эталонов готовят стандартные растворы с концентрацией серебра и золота 50 г/л и комплексный стандартный раствор определяемых примесей с содержанием 4 мг/л каждой примеси. Берут пять навесок угольного порошка по 750 мг, помещают каждую в отдельную кварцевую чашечку, добавляют 5 мл стандартного раствора серебра или золота и соответственно 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 мл комплексного стандартного раствора. Растворы упаривают досуха, сухой остаток тщательно истирают, перемешивают, взвешивают, переносят в бокс из полиэтилена и в дальнейшем используют как эталоны.

Анализ серебра и золота выполняют по методу трех эталонов. Градуировочные графики строят в координатах $\lg \frac{I_n}{I_\phi} - \lg c$, где I_n — интенсивность линии примеси без фона; I_ϕ — интенсивность фона; c — концентрация примеси в эталонах, %.

Таблица 68. Аналитические линии для определения примесей в золоте и серебре

Элемент	Аналитическая линия нм	Определяемый интервал, %	Элемент	Аналитическая линия нм	Определяемый интервал, %
Cu	324,7	$1 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-3}$	Pb*	261,4	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
	327,3	$2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$		405,7	$5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
	249,3	$5 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$	Bi	306,7	$2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-3}$
Pd	324,2	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Ag	289,8	$4 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
	363,4	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	Fe	328,0	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Pt	265,9	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Zn	248,3	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
	306,4	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Sn	259,9	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
Sb	259,8	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Te	334,5	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
Au	267,5	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Fe	238,5	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
Pb	283,3	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Sn	283,9	$4 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$

* При определении свинца в золоте

В табл. 68 приведены аналитические линии, применяемые при определении примесей в золоте и серебре.

Анализ золота и серебра высокой чистоты

Для повышения чувствительности спектрального определения примесей в металлах высокой степени очистки используют различные способы их концентрирования. При анализе золота и серебра высокой чистоты спектральным методом применяют:

- метод испарения [158],
- видоизмененный вариант метода глобульной дуги [155—157];
- спектрохимический метод [141, с 556; 161]

Метод испарения. При получении концентрата по способу испарения необходимо, чтобы упругость пара основы сильно отличалась от упругости паров определяемых примесей. В золоте и серебре методом испарения с большой чувствительностью можно определить только свинец и висмут. Анализ ведут по следующей схеме: от каждой пробы берут десять параллельных навесок по 0,1 г, протравливают в HNO_3 (серебро) или в смеси азотной и соляной кислот (золото) и проводят испарение из графитовых стаканчиков диаметром 3 мм, глубиной 6 мм и высотой 8 мм, сделанных из 6 мм угольных электродов. Конденсирование примесей осуществляют на угольном приемнике с плоской поверхностью диаметром 6 мм, интенсивно охлаждаемом водой.

Испарение ведут при 2000° С в течение 50 с. Прием конденсата начинается одновременно с включением испарителя. Приемник конденсата расположен на расстоянии 1 мм от стаканчика. Перед испарением графитовый стаканчик предварительно прокаливает в течение 50 с при 2000° С, а поверхность приемника обжигают в дуге переменного тока в течение 40 с при силе тока 5 А. Конденсат, полученный в процессе испарения, подвергают спектральному анализу.

Спектр конденсата фотографируют на кварцевом спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки: источник возбуждения — дуга переменного тока, напряжение 220 В, сила тока 5 А, экспозиция 20 с, межэлектродный промежуток 1,5 мм, ширина щели 0,015 мм, фотоластинки «спектральные» типа П или УФС-3, чувствительность не менее 12 ед. по ГОСТу. Противоелектродом служит угольный электрод, заточенный на усеченный конус с площадью 2 мм. Спектр от каждой пробы представляет собой сумму спектров, наложенных на одно и то же место фотопластинки от пяти параллельных навесок.

От каждой анализируемой пробы и эталона получают два спектра. Чувствительность определения висмута и свинца составляет $5 \cdot 10^{-7} \%$.

Метод глобульной дулы. Определяют примеси Ag, Cu, Zn, Fe, Bi, Ga, In, Sn, Sb, Ni, Co, As, Te, Mn, Mg, а также Si (в золоте), Sr при использовании этого метода [155] пробу предварительно сплавляют в королек (глобулу), а затем фотографируют спектр этой глобулы. Метод предусматривает: увеличение массы анализируемого образца до 0,5 г (серебро) и 1,0 г (золото); использование начальной стадии испарения примесей при фотографировании спектра, когда аналитические линии примесей имеют максимальные значения поперечной; частичное окисление микропримесей и концентрирование их окислов на поверхности глобулы с целью создания обогащенного слоя, подвергающегося испарению при съемке спектров. Чувствительность определения составляет $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-8} \%$.

Ход анализа. От каждой пробы анализируемого образца или эталона берут 10 параллельных навесок по 0,5 г (серебро) или 1,0 г (золото) и подвергают трехкратному окислению [155].

Первое окисление проводят расплавлением навески, помещенной внутри тигелька, при температуре $1100 - 1150^\circ \text{C}$, выдерживая пробу в расплавленном состоянии 2—3 с. При повторном окислении королек помещают на открытую площадку тигелька и снова расплавляют. Корольку дают остыть и операцию окисления пробы повторяют. При окислении примесей проба в расплавленном состоянии должна находиться не более 2—3 с, так как возможен потери легколетучих окислов. По окончании операции окисления полученный королек помещают на нижний графитированный электрод (диаметром 10 мм) с миллиметровым углублением, устанавливают промежуток 1,5 мм между корольком и угольным противэлектродом, заточенным на усеченный конус с площадью 2 мм, и включают дугу переменного тока.

Фотографирование спектров ведут на кварцевом спектрографе ИСП-30 с двухлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектров, источник возбуждения — дуга переменного тока, напряжение 220 В, сила тока 8 А, без обжига, экспозиция 5 с, ширина щели 0,015 мм, фотопластины «спектральные» типа II в УФС-3. Спектры следующих четырех корольков фотографируют при тех же условиях на спектр первого королька. От каждой пробы и эталона получают две спектрограммы. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластины: в область спектра от 315,0 нм и выше типа II, а ниже 315,0 нм УФС-3. Анализ выполняют по методу трех эталонов. Градуировочные графики

строят в координатах $\lg \frac{I_n}{I_\phi} - \lg c$.

Спектрохимический анализ золота. Спектрохимический метод предусматривает предварительное отделение золота от примесей восстановлением его до элементарного состояния [159] или экстракцией его различными органическими реагентами [159, 161, 162]. Ниже дается описание спектрохимической методики определения примесей в чистом золоте, согласно которой для экстракционного отделения макроскопически используют $\beta\beta'$ -дихлордиптилового эфира.

Ход анализа. От каждой пробы берут две параллельные навески по 5,0 г. Навеску пробы помещают в кварцевый стакан емкостью 100 мл и обрабатывают (для удаления внешних загрязнений) при нагревании азотной кислотой (1 : 1), промывают горячей бидистиллированной водой, а затем обрабатывают при нагревании соляной кислотой (1 : 1) и вторично водой. После обработки пробу растворяют при слабом нагревании в 30—40 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) особой очистки. Раствор упаривают с хлорной водой до получения влажных солей. Соли растворяют в 3 н. растворе HCl , переносят в делительную воронку емкостью 150 мл с тем, чтобы объем раствора был равен 25—30 мл, и проводят экстракцию золота равным объемом $\beta\beta'$ -дихлордиптилового эфира в пять ступеней. Время контакта фаз 5 мин. Водный раствор после последней экстракции сливают в кварцевый стаканчик емкостью 50 мл, упаривают до объема 5 мл, вносят 100 мг угольного порошка и 5 мг серебра в виде азотнокислого раствора. Раствор с угольным порошком и образовавшимся хлоридом серебра упаривают досуха при $150 - 170^\circ \text{C}$. Сухой остаток высушивают на плитке при $250 - 300^\circ \text{C}$, перемешивают, взвешивают, переносят в два угольных электрода с кратером [106] и тщательно

уплотняют. Одновременно с пробой через весь анализ проводят контрольные (холостые) пробы. Электроды с анализируемой пробой вставляют в нижний и верхний держатели штатива спектрографа. Фотографирование спектра производят на кварцевом спектрографе ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектра: дуга переменного тока, напряжение 220 В, сила тока 14 А, ширина щели 0,010 мм, экспозиция 180 с, фотопластины «спектральные» типа II или УФС-3. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластины: в область спектра 315,0 нм и выше — типа I, а ниже 315,0 нм — типа II или УФС-3.

Перед фотографированием спектра электроды с пробой сводят вместе, включают дугу, а затем электроды разводят, устанавливая при этом межэлектродный промежуток 2 мм. Расстояние между электродами поддерживают постоянным путем контроля изображения концов электродов на экране диафрагмы. От каждой пробы и эталона получают две спектрограммы. Концентрации примесей определяют по методу трех эталонов. Калибровочный график для определяемого

элемента строят в координатах $\lg \frac{I_n}{I_\phi} - \lg C$.

Содержание золота X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{a(C - C_0)}{b}, \quad (212)$$

где a — масса концентрата, мг,

C — концентрация примеси в угольном порошке (концентрата), найденная по градуировочному графику, %,

C_0 — концентрация примеси в контрольном (холостом) опыте, найденная по градуировочному графику, %

b — масса пробы, мг.

При выполнении анализа золота высокой чистоты спектрохимическим методом эталоны готовят на основе спектрально чистого угольного порошка смешиванием комплексного стандартного раствора всех определяемых примесей, стандартного раствора серебра («носитель») и стандартного раствора золота (основа) для получения следующих концентраций $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $1,6 \cdot 10^{-3}$, $3,2 \cdot 10^{-3} \%$ (в расчете на общую массу сухой смеси эталона — угольный порошок, «носитель», примеси, основа).

Комплексный стандартный раствор готовят при концентрации каждой примеси 0,005 мг/мл, стандартные растворы серебра и золота — при концентрации Ag и Au 25 мг/мл. В кварцевые стаканчики емкостью 25 мл помещают комплексный стандартный раствор примесей (соответственно 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4 мл), добавляют 900 мг угольного порошка и по 2 мл стандартных растворов серебра и золота. Приготовленную смесь упаривают при $150 - 170^\circ \text{C}$ и высушивают на плитке при $250 - 300^\circ \text{C}$. Сухой остаток смеси тщательно перемешивают и истирают в ступке из фторопласта, взвешивают и хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена.

Химико-спектральный анализ серебра предусматривает предварительное отделение макроскопически осаджением в виде хлорида [141, с. 556] или экстракцией серебра из I н. раствора HNO_3 технической фракцией меркаптанов.

Ход анализа. Навеску серебра массой 5,0 г растворяют в 40 мл HNO_3 (1 : 1), упаривают до получения влажных солей, растворяют в воде и повторно упаривают. Растворение и упаривание раствора с водой повторяют три-четыре раза до полного удаления избытка HNO_3 . Выпавший осадок нитрата серебра растворяют в 30 мл I н. раствора HNO_3 , переносят в делительную воронку, экстрагируют серебро равным объемом 0,4 М раствора трет-додецилмеркаптана в толуоле, перемешивают 2 мин и разделяют.

Водный раствор, содержащий микропримеси, переносят в кварцевый стаканчик, упаривают до объема 10 мл, добавляют 10 мг угольного порошка, 5 мг серебра (азотнокислый раствор), упаривают досуха при $150 - 170^\circ \text{C}$ и высушивают при $250 - 300^\circ \text{C}$.

Таблица 69. Аналитические линии для определения примесей в золоте и серебре высокой чистоты

Элемент	Аналитическая линия	Чувствительность определения, %		Элемент	Аналитическая линия	Чувствительность определения, %	
		спектрохимического метода	в глобульной дуге			спектрохимического метода	в глобульной дуге
Pt	265,9	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Co	—	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Pd	324,2	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	As	234,9	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cu	324,7	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Te	238,5	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Zn	334,5	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Mn	293,9	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Fe	248,3	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Mg	285,2	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Bi	306,7	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Si	288,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ga	287,4	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Cr	284,3	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
In	325,6	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Ag	328,0	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sn	283,9	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Au	267,5	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	283,3	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Rh	343,4	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sb	259,8	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Cd	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ni	305,0	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$				

Сухой остаток тщательно перемешивают, переносят в два угольных электрода и уплотняют. Спектральный анализ полученного концентрата выполняют аналогично спектрохимической методике определения чистого золота. Эталоны готовят смешиванием комплексного стандартного раствора всех определяемых примесей с стандартного раствора серебра со спектрально чистым угольным порошком. Содержание серебра в эталоне составляет 5%. Эталоны готовят в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}\%$ (из расчета на сухой остаток) спектрохимическим методом в золоте и серебре определяют примеси: Pd, Pt, Rh, Au (в серебре), As, Bi, Co, Ni, Cr, Fe, Ga, In, Cu, Mn, Pb, Zn, Sb, Te, Cd, Sn, Mg. В табл. 69 приведены аналитические линии определяемых элементов, используемые при выполнении анализа золота и серебра высокой чистоты.

Методы приготовления и контроля качества эталонов, применяемых в спектральном анализе

К эталонам и технологии их изготовления предъявляются следующие требования:

1. По химическому составу эталоны должны соответствовать анализируемым образцам.
2. Эталоны должны охватывать более широкий интервал концентраций определяемых элементов, чем их содержание в анализируемых образцах.
3. При изготовлении эталонов для сплавов сложного состава следует установить возможность влияния третьих составляющих на результаты спектрального анализа. Особенно следует проверить границу максимальных концентраций составляющих, при которых начинает сказываться такое влияние.
4. Технология приготовления эталонов должна совпадать с технологией изготовления анализируемых образцов.
5. Эталоны должны быть однородны по распределению аттестуемых примесей.
6. Аттестационный анализ необходимо выполнять двумя независимыми методами в разных лабораториях. В качестве таких методов рекомендуются атомно-абсорбционный и спектрохимический (без отделения макроосновы).
7. После аттестационного анализа эталоны можно использовать для спектрально-аналитических целей только в том случае, если они дают возможность построить градуировочный график по одному из применяемых фотографических спектральных методов и получать правильные результаты анализа.

8. Эталоны, используемые для спектрального анализа, должны иметь форму и массу, тождественные анализируемому образцу.

Приготовление эталонов аффинированного серебра и золота Приготовление чистых основы. Чистое серебро, полученное электрохимическим способом, содержит $2 \cdot 10^{-6}\%$ Cu, $2 \cdot 10^{-5}\%$ Fe, $1 \cdot 10^{-6}\%$ Si, $1 \cdot 10^{-6}\%$ Al при отсутствии Pt, Pd, Au, Te, Sb, Bi, Sn, Zn.

Золото после очистки содержит $1 \cdot 10^{-5}\%$ Cu, $1 \cdot 10^{-5}\%$ Ag, $2 \cdot 10^{-6}\%$ Si, $5 \cdot 10^{-6}\%$ Fe при отсутствии Sb, Zn, Pb, Bi, Sn, Pt, Pd, Ni, Co, Mn [33, с. 269].

Приготовление эталонов плавкой в восстановительной среде. Эталоны с заданным интервалом концентраций аттестуемых примесей можно получить разбавлением концентрированного сплава чистой основы или непосредственно сплавлением эталонированных примесей в расчетных количествах и основы в восстановительной среде. Ниже дается описание второго варианта. Эталонные сплавы серебра готовят с примесями Pt, Pd, Au, Zn, Cu, Bi, Pb, Fe, Sb, Te, а золота — с примесями Ag, Cu, Fe, Bi, Pb, Sb, Zn, Pd, Pt.

Расчетные количества чистого серебра или золота загружают в графитовый тигель и расплавляют в высокочастотной печи. Расплав покрывают тонким слоем спектрально чистого угольного порошка, поднимают температуру до 1300 — 1350°C и выдерживают в течение 5 мин. Затем с помощью специального графитового стержня вводят примеси, завернутые в серебряную или золотую фольгу чистотой не менее 99,999%. Введение примесей в расплав производят в два приема: в первый прием вводят примеси с высокой температурой плавления (Pt, Pd, Cu, Fe, Au, Ag), а во второй — все остальные. После введения первой группы примесей расплав перемешивают графитовым стержнем в течение 2—3 мин и после этого быстро вводят вторую группу примесей. Через 1—2 мин после тщательного перемешивания расплав отливают в массивную чугунную или стальную изложницу цилиндрической формы внутренним диаметром 100—120 мм и глубиной 80 мм. Перед отливкой изложница должна быть подогрета и покрыта специальной смазкой. Применение изложниц цилиндрической формы небольших размеров гарантирует получение однородного сплава и дает возможность обойтись наименьшим числом проб при проверке сплава на однородность распределения аттестуемых примесей.

Получение литых эталонов вакуумной плавкой. Данный способ позволяет получать литые эталоны со строго заданным интервалом концентраций. Чистое золото или серебро предварительно подвергают вакуумной плавке с целью удаления растворимых в них газов (кислород, азот). После вакуумной плавки расчетные количества золота или серебра и аттестуемых примесей помещают в кварцевую ампулу, производят откачку воздуха и заплавляют. Ампулу помещают в индуктор высокочастотной печи и содержимое расплавляют. В процессе расплавления ампулу периодически встряхивают для лучшего перемешивания компонентов. Затем ампулу вынимают, сплав энергично перемешивают и быстро охлаждают в воде. Полученный сплав проправливают в азотной кислоте (серебро) или в смеси азотной и соляной кислот (золото), придают ему форму цилиндрических стержней или прокатывают в ленту. Аттестационный анализ эталонов, полученных таким образом, не проводят. Авторы данного способа [122] (с. 230—232) утверждают, что содержание аттестуемых примесей в эталонах соответствует расчетным концентрациям.

Проверка эталонного сплава на однородность распределения примесей. Для проверки однородности эталонного сплава поступают следующим образом: от цилиндрического слитка диаметром 100 мм и высотой 60 мм отбирают пробы сверлением из двух точек — А и Б (рис. 122). Точка А соответствует центру слитка, точка Б располагается на окружности, радиус которой на 10 мм меньше радиуса внешней окружности слитка. Точка Б и все остальные точки, расположенные на данной окружности, равноценны по отношению к центральной части слитка. От каждой точки берут три пробы, которые в свою очередь соответствуют верхней (В), средней (С) и нижней (Д) частям слитка.

Всего от слитка отбирают шесть проб (m). От каждой пробы берут двенадцать параллельных навесок по 0,2 г, сплавляют в глобулы (корольки), фотографируют спектры на одну фотопластинку и определяют концентрацию аттесту-

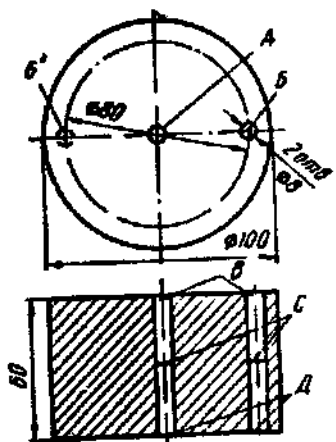


Рис. 122. Форма и размер слитка эталонного сплава

случае отсутствия таких образцов в качестве контрольных проб берут аналогичные эталоны. Для этих целей отбирают дополнительно две-три параллельные навески от двух-трех эталонов и после растворения в растворы вводят добавки аттестуемых примесей. Проводят полученные растворы через весь ход анализа. Для аттестации эталонов должно быть выдано не менее шестнадцати результатов анализа. После получения результатов анализа производят аттестацию эталонных сплавов (для случая, если анализ эталонов выполнен только в одной лаборатории).

Аттестация эталонов. Порядок статистической обработки результатов анализа сводится к следующему: высчитывают среднееарифметическое значение x_1 и x_2 параллельных определений, полученных каждым аналитиком для данного метода. Затем для каждой серии параллельных определений проверяют по методике [20], относятся ли их результаты к норме допустимых расхождений. Аналитик, чьи данные не укладываются в нормы допустимых расхождений, должен повторить анализ. Результаты повторного анализа считаются окончательными. После этого выводится среднееарифметический результат анализа по каждому методу. Полученные среднееарифметические результаты анализа спектрального x_1 и атомно-абсорбционного x_2 методов сравниваются на их совместимость. Совместимость результатов анализа проверяют по методике [20] следующим образом:

$$S_1 = \frac{\sigma_1 \bar{x}_1}{100} \text{ и } S_2 = \frac{\sigma_2 \bar{x}_2}{100}, \quad (213)$$

где σ_1 — коэффициент вариации спектрального анализа, равный 15% для концентрации аттестуемых примесей не выше 0,01%;
 σ_2 — коэффициент вариации атомно-абсорбционного анализа, равный 10% для концентраций аттестуемых примесей не выше 0,01%;
 \bar{x}_1 — средний результат спектрального анализа,
 \bar{x}_2 — средний результат атомно-абсорбционного анализа.
 Затем находят величину

$$\Sigma = 3 \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}, \quad (214)$$

где n_1 и n_2 — число параллельных определений одного и другого методов.

Если выполняется условие $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \leq \Sigma$, то считают, что \bar{x}_1 и \bar{x}_2 совместимы и эталоны подлежат аттестации, т. е. выводится среднееарифметический результат из двух методов.

Приготовление эталонов методом порошковой металлургии. В практике спектрального анализа часто пользуются синтетическими эталонами, приготовленными методом порошковой металлургии. Таким методом удается получить серебряные эталоны [163] высокого качества с точно заданным содержанием примесей Pt, Pd, Au, Fe, Sb, Cu, Bi, Te, Pb, Ni, Co. Для приготовления эталонов используют металлические порошки, измельченные до 0,07 мм. Все порошки (за исключением серебра и золота) восстанавливают в атмосфере водорода при температуре, равной половине температуры плавления данного элемента. Порошок серебра получают электролитическим способом. Полученный серебряный порошок просеивают через сито 0,07 мм и в дальнейшем используют для приготовления эталонов. Серебряный порошок и навески порошков других элементов тщательно перемешивают в смесителе из фторопласта в течение 18—24 ч, а затем прессуют под давлением 59—98 МН/м² в матрицах цилиндрической формы диаметром 8—10 мм. Полученные брикеты спекают при 350—400° С в течение 1 ч в токе сухого водорода. После такой обработки брикеты повторно прессуют под давлением 230—290 МН/м². Затем брикеты подвергают вторичному спеканию при 600—800° С. Правильность приготовления эталонов проверяют построением градуировочных графиков, а также определением в них примесей спектрохимическим методом без отделения макроэлементов.

Применение атомно-абсорбционного метода для анализа серебрянозолотых сплавов и продуктов металлургического производства. Из большого числа частных атомно-абсорбционных методик [106, с. 31, 33, 37, 122, с. 248—253, 317—326; 154, с. 2121—2131; 164], используемых для определения и анализа благородных металлов, ниже приводится описание отдельных методик, нашедших применение при анализе сплавов серебра, золота и некоторых продуктов металлургического производства.

Анализ золотосеребряных и серебрянозолотых сплавов

Анализируют сплавы с содержанием палладия, платины, родия (0,01—5%) и иридия (0,05—6%). Определение указанных примесей производят после полного отделения серебра и золота. Определение выполняют на спектрофотометре фирмы Perkin—Elmer с использованием ацетилен-воздушного пламени.

Приготовление стандартных растворов

Исходные стандартные растворы готовят концентрацией 100 мкг/мл. Стандартные растворы Pt, Pd, Rh, Ir готовят по методикам, описанным в работе [106, с. 33], с концентрацией, мкг/мл 5—40Pd, 0,5—3Rh, 2—5Pt, 10—55Ir. Стандартные растворы Pt, Rh, Ir содержат сернистый лантан (5 г/л по лантану).

Ход анализа. Навеску золотосеребряного или серебрянозолотого сплавов массой 0,5—2 г сплавляют с чистым металлургическим серебром (серебряно-золотые сплавы сплавляют не подвергают) в соотношении 1 : 5. Сплавление проводят в графитовых тигельках на «испарителе». Полученный серебрянозолотой сплав растворяют при нагревании в 25—30 мл HNO₃ (1 : 1). Раствор разбавляют водой, фильтруют через плотный фильтр, осадок промывают горячим раствором 1%-ной HNO₃. Получают осадок А и фильтрат А. Фильтр с осадком А сушат, озоляют, растворяют при нагревании в 20—25 мл смеси HNO₃ и HCl (1 : 3), разбавляют водой и фильтруют. Получают осадок Б и фильтрат Б. Фильтр с осадком Б озоляют в корундовом тигле, добавляют пятикратный избыток перекиси бария и спекают при 800—900° С в течение 1 ч. После остывания слез заливают водой, постепенно добавляют HCl и растворяют при нагревании. Раствор упаривают для удаления избытка HCl и выделения кремниевой кислоты. Остаток растворяют в кипящей воде, подкисленной HCl, отфильтровывают кремниевую кислоту, раствор нагревают, добавляют 1,2 М раствор H₂SO₄, осадок сернистой бария отстаивают и отфильтровывают (раствор В). Раствор В проверяют на полноту осаждения бария и оставляют для дальнейшего анализа. Фильтрат В осторожно

упаривают несколько раз с 3—5 мл HCl, добавляют 20—30 мл 1,5 М раствора HCl, переносят в делительную воронку и экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракцию повторяют два-три раза до прекращения окрашивания органического слоя. Водную фазу (раствор Г) оставляют для дальнейшего анализа. Фильтрат А выпаривают до получения влажных солей и несколько раз упаривают с небольшими порциями воды для удаления избытка HNO₃. Выпавший нитрат серебра растворяют в 20—40 мл 1 М раствора HNO₃, переносят в делительную воронку и экстрагируют палладий 2 мин 0,4 М раствором диоктилсульфоксида в толуоле (соотношение органической и водной фаз 1 : 5). После расслаивания органическую фазу отстаивают, добавляют равный объем этанола и определяют палладий. При больших концентрациях палладия берут аликвоту и разбавляют толуол-спиртовым раствором (1 : 1). Измерение абсорбции ведут по линии палладия 340,4 нм.

К водной фазе добавляют равный объем эквимоллярного по отношению к серебру раствора третичного додецилмеркаптана в толуоле, перемешивают 2 мин, отстаивают и разделяют. Органическую фазу не анализируют. Водную фазу (раствор Д) упаривают несколько раз с концентрированной HCl. Все три солянокислых раствора (В, Г, Д) объединяют вместе, переводят в 6 М раствор HCl, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят до метки и определяют палладий (засада в золотой короточке). Измеряют абсорбцию палладия по линии 244,7 нм.

Платину определяют из аликвотной части раствора. Берут 5—10 мл раствора, упаривают до минимального объема, переносят в мерную колбу емкостью 10—100 мл (в зависимости от концентрации платины), доводят до метки раствором сернокислого лантана (10 г/л по лантану) и определяют платину. Измеряют абсорбцию платины по линии (265,9 нм). Для определения родия и иридия берут аликвотную часть раствора 10 мл, переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл 4%-ного раствора KI, встряхивают 1—2 мин, оставляют стоять на 10 мин, добавляют трибутилфосфат и экстрагируют платину в течение 2 мин. Экстракцию повторяют. Органическую фазу не анализируют. Водную фазу упаривают до минимального объема, переносят в мерную пробирку или колбочку емкостью 10—50 мл, доводят до метки 0,3 М раствором HCl, содержащим сернокислый лантан (10 г/л по лантану), и определяют родий и иридий. Измеряют абсорбцию родия по линии (343,5 нм) и иридия по линии (264,0 нм).

Анализ продуктов сложного состава

Из продуктов сложного и переменного состава представляет интерес анализ концентратов, цементатов, отходов производства на содержание примесей Ag, Au, Pt, Pd и Rh. Выполнение определенных производят на спектрофотометре фирмы Perkin—Elmer модели 303 (или 403, 503) с использованием в качестве атомизатора пропан-бутан-воздушного пламени.

Анализ концентратов

Этот продукт характеризуется сложным и переменным составом с относительно высоким содержанием благородных металлов. Концентрация примесей изменяется в следующих интервалах, %: 0,2—5 Ag, 0,1—0,8 Au, 1—25 Pt; 3—15 Pd; 0,05—1 Rh; 0,5—40 Cu, 2—12 Te; 1—3 Pb; 0,05—1,0 Fe и т. д. Основная часть благородных металлов находится в форме солей и незначительная часть — в виде мелкодисперсного порошка.

Приготовление стандартных растворов. Исходные стандартные растворы золота, платины, палладия готовят растворением металлических порошков в смеси HNO₃ и HCl (1 : 3), серебра в HNO₃ (1 : 1) и родия по методике, описанной в работе [152, с. 250—255]. Рабочие стандартные растворы Pt, Pd, Au, Rh разбавляют 3%-ным раствором HCl, при этом стандартные растворы Pt и Rh должны содержать сернокислый лантан (5 г/л по лантану). Рабочие стандартные растворы серебра готовят разбавлением раствором аммиака (1 : 1); перед разбавлением серебро из азотнокислого раствора предварительно выделяют в виде хлорида.

Подготовка пробы к анализу. Навеску пробы массой 0,5—1,0 г растворяют в 30 мл смеси HNO₃ и HCl (1 : 3) при умеренном нагревании.

Раствор разбавляют водой до 150—200 мл и оставляют на 5—6 ч для коагуляции выпавшего осадка хлорида серебра. Осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ным раствором азотной кислоты и затем водой. Получают осадок А и фильтрат А. Осадок А растворяют в 30—40 мл горячего раствора аммиака (1 : 1) и дважды промывают горячей водой. Получают аммиачный раствор Б и осадок Б. Осадок Б сушат, озоляют в корундовом тигле, добавляют пятикратный избыток перекиси бария и спекают при 800—900° С в течение 1 ч.

Спек охлаждают, заливают водой, добавляют HCl и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до удаления избытка HCl и выделения кремнекислоты. Остаток растворяют в кипящей воде, подкисленной HCl, отфильтровывают кремнекислоту, раствор нагревают, добавляют 1,2 М раствор H₂SO₄, осадок сернокислого бария отстаивают и отфильтровывают (раствор В). Раствор В проверяют на полноту осаждения бария и объединяют с фильтратом А.

Определение серебра. Аммиачный раствор Б переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки аммиаком (1 : 1) и определяют серебро. Стандартные растворы серебра готовят концентрацией 1—5 мкг/мл. Абсорбцию серебра измеряют по линии 338,2 нм.

Определение золота, палладия. Объединенные растворы А и В переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки 3%-ным раствором HCl и определяют непосредственно из него золото и палладий. Стандартные растворы золота готовят концентрацией 0,5—7 мкг/мл, палладия 5—40 мкг/мл. Абсорбцию золота измеряют по линии 242,8, палладия 340,4 нм. Из аликвотных частей объединенного раствора определяют платину и родий.

Определение платины. Берут 5—25 мл анализируемого раствора, добавляют 5—25 мл раствора сернокислого лантана (10 г/л по лантану) и определяют платину. Стандартные растворы платины готовят концентрацией 2—5 мкг/мл. Абсорбцию платины измеряют по линии 265,9 нм.

Определение родия 5—25 мл (в зависимости от концентрации родия) анализируемого раствора упаривают до получения влажных солей, соли растворяют в 10 мл 6 н HCl и экстрагируют двумя порциями по 15 мл трибутилфосфата (ТБФ) в течение 2 мин. Органическую фазу промывают 10 мл 6 н HCl. К водной фазе добавляют 5 мл 4%-ного раствора KI, встряхивают в течение 2 мин, выдерживают 10 мин и затем дважды проводят экстракцию 25 мл ТБФ. Водную фазу упаривают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят до метки 3%-ным раствором HCl, содержащим сернокислый лантан (10 г/л по лантану), и определяют родий. Абсорбцию родия измеряют по линии 343,5 нм. Рабочие стандартные растворы готовят с содержанием родия 0,1—0,5 мкг/мл.

Анализ цементатов

Цементаты — порошкообразные материалы сложного, более или менее постоянного состава — характеризуются относительно невысоким содержанием благородных металлов. Содержание примесей благородных и неблагородных металлов изменяется в следующих интервалах концентраций, %: 0,003—0,02 Au; 0,05—0,4 Ag, 0,01—0,04% Pt, 0,005—0,04 Pd, 0,002—0,008 Rh; 55—80 Cu; 3—5 Fe; 0,4—3 Pb; 0,03—3 Zn, 0,01—0,02 Mn, 0,004—0,02 Ni; 0,04—0,2 Te и т. д. Благородные металлы находятся в основном в форме мелкодисперсных порошков и незначительная часть в виде солей.

Приготовление стандартных растворов. Исходные стандартные растворы платины, золота, палладия готовят растворением в смеси HNO₃ и HCl (1 : 3), серебра — в HNO₃ (1 : 1), родия — по методике, описанной в работе [152, с. 250—255]. Рабочие стандартные растворы палладия и платины готовят с содержанием 0,5—5 мкг/мл Pd и Pt на основе 3%-ного раствора HCl, содержащего сульфат меди (10 г/л по меди) и сульфат железа. Стандартные растворы должны содержать 5 г/л Cu и 0,3 г/л Fe. Рабочие стандартные растворы серебра готовят с содержанием 1—5 мкг/л Ag разбавлением исходного стандартного раствора 20%-ным раствором HCl. Рабочие стандартные растворы родия готовят с содержанием 0,1—0,3 мкг/мл разбавлением исходного стандарта 3%-ным раствором HCl, содержащим сернокислый лантан, сернокислую медь. Рабочие стандартные растворы должны содержать 5 г/л La и 5 г/л Cu.

Определение серебра Определение серебра ведут из отдельной навески. Навеску (1,0 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют при умеренном нагревании в 20 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3). К раствору добавляют 100 мл 20%-ного раствора HCl и кипятят в течение 1 ч, добавляя в процессе кипячения новые порции 2%-ного раствора HCl . Раствор охлаждают, фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл, осадок промывают горячим 20%-ным раствором HCl , доводят до метки этим же раствором кислоты и определяют серебро. Измеряют абсорбцию серебра по линии 338,2 нм.

Определение золота, палладия, платины Навеску массой 1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют при умеренном нагревании в 20—25 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3). Раствор упаривают до объема 5 мл и двукратно упаривают с 1—2 мл HCl (1,19 г/см³). Раствор разбавляют водой до объема 100 мл и дают отстояться в течение 5—6 ч. Раствор фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок 1%-ным раствором HCl . Осадок не анализируют. Фильтрат упаривают до объема 10 мл, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мл H_2SO_4 (1,84 г/см³) и доводят до метки 3%-ным раствором HCl . Из раствора непосредственно определяют палладий, платину, золото. Измеряют абсорбцию палладия по линии 340,4, платины — по линии 366,9 и золота — по линии 242,8 нм. Из аликвотной части анализируемого раствора определяют родий.

Определение родия Берут аликвотную часть анализируемого раствора 2—10 мл, разбавляют 3%-ным раствором HCl , содержащим сернистый газ и сернистую медь, с таким расчетом, чтобы в анализируемом растворе содержание родия не превышало 0,3 мкг/мл, лантана 5 г/л и меди 5 г/л. Абсорбцию родия измеряют по линии 343,5 нм.

Анализ отходов производства

К отходам производства относятся шлаки, графитистые материалы, пыли и т. д. Эти материалы имеют сложный и переменный состав и очень трудно поддаются химическому вскрытию. Содержание платиновых металлов составляет $5 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$ %, золота 0,015—0,3%, серебра 0,1—1,0%. Для отделения сопутствующих примесей и концентрирования благородных металлов прибегают к восстановительной пробирной плавке с использованием в качестве коллектора различных металлов [106, с. 45, 46, 50, 151, 152, с. 250—255, 153, 154]. Обычно в качестве коллектора используют свинец. Свинцовый сплав подвергают купелированию, и полученный серебряный корольек в зависимости от концентрации благородных металлов анализируют химическим, спектральным или атомно-абсорбционным методом. Для определения платины, палладия, золота, родия, серебра в серебряном корольке атомно-абсорбционным методом можно рекомендовать схему анализа аффинированного серебра, описанную ранее.

Серебро определяют из толуол-спиртового раствора (1 : 1) после экстракции его раствором третичного додецилмеркаптана в толуоле.

Определение серебра и золота При относительно высоких концентрациях золота и серебра в отходах металлургического производства определять их можно атомно-абсорбционным методом после обычно кислотного вскрытия. Навеску пробы массой 2,0 г помещают в коническую колбу и растворяют при нагревании в 40—50 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3). После кипячения пробу обрабатывают свежей порцией смеси азотной и соляной кислот (1 : 3), раствор охлаждают и осторожно декантируют в мерную колбу емкостью 250 мл. Обработку нерастворимого остатка смесью кислот и декантицию повторяют дважды. После этого нерастворимый остаток обрабатывают HCl (1,18 г/см³) и раствор декантируют через фильтр. Осадок вторично обрабатывают HCl (1,18 г/см³) и фильтруют. Осадок промывают 3 и раствором HCl и отбрасывают. Фильтрат в мерной колбе доводят до метки 3 и раствором HCl . Определение серебра и золота ведут из аликвотных частей раствора.

Определение серебра Анализируемый раствор тщательно перемешивают, отбирают аликвоту 5 мл, переносят в мерную колбу емкостью 50—250 мл и доводят до метки 3 и раствором HCl . Часть полученного

раствора фильтруют через плотный сухой фильтр и в фильтрате определяют серебро.

Определение золота Берут аликвоту 25 мл, переносят в стаканчик, осторожно упаривают до минимального объема, раствор разбавляют 0,3 и раствором HCl , переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доводят до метки 0,3 и раствором HCl .

Часть полученного раствора фильтруют и в фильтрате определяют золото.

Определение примесей в чистом серебре и золоте атомно-абсорбционным методом

Анализ серебра Определение примесей производят после полного отделения макроосновы. Серебро отделяют или осаждением из азотнокислых растворов соляной кислотой в виде хлорида, или экстракцией его из 1 и раствора HNO_3 раствором технической фракции меркаптанов в толуоле, или трет-додецилмеркаптаном в толуоле [154, с. 2137]. Определение выполняют на спектрофотометре фирмы Perkin—Elmer 303 или 403 с использованием пропан-бутан-воздушного пламени.

Приготовление стандартных растворов Стандартные растворы определяемых примесей концентрацией 100 мкг/мл готовят растворением чистых металлов (за исключением платины, золота, палладия, родия) в HNO_3 , а стандартные растворы платины, палладия, золота — растворением металлов в смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) и родия по методике, описанной в работе [152]. Рабочие стандартные растворы готовят концентрацией 0,2—5 мкг/мл разбавлением исходных стандартных растворов. Рабочие стандартные растворы элементов, определяемых в органической фазе готовят экстракцией из стандартных водных растворов с соответствующим разбавлением этиловым спиртом.

Определение золота Навеску серебра (1—10 г) растворяют при нагревании в 15—80 мл HNO_3 (1 : 1) раствор разбавляют водой и фильтруют через плотный фильтр с бумажным адсорбентом. Фильтр с золотом переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и озоляют. Золото растворяют в 3 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) упаривают до получения влажных солей, добавляют 3—5 мл 0,5 н. раствора HCl переносят в мерную пробирку емкостью 10 мл, доводят до метки 0,5 и раствором HCl и определяют золото.

Определение палладия Фильтрат после отделения золота упаривают до получения влажных солей и несколько раз упаривают с небольшими порциями воды для удаления избытка HNO_3 . Выпавший нитрат серебра растворяют в 10—60 мл 1 н. раствором HNO_3 (1,0—1,6 М раствор по серебру), переносят в делительную воронку и экстрагируют палладий 2 мин 0,3 М раствором диктилсульфоксида в толуоле (соотношение органической и водной фаз 1 : 5). После расслаивания органическую фазу отделяют, разбавляют этанолом (1 : 1) и определяют палладий.

Определение Te, Se, Zn, In, Bi, Cu К водной фазе (после экстракции палладия) добавляют равный объем эквивалентного по отношению к серебру раствора трет-додецилмеркаптана в толуоле и перемешивают в течение 2 мин. Органическую фазу не анализируют. Водный раствор, содержащий микропримеси, переносят в стаканчик, упаривают до получения влажных солей, растворяют в 10 мл 0,3 н. раствора HNO_3 , переносят в делительную воронку и экстрагируют 5 мл 0,3 М раствора дибутилтиофосфорной кислоты в четыреххлористом углеводе в течение 6 мин. После расслоения органическую фазу отделяют, разбавляют этанолом в соотношении 1 : 2 и определяют Te, Se, Zn, In, Bi, Cu.

Определение Pt, Rh От водной фазы берут аликвотную часть 2 мл, добавляют 2 мл сульфата кадмия (6 г/л по кадмию) и определяют родий и платину. В остальной части водной фазы определяют Pb, Fe, Co, Ni, Cr, Mn.

Анализ золота

Определяют примеси Ag, Cu, Fe, Pt, Pd, Rh, Sb, Zn, Bi, Pb, Se, Ni, Co, Mn, Mg, Cr, In. При определении низких концентраций (<0,005%) примесей методика предусматривает неполное отделение макроосновы, а при определении более высоких концентраций макрооснову не отделяют, так как золото (при кон-

центрации его в анализируемом растворе до 2%) не влияет на величину абсорбции резонансных линий определяемых элементов. Отделение золота можно проводить различными органическими экстрагентами [161, 162]. В предложенной методике [165] для отделения золота использовали диэтиловый эфир, так как он позволяет из 5%-ного раствора HCl за одну ступень - экстракции отделить 90-99% золота, тогда как другие экстрагенты требуют многоступенчатой экстракции. Определенные выходяют на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer модели 303 с использованием пропанбутановоздушного пламени.

Приготовление стандартных растворов Исходные стандартные растворы готовят концентрацией 100 мкг/мл. Стандартные растворы всех примесей (за исключением серебра и родия) готовят в растворенном чистых металлов в смеси HNO₃ и HCl (1 : 3), серебра - в HNO₃, а родия - по методике, описанной в работе [152]. Рабочие стандартные растворы готовят концентрацией 0,2-5 мкг/мл разбавлением исходных растворов 3%-ным раствором HCl, а стандартные растворы серебра - 5%-ным раствором HCl. Рабочие стандартные растворы Sb, Se, Pt, Rh должны содержать макрооснову (золото), а также примеси в тех же концентрациях, что и анализируемый раствор.

Ход анализа. Навеску золота массой 1-10 г растворяют при нагревании в 25-30 мл смеси HNO₃ и HCl (1 : 3). К раствору добавляют хлорную воду и упаривают с HCl до получения влажных солей. Упаривание с HCl повторяют до полного удаления HNO₃. Влажные соли растворяют с 30-50 мл 5%-ного раствора HCl, переносят в делительную воронку и проводят экстракцию в течение 5 мин диэтиловым эфиром, насыщенным HCl. К водной фазе добавляют хлорную воду и упаривают до получения влажных солей. Соли растворяют в 5-10 мл 3%-ного раствора HCl, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят до метки 3%-ным раствором HCl и определяют примеси (за исключением платины и родия) непосредственно из полученного раствора. Определение платины и родия проводят из аликвотной части. Отбирают 2 мл анализируемого раствора, добавляют 2 мл сернокислого лантана (10 г/л по лантану) и определяют платину и родий.

В табл. 70 приведены аналитические линии и данные о чувствительности определения примесей в золоте и серебре.

Анализ чистого серебра и серебряных сплавов на квантометре ARL-31000. Интенсификация технологических процессов настоятельно требует более широкого применения таких методов контроля сырья и готовой продукции, которые обла-

Таблица 70. Аналитические линии и чувствительность определения примесей в золоте и серебре*

Элемент	Аналитическая линия, нм	Чувствительность определения, %	Элемент	Аналитическая линия, нм	Чувствительность определения, %
Ag	338,0	1 · 10 ⁻⁴	Pb	283,3	5 · 10 ⁻⁴
Pd	244,7	1 · 10 ⁻³	Se	196,1	5 · 10 ⁻⁴
Pt	265,9	5 · 10 ⁻⁴	Ni	232,0	1 · 10 ⁻⁴
Te	214,3	5 · 10 ⁻⁴	Co	240,7	1 · 10 ⁻⁴
Cu	324,7	2 · 10 ⁻⁷	Mn	279,5	5 · 10 ⁻⁷
Fe	248,3	5 · 10 ⁻⁴	Mg	285,2	5 · 10 ⁻⁷
Rh	343,5	5 · 10 ⁻⁴	Cr	357,8	5 · 10 ⁻⁴
Sb	217,6	5 · 10 ⁻⁴	In	304,0	1 · 10 ⁻⁴
Zn	213,8	5 · 10 ⁻⁴	Au	242,8	1 · 10 ⁻⁴
Bi	223,1	5 · 10 ⁻⁴			

* Чувствительность определения относится к навеске 10 г и объему анализируемого раствора 10 мл

Таблица 71. Аналитическая программа для анализа аффинированного серебра

Элемент	Линия, нм	Напряжение на ФЭУ, В	Тип ФЭУ	Ширина выходных (вторичных) щелей, мм	Определяемый интервал концентраций, %
Ag*	230,9	510	C ₀₀	75,0	—
Pd	340,4	930	A ₀₀	50,0	0,0005—0,01
Pt	265,9	900	AA ₀₀	75,0	0,001—0,01
Au	267,5	900	B ₀₀	50,0	0,0004—0,02
Te	238,5	910	A ₀₀	50,0	0,002—0,02
Cu	327,4	670	AA ₀₀	50,0	0,001—0,02
Sb	206,8	800	AA ₀₀	37,5	0,0005—0,01
Pb	283,3	730	A ₀₀	75	0,0005—0,01
Bi	298,9	850	AA ₀₀	37,5	0,001—0,01
Zn	334,5	800	AA ₀₀	50,0	0,002—0,02
Fe	273,9	800	AA ₀₀	50,0	0,0005—0,01

* Внутренний стандарт

дали бы достаточной экспрессностью и точностью. Одним из таких методов является спектральный анализ, выполняемый на приборах с фотоэлектрической регистрацией спектра. Применение квантометра ARL-31000 для анализа чистого серебра и его сплавов позволяет автоматизировать аналитический процесс, резко поднять производительность труда, а главное, повысить точность определения платины, палладия, родия в сплавах серебра, что особенно важно при их учете. Квантометр ARL-31000 состоит из трех отдельных блоков спектрометра в вакуумном или воздушном исполнении, генератора (многоисточника) 6900 и консоли 19000 (блок измерения) с пультом управления, вынесенным на стол. Выдача информации производится в виде цифровой или цифроречатающей записи. Измерительный блок имеет 32-40 интеграторов, 80 каналов, позволяет одновременно определять по одной аналитической программе от 27 до 35 элементов и рассчитан на составление 10 постоянных аналитических программ. Генератор 6900 отличается высокой стабильностью в работе и дает возможность получать следующие режимы возбуждения дуги постоянного и переменного тока, униполярную дугу (искродуговой режим) и высоковольтную искру.

Для калибровки квантометра необходимо использовать стандартные образцы высокого класса. Особое внимание должно быть обращено на однородность распределения эталонируемых примесей. Ниже дано описание методики [106, с. 38; 165, 166] анализа серебра и его сплавов на квантометре ARL-31000.

Анализ чистого серебра. От каждой пробы берут по две параллельные навески массой 0,2 г и сплавляют в королек на испарителе. Полученный серебряный королек помещают в миллиметровое углубление конусообразной формы нижнего графитового электрода (катод) диаметром 6 мм, устанавливают промежуток 3 мм между королем и верхним графитовым противоэлектродом, заточенным на полусферу, и включают дугу переменного тока с электрическими параметрами: сила тока 4,5 А, напряжение 380 В, емкостью 10 мкФ, сопротивление 33 Ом, индуктивность 360 мГн. Время обжига 10 с, время интегрирования 20 с. В табл. 71 представлена аналитическая программа для анализа аффинированного серебра на квантометре ARL-31000.

Анализ сплавов серебра с содержанием основы 99,0-99,5%. На анализ пробы поступают в виде металлических стержней диаметром 6 мм и длиной 45-50 мм. Торцы стержней обрабатывают на токарном станке на плоскую поверхность и полируют. Пробу вставляют в нижний держатель электродов (катод), противоэлектродом служит графитовый стержень (диаметром 6 мм), заточенный под углом в 20° на усеченный конус с площадкой 2 мм.

Т а б л и ц а 72. Аналитическая программа для анализа сплавов серебра с содержанием основы 99—99,5%

Элемент	Длина, мм	Напряжение на ФЭУ, В	Тип ФЭУ	Ширина выходных (вторичных) щелей, мм	Определяемый интервал концентрации, %
Ag*	230,9	510	C ₉₀	75,0	—
Pd	311,4	900	B ₉₀	50,0	0,04—0,5
Pt	265,9	850	AA ₉₀	50,0	0,01—0,15
Rh	343,4	730	AA ₉₀	50,0	0,005—0,1
Au	267,5	810	B ₉₀	50,0	0,005—0,1
Te	238,5	860	A ₉₀	50,0	0,05—1,0
Cu	327,3	510	AA ₉₀	50,0	0,01—0,1
Sb	206,8	810	AA ₉₀	37,5	0,005—0,05
Bi	298,9	800	AA ₉₀	37,5	0,005—0,05
Pb	283,3	850	B ₉₀	50,0	0,005—0,05
Zn	334,5	920	AA ₉₀	50,0	0,01—0,05
Fe	273,9	810	AA ₉₀	50,0	0,005—0,05
Ni	227,0	890	A ₉₀	50,0	0,005—0,05

* Внутренний стандарт

Межэлектродный промежуток равен 3 мм. Генератор работает в режиме дуги переменного тока с электрическими параметрами: сила тока 4,5 А, напряжение 300 В, емкость 10 мкФ, сопротивление 33 Ом, индуктивность 360 мГн. Время обжига 10 с, время интегрирования 25 с. Аналитическая программа представлена в табл. 72.

Анализ серебряных сплавов с содержанием основы 97—99%. Для анализа используют пробы в виде металлических стержней диаметром 6 мм и длиной 45—50 мм, торцы которых имеют плоскую поверхность. Обработанные стержни не должны иметь раковин, изломов, трещин, приливов, заусенцев и т. д. Пробу вставляют в нижний держатель электрода (катод), противоэлектродом служит графитовый стержень (диаметром 6 мм).

Т а б л и ц а 73. Аналитическая программа для анализа сплавов серебра с содержанием основы 97—99%

Элемент	Длина, мм	Напряжение на ФЭУ, В	Тип ФЭУ	Ширина выходных (вторичных) щелей, мм	Определяемый интервал концентрации, %
Ag*	230,9	510	C ₉₀	75,0	—
Cu	200,0	970	C ₉₀	37,5	0,2—1,5
Au	267,5	890	B ₉₀	50,0	0,2—0,6
Au	267,5	930	B ₉₀	50,0	0,005—0,03
Pb	283,3	910	AA ₉₀	50,0	0,003—0,06
Te	238,5	940	A ₉₀	50,0	0,003—0,06
Bi	293,9	970	AA ₉₀	37,5	0,002—0,02
Sb	206,8	970	AA ₉₀	37,5	0,003—0,03

* Внутренний стандарт

заточенный на полусферу, межэлектродный промежуток равен 3 мм. Генератор включают в искродуговое режиме (униполярная дуга) с электрическими параметрами: сила тока 1 А, напряжение 750 В, сопротивление 33 Ом, емкость 10 мкФ, индуктивность 50 мГн. Время обжига 20 с, время интегрирования 36 с. Аналитическая программа приведена в табл. 73. На основании результатов определения суммы примесей устанавливают (по разности) содержание серебра.

Практические советы о повышении точности спектрального анализа металлов и сплавов

Спектральный анализ, как и другие методы анализа, имеет определенную величину ошибки, которая складывается из случайных и систематических ошибок [167]. Случайные ошибки обусловлены изменениями условий разряда, неоднородностью пробы и эмульсии фотопластинок, нестандартными условиями ее обработки (время, температура, концентрация реагентов проявителя), ошибками фотометрирования и т. д. Систематические ошибки возникают из-за несоответствия состава эталонов и анализируемых проб, неправильности установления химического состава эталонов. Поэтому практические советы о повышении точности спектрального анализа направлены на уменьшение влияния перечисленных факторов. Ошибки, связанные с изменением условий разряда, можно уменьшить, если применять стабилизацию напряжением, использовать более стабильные источники возбуждения (ГЭУ-4, УГЭ 4), вести контроль параметров электрических схем генератора с помощью осциллографической развертки разряда дуги или искры, применять эталоны и пробы строго стандартной формы и размеров, использовать принудительное охлаждение электродов, позволяющее уменьшить их разогрев.

Ошибки спектрального метода, обусловленные неоднородностью эмульсии фотопластинок и нестандартными условиями ее обработки, можно уменьшить, если применять многократное фотографирование спектров пробы и эталона на различных участках фотопластинок. При анализе метод трех эталонов и обработку фотопластинок проводить в специальных камерах (термостабах) с автоматическим регулированием температуры растворов проявителя, закрепителя и времени проявления. Для уменьшения ошибки спектрального метода, связанной с неоднородностью анализируемой пробы, можно рекомендовать механическое перемешивание сплава перед отбором пробы, отбор производственных образцов от каждого разливаемого тигля в виде огненножидкой пробы, которая достаточно надежно характеризует собой среднюю пробу сплава; быстрое охлаждение таких проб разливкой металла в массивные заложники. Ошибки анализа, связанные с определением химического состава, можно минимально уменьшить при соблюдении следующих условий:

- эталон следует анализировать химическими методами, точность которых должна быть выше точности спектрального метода,
- анализ должен выполняться в разных лабораториях и двумя методами,
- результаты аттестационного анализа эталонов должны быть подвергнуты тщательной статистической обработке с учетом всех требований и правил метрологии [15].

Во избежание появления систематических ошибок за счет несоответствия состава эталонов и анализируемых образцов необходимо знать содержание основы в пробе с целью правильного выбора стандартных образцов. Сплавы переменного состава должны разбавляться чистой основой с таким расчетом, чтобы вновь полученный сплав по своему составу соответствовал бы одному из комплектов эталонов. Для контроля правильности результатов спектрального анализа в лаборатории необходимо систематически проводить ревизию спектральных методов. Ревизию проводят на выборочной партии производственных образцов. Анализ этой партии выполняют спектральными и другими методами, которые использовались при аттестационном анализе эталонов. Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики с целью установления величины систематической ошибки.

4. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия

Основные операции атомно-абсорбционного анализа

Применительно к практике определения благородных металлов в различного рода твердых материалах и технологических продуктах атомно-абсорбционный анализ складывается из следующих основных операций:

- 1) выбор представительной навески вещества для анализа;
- 2) химическое разложение пробы;
- 3) концентрирование анализируемого элемента (в случае его низкого содержания в анализируемом образце);
- 4) измерение концентраций (содержания) определяемых элементов инструментальными методами.

Минимально необходимая масса лабораторной пробы, поступающей на анализ, зависит от содержания в ней благородных металлов и равномерности распределения их в анализируемой пробе. Для атомно-абсорбционного анализа минерального сырья с предварительным химическим разложением проб в практике геологической службы США принята стандартная масса навески, равная 10 г. В случаях, когда такая навеска не обеспечивает надежной представительности пробы, рекомендуется проводить предварительно электромагнитной сепарации, гравиметрического разделения с применением электромагнитной сепарации, тяжелых жидкостей и других приемов.

Работы по определению оптимальной величины навесок, обеспечивающих достаточную представительность проб для последующего анализа благородных металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии, проводились в последние годы в различных научно-исследовательских организациях Советского Союза.

Так, Иргиредмет [98] на основе тщательно выполненного дисперсионного анализа большого количества атомно-абсорбционных определений золота в пробах со средним и равномерным его распределением установил, что при параллельных анализах одних и тех же проб из навесок 5—10 г атомно-абсорбционным методом общая ошибка анализа по сравнению с пробирным методом получалась вдвое меньше. При анализе образцов руд с более неравномерным и более крупным золотом ошибка атомно-абсорбционного метода из навесок массой 5—10 г не превышала погрешности пробирного определения (не более 8%).

ЦНИГРИ [168, 169] принял для руд с рядовым содержанием золота, навески для атомно-абсорбционного анализа равными 20 г, а для бедных руд и хвостов золотоплавильных фабрик — до 50 г. Для определения серебра в рудах величина навесок рекомендована в пределах 1—5 г.

ВНИКИЦМА, проведя работу с одной из золотосодержащих руд с тонким и равномерным распределением золота и исходя из величины допустимой погрешности не представительности пробы в пределах не более 10%, принял величину минимально необходимой навески для атомно-абсорбционного анализа равной 1 г.

Институтом неорганической химии СО АН СССР установлено, что при анализе рудных проб экстракционно-абсорбционным методом необходимо брать навески в пределах 10—25 г, хвостов цианирования и флотации 5—10 г и для концентратов 1—2 г [170]. Отмечено, что при анализе проб с кларковым содержанием золота [171] использование навесок в пределах 0,1—0,5 г недопустимо, поскольку коэффициент вариации в этих случаях нередко превышает 100—200%. При использовании навесок массой 5 г коэффициент вариации уменьшается до 5—20%. Достижимую при этом точность определения золота (в следовательно, и представительность пробы) можно считать для поставленных целей вполне удовлетворительной.

Химические методы подготовки проб

Наиболее эффективным растворителем для золота в аналитической практике считается царская водка. Как показано в работе [172], для разложения рудной навески массой 10 г достаточно 30 мл царской водки при нагревании в течение 1 ч.

Gordon H. Vansicle, Hubert W. Lukin — «Geological Survey Circular», Washington, 1958, № 561, p. 1—4

На практике величину требуемой навески для атомно-абсорбционного анализа в каждом конкретном случае следует устанавливать экспериментальным путем в сравнении с данными пробирного и других фазных химических методов анализа

В этих условиях вскрытие проб, содержащих кварц, известняк и сульфиды, происходит на 97—99%. Для достижения большей полноты извлечения золота осадок рекомендуется промывать на фильтре 250 мл горячей HCl. По данным других работ, однократная обработка навески массой 20 г царской водкой в течение 1 ч не обеспечивает достаточной полноты растворения золота и требуется повторная обработка осадка царской водкой после первичного отделения раствора.

В случае, когда благородные металлы находятся в тонкой ассоциации с кварцем, химическое разложение проб производят смесью плавиковой кислоты и царской водки [170]. Для разложения больших рудных навесок (100 г) предложено использовать растворы брома и бромисто-водородной кислоты с этиловым эфиром с последующей экстракцией золота метилдиэтилкетонам.

При химическом разложении мономинеральных фракций, полученных при выделении из материала пробы с помощью жидкостей с высокой плотностью, рекомендуется оливин, серпантин, слюду и пироксен разлагать в никелевых чашках бифторидом аммония при нагревании до 350—450°С. Магнетит следует разлагать сплавлением с гидросульфитом калия в фарфоровом тигле, хромшпиннеллы — смесью серной и хлорной кислот при нагревании в дистилляционном аппарате для отгонки рутения и осмия с пропусканием струи воздуха через всю систему.

Химическую обработку горных пород с большим содержанием кремнезема осуществляют растворением в тефлоновой посуде смесью HF и HNO₃ (1:1) при нагревании.

При анализе проб, содержащих платиновые металлы и золото, их подвергают спеканию с перекисью бария при 800—900°С в течение 30—40 мин. Спек растворяют в HCl (1:1), полученный раствор упаривают до получения влажных солей, остаток растворяют дистиллированной водой и вновь нагревают. Подготовленная таким образом проба поступает на определение благородных металлов.

Для руд и концентратов, содержащих значительное количество серы, для успешного вскрытия золота при растворении в царской водке рекомендуется проводить предварительный обжиг проб при 400—600°С в течение 1—2 ч.

Неполнота разложения кислотами сырой пробы, содержащей сульфидную серу, по мнению ряда исследователей, вызывается одновременно двумя процессами сорбции золота на поверхности осадка, имеющим место при действии образующейся при этом элементарной серы в качестве восстановителя.

Для кварцево-карбонатных руд, не содержащих сульфидов, пробы рекомендуется подвергать кальцинирующему обжигу для удаления углекислоты, вызывающей бурную реакцию в процессе разложения пробы в царской водке (возможны механические потери золота).

Для хвостов флотации и хвостов цианирования окисленных руд предварительного обжига не требуется.

Методика химического разложения пробы с целью определения золота атомно-абсорбционным методом, по рекомендации ЦНИГРИ, сводится к следующему.

Обожженную навеску пробы руды исходной массой 20 г помещают в фарфоровую чашку, в которую добавляют при перемешивании 40 мл свежеприготовленного раствора царской водки. Чашку покрывают стеклом и ставят на водяную баню на 40—50 мин, после чего стекло снимают и содержимое выпаривают до баню на 40—50 мин, после чего стекло снимают и содержимое выпаривают до получения влажных солей. К остатку приливают 35—40 мл 1 н. раствора HCl; содержимое тщательно перемешивают, отделяя осадок со дна и стенок чашки и фильтруют через воронку Бюхнера. Чашку и осадок на фильтре промывают 1 н. раствором HCl, фильтрат этим же раствором доводят до объема 200 мл. После перемешивания раствора от него отбирают пробу объемом 100 мл и переводят в колбу с притертой пробкой. К раствору добавляют 10 мл изоамилового спирта энергично взбалтывают в течение 2 мин, собирая органический слой в узкой части колбы. После расслоения фаз верхний (органический) слой отсасывают с помощью медцинского шприца и распыляют в воздушно-пропановое пламя.

Для определения серебра подготовку пробы ведут следующим образом. Навеску массой 1 г крупностью —0,07 мм помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и заливают 20 мл свежеприготовленного раствора царской водки. Колбу закрывают воронкой и оставляют на ночь

Дальнейшее растворение пробы ведут на агитаторе при 80°С в течение 1—2 ч. При отсутствии механического перемешивателя растворение производят на умеренно нагретой плите при периодическом встряхивании пробы. Через час после начала нагрева пробу охлаждают и раствор фильтруют в мерные колбы емкостью 100—250 мл в зависимости от исходного содержания серебра. Колбу и осадок на фильтре промывают 2 н. раствором HCl и этим же раствором доливают объем до метки.

Для определения серебра ЦНИГРИ [169] рекомендует следующие величины исходных навесок (в зависимости от ожидаемого содержания серебра).

Ожидаемое содержание серебра, г/т	1—15	15—80	80—400	400—2000
Масса рекомендуемой навески, г	5,0	2,0	1,0	0,5
Объем раствора, мл	100	100	100	250

Методы предварительного концентрирования золота и серебра

При определении малых концентраций благородных металлов в рудах, горных породах, сплавах, растворах и других технологических продуктах в аналитической практике получают все большее распространение различные способы предварительного концентрирования металлов с целью повышения точности и чувствительности последующих определений.

Применительно к золоту химические методы отделения и концентрирования можно условно разделить на две группы — без носителя и с носителем.

К первой группе относятся методы, основанные на восстановлении золота до элементарного состояния или до получения соединений соответствующего состава, не содержащих избытка осадителя (FeSO₄, SO₂, щавелевая кислота, гидразин, аскорбиновая кислота, фосфорноватистая кислота, гидрохинон, Na₂S и др.).

Вторая группа предусматривает отделение и концентрирование золота с помощью носителей, к числу которых относятся активированный уголь разных марок, спирты, кетоны, различного рода эфиры, аммиак, серусодержащие соединения (сульфиды, сульфоны, сульфоксиды), дитизон, диантипирилпропилметан и ряд других органических реагентов.

Так, например, при определении микроколичества золота в различных по составу самородниковых сплавах рекомендовано применение роданина С или метилпараazoоксигинолина [166, с. 83]. В качестве органического растворителя в первом случае используют толуол, во втором — дихлорат. Экстракцию осуществляют из растворов, содержащих 0,5—4 н. раствор HCl. Чувствительность метода составляет 5·10⁻⁴ % при навеске 1 г.

Авторы предложенного метода рекомендуют применять его вместо пробирного при анализе ряда сложных сплавов и растворов. В работе [166, с. 120] для определения серебра в рудах предложен эффективный способ предварительной концентрирования серебра соосаждением его в виде п-диметиламинобензилдиенроданината с индифферентными органическими соосаждителями: 2,4-дигидроксииндином, стивальдом, фелантроном и др. В интервале pH = 0,6+4,7 серебро соосаждается на 94—99% даже при разбавлении до 0,01 мкг/л. Присутствие Cu, Ni, Zn, Cd, Al, Si, Mg, Ca и других породообразующих элементов до концентраций, выраженных в миллиграммах на литр и более, не влияет на конечный результат концентрирования малых количеств серебра.

Избирательность концентрирования улучшается при введении винной кислоты или комплексона III (ЭДТА). В полученном концентрате серебро определяют любым подходящим методом. Сочетание концентрирования и конечного нейтронно-активационного определения серебра по радионуклиду ¹¹⁰Ag позволило повысить чувствительность определения серебра в рудах до 0,005 г/т.

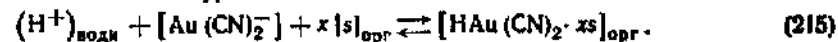
В работе [173] установлено, что из сложных солянокислых растворов, содержащих, кроме золота, платиновые металлы, Cu, Ni, Pb и Se, золото хорошо экстрагируется трибутилфосфатом в хлороформе. В экстракт частично переходят Fe, Sb, Te и Se. Реэкстракция золота из органической фазы осуществляется водой. При соотношении V_{орг} : V_{вод} = 1 : 1 коэффициент распределения равен 0,036, а извлечение золота за одну ступень реэкстракции составляет 96,5%. Выделенный экстракт переводят в хлоридную форму, из которого золото опреде-

ляют методом потенциометрического титрования солью Мора. Точность и воспроизводимость результатов по золоту не уступают пробирно-химическому методу анализа.

Для повышения чувствительности атомно-абсорбционного определения золота широко пользуются различными экстрагентами (метилэтилкетон, сульфоксиды, этиловый эфир, циклогексанон и др.).

Одним из дешевых и эффективных экстрагентов является изоамиловый спирт [(C₂H₅)₂CH·C₂H₅·OH], применяемый в соотношении V_{орг} : V_{вод} = 1 : 10, что позволяет повысить чувствительность определения золота на один порядок (0,1 г/т).

Химизм экстракции водных растворов золотоводородной цианистой кислоты спиртами или кетонами, по О. Е. Звягинцеву [174—176], сводится к образованию сольватов согласно уравнению



В растворах, содержащих золотохлористоводородную кислоту, при экстрагировании изоамиловым спиртом достигается весьма высокое значение коэффициента распределения золота (D) между органической и водной фазой¹.

Следует заметить, что при значительном содержании трехвалентного железа в растворе оно частично экстрагируется этим реагентом, что приводит впоследствии к нарушению резонансного поглощения атомов золота (при фотометрировании) и вызывает необходимость предварительной реэкстракции железа. Последнюю осуществляют водной промывкой экстракта (50 мл экстракта + 15 мл соды). После минутного встряхивания железо переводится в водную фазу. Органический слой после удаления железа расплывается в пламя горелки.

Отмечено, что на результаты определения золота примеси меди, никеля и кобальта не влияют.

Для повышения чувствительности определения серебра из солянокислых растворов, полученных при разложении малосульфидных, кварцевых, карбонатных, алюмосиликатных и других окисленных руд, при экстракции серебра поступают следующим образом. Подготовленный соответствующим образом фильтрат доводят до объема 95 мл (в колбе с притертой пробкой) 1 н. HCl, после чего к нему добавляют 3 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора KI и 10 мл изоамилового спирта. Раствор встряхивают в течение 2 мин, затем переводят в мерную колбу на 100 мл и отсасывают органический слой.

Степень концентрации золота при использовании изоамилового спирта по отношению к исходному содержанию составляет 10 : 1.

Измерение концентраций золота и серебра

Измерение оптического поглощения золота выполняют на атомно-абсорбционных спектрофотометрах «Спектр-1», «Perkin—Elmer» или других типов в воздушно-пропановом пламени при следующих условиях: сила тока лампы с полым катодом 12—14 мА, ширина щели спектрофотометра 0,2—0,4 мм, аналитическая линия золота 242,8 нм, рабочая зона пламени 3—3,5 см над основанием горелки при общей высоте пламени 4—4,5 см.

Градуировочный график строят по эталонам экстракта в координатах оптическое поглощение (lg a · $\frac{1}{l}$) — C, мкг/мл.

Расчет содержания золота в пробе X, мкг/мл, производят по формуле

$$X = \frac{C_1 \cdot V_{\text{орг}}}{H} \quad (216)$$

¹ Под коэффициентом распределения (D) понимается отношение суммарной аналитической концентрации элемента в органической фазе и суммарной аналитической концентрации его в водной фазе. В экстракционных процессах важное значение также имеет процент экстракции (степень извлечения вещества, экстрагируемого при данных условиях, от общего его количества): С коэффициентом распределения процент экстракции связан соотношением $R = \frac{100 D}{D + \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{о}}}}$, где V_в и V_о — равновесные объемы водной и органической фаз.

где C_1 — концентрация золота в экстракте, мкг/мл,
 $V_{\text{орг}}$ — объем добавленного изоамилового спирта, мл,
 H — навеска, г.

Если полученный экстракт имеет зеленоватый оттенок, что указывает на повышенное содержание железа, его рекстрагируют водой. Аналогичную процедуру рекстракции выполняют с эталонами-экстрактами и строят затем градуировочный график.

Спектрофотометрирование серебра на приборе «Спектр-1» осуществляют в следующих условиях: сила тока лампы с серебряным долом катодом 10—12 мА, щель спектрофотометра 0,01—0,02 мм, аналитическая линия серебра 327,1 нм.

Рабочие эталоны по золоту готовят следующим образом. Раствор А 100 мг чистого золота (99,99) растворяют при умеренном нагревании в 20 мл царской водки. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят до метки соляной кислотой (1 : 1), тщательно перемешивают и хранят в темном месте. 1 мл указанного раствора содержит 200 мкг/мл золота.

Раствор Б 5 мл раствора золота помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки 1 н раствором HCl. Раствор хранят не более двух недель в темном месте. 1 мл указанного раствора содержит 10 мкг/мл золота.

Для приготовления эталонов-экстрактов из стандартного раствора Б отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл 1,25 и 10 мл и доливают до метки 1 н раствором HCl с добавлением 5%-ной царской водки. Полученные растворы с содержанием 0,1, 0,2, 0,5 и 1 мкг/мл золота переводят в колбы с притертыми пробками, к ним приливают 10 мл изоамилового спирта и встряхивают в течение 2 мин. Затем растворы вновь переводят в те же мерные колбы емкостью 100 мл. После расслоения фаз (2—3 мин) осветленный слой отсасывают. Полученные экстракты служат эталонами с условным содержанием 1, 2, 5 и 10 мкг/мл золота.

Для определения серебра эталоны готовят следующим образом. Раствор А 100 мг чистого серебра (99,99) растворяют при слабом нагревании в 10 мл HNO₃ (1 : 1). Приливают 20—25 мл дистиллированной воды и 100—120 мл концентрированной HCl до полного растворения хлорида серебра. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают до метки 3 н раствором HCl. 1 мл раствора соответствует 200 мкг серебра.

Раствор Б 2 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 150 мл и заливают 20 мл свежеприготовленной царской водки. Колбу закрывают воронкой и навеску умеренно нагревают на плите при периодическом встряхивании. Через час воронку снимают с плиты, добавляют 5 мл свежеприготовленной царской водки, перемешивают и упаривают до получения влажных солей. Затем приливают 10 мл HCl (1 : 1) и кипятят 10 мин. Раствор охлаждают и фильтруют, промывая колбу и осадок на фильтре 1 н раствором HCl. Фильтрат переводят в колбу с притертой пробкой, доводят объем до 95 мл 1 н раствором HCl, затем прибавляют 3 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора иодида калия и 10 мл изоамилового спирта и встряхивают в течение 2 мин. Затем раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл для отделения органической фазы. Последнюю, как обычно, снимают и направляют в пламя горелки.

Рабочие эталоны-экстракты готовят следующим образом. Из стандартного раствора отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл 0,5; 2,5 и 10 мл раствора и доливают до метки 1 н раствором HCl. Полученные растворы с содержанием серебра 0,02; 0,08; 0,2 и 0,4 мкг/мл переводят в колбы с притертыми пробками, приливают 2 мл 10%-ного раствора иодида калия, 10 мл изоамилового спирта и встряхивают. Затем раствор вновь переводят в те же мерные колбы емкостью 100 мл. После расслоения фаз (через 2—3 мин) органический слой отсасывают. Полученные экстракты служат эталонами с условным содержанием серебра 0,2, 0,8; 2,0 и 4 мкг/мл.

Градуировочный график строят по эталонам-экстрактам в координатах оптическое поглощение $\left(\lg \frac{I_0}{I}\right) - C$, мкг/мл. Расчет содержания серебра в пробе производят по формуле (216).

Чувствительность определения серебра, соответствующая 1% поглощения, из навески 2 г составляет 0,2 г/г.

По другому способу экстрагирование серебра из 3 н раствора HCl производят с помощью ионообменных смол.

Методику концентрирования и определения серебра этим способом сводится к следующему. Полученный после разложения пробы солянокислый фильтрат объемом 50—60 мл пропускают через колонку (диаметр колонки 10 мм, высота столба аннионита 10 см), заполненную аннионитом АП-2, со скоростью 1,5 мл/мин. Затем с той же скоростью пропускают последовательно 15 мл 3 н раствора HCl, 100 мл 0,5 н раствора HCl и 75 мл дистиллированной воды. После полного стекания раствора весь слив отбрасывают.

Под колонку затем подставляют стакан емкостью 100 мл и десорбируют серебро 20 мл NH₄OH (1 : 1) и 20 мл дистиллированной воды. Получаемый раствор переводят в колбу с притертой пробкой (смывая стакан) и доводят объем до 50 мл. Затем к раствору добавляют 1 мл 10%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия [(C₂H₅)₂NCS, 3H₂O], 5 мл изоамилового спирта и встряхивают смесь в течение двух мин. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, образовавшийся органический слой (экстракт) отсасывают и распыляют в пламя. Рабочие эталоны-экстракты по серебру готовят из предварительно подготовленных стандартных растворов (А и Б).

Раствор А Готовят по схеме, изложенной на с. 284.
Раствор Б 2 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 20 мл воды и 35 мл аммиака, раствор перемешивают и доливают до метки дистиллированной водой. 1 мл подготовленного раствора эквивалентен 1 мкг/мл серебра.

Для приготовления стандартных эталонов из раствора Б отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл 0,5, 2,5 и 10 мл и доливают до метки аммиаком (1 : 5). Полученные растворы с содержанием серебра 0,02; 0,08; 0,2 и 0,4 мкг/мл переводят в колбы с притертыми пробками, приливают 1 мл 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 10 мл изоамилового спирта и встряхивают. Затем растворы вновь переводят в те же колбы емкостью 100 мл где после расслоения органического слоя отсасывают. Полученные экстракты служат эталонами с условным содержанием серебра 0,2, 0,8, 2,0 и 4,0 мкг/мл.

Градуировочный график строят в приведенных выше координатах. Чувствительность определения серебра, соответствующая 1% поглощения из навески 2 г, составляет 0,1 г/г.

Другие способы экстракционно-атомно-абсорбционного определения золота в рудах и продуктах их переработки

Для селективного выделения золота из растворов, получаемых при химическом разложении различных золотосодержащих проб, Институт неорганической химии СО АН СССР [177] применял экстракцию золота из солянокислых растворов и растворов, полученных при разложении проб царской водкой, ди-*n*-бутилсульфида (ДБС), имеющим высокую экстракционную способность по отношению к золоту. Экстракцию осуществляли из 1—3 М солянокислых растворов 0,1 М растворами ДБС в толуоле. В присутствии больших количеств железа в анализируемых образцах (20—30% от навески 10 г) концентрация ДБС повышалась до 0,4 М и полученные экстракты два-три раза промывали 1 М раствором HCl.

Экстрагирование вели при различных соотношениях органической и водной фаз (1 : 1, 1 : 10 и 1 : 20). Извлечение золота при этом составляло 100%. Для уменьшения агрессивности раствора экстракт разбавляли спиртом в отношении 1 : 1. Затем его распыляли в пламени ацетиленовой горелки. Эталонные растворы дибутилсульфида в толуоле с содержанием золота 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/мл сохраняли устойчивость в течение месяца. Химическую подготовку пробы проводили смесью HF и царской водки.

При определении золота в сульфидных и углистых материалах анализируемые навески предварительно обжигали при 500—700°С. Для образцов с большим содержанием железа применяют предварительную обработку соляной кислотой с последующим разложением остатка HF и HCl + HNO₃. Последнюю операцию рекомендуется применять при определении золота в бедных квостах, в которых значительная часть золота связана с кварцем.

Таблица 74 Сравнительные результаты определений золота различными методами, г/т

Пробирный метод	Атомно-абсорбционный метод	Пробирный метод	Атомно-абсорбционный метод	Пробирный метод	Атомно-абсорбционный метод	Пробирный метод	Атомно-абсорбционный метод
<i>Ниходная руда</i>		<i>Флюоконцентраты</i>		<i>Хвосты цианирования</i>			
8,1	8,8			0,5	0,51	0,6	0,56
10,6	10,2	37,6	37,4	0,5	0,45	0,5	0,46
11,6	11,7	84,0	84,0	0,5	0,56	0,6	0,60
11,4	11,5	409,0	422,0	1,5	0,46	0,4	0,43
22,0	20,7	490,0	493,0	0,7	0,68	0,8	0,80
26,7	26,0			0,4	0,40		

Атомно-абсорбционный анализ проводили на установке «Спектр-1» при следующих оптимальных условиях: ширина входной и выходной щели 0,1 мм, ток в цепи лампы полого катода 25 мА, напряжение на ФЭУ 800—900 В, длина поглощающего света пропано воздушного пламени 12 см.

Сравнительные результаты определения золота в рудах и в продуктах их обогащения атомно-абсорбционным и пробирным методом приведены в табл. 74 [170].

Атомно-абсорбционный анализ золота и серебра в цинковых осадках

Цинковые осадки — наиболее сложные продукты гидрометаллургического производства. Они отличаются друг от друга как по валовому составу, так и по содержанию определяемых и сопутствующих элементов. Изменение содержания третьих элементов в широком диапазоне концентраций приводит к тому, что в процессе анализа трудно избежать влияния этих элементов на результаты атомно-абсорбционного определения золота и серебра. Поэтому при определении золота и серебра в цинковых осадках атомно-абсорбционным методом методика должна предусматривать полное или частичное отделение всех примесей от определяемых элементов. Ниже описываются такие методики, применяемые для определения серебра и золота в цинковых осадках атомно-абсорбционным методом в интервале концентраций 0,5—6,0% (каждого).

Методика 1 Навеску пробы массой 0,5—1,0 г растворяют при нагревании в 30—40 мл HNO_3 (1 : 1), раствор фильтруют через плотный фильтр, осадок промывают 1%-ным раствором горячей HNO_3 . Получают осадок А и фильтрат А. Осадок А сушат, озоляют, переносят в колбу и растворяют в 25—30 мл смеси HNO_3 и HCl (1 : 3), добавляют хлорной воды и упаривают до минимального объема (2—3 мл). Упаривание повторяют дважды с 1—2 мл HCl , раствор разбавляют до объема 100—150 мл и оставляют в темноте на 5—6 ч для коагуляции хлорида серебра. Осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным раствором HCl . Получают осадок Б и фильтрат Б. Осадок Б растворяют горячим раствором аммиака (1 : 1) (раствор В).

Фильтрат В переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки 0,3 н. раствором HCl и из алиquotной части полученного раствора определяют золото.

К фильтрату А по каплям добавляют соляную кислоту до полного осаждения серебра, разбавляют водой до объема 150 мл, оставляют на 5—6 ч для коагуляции хлорида серебра, фильтруют. Осадок промывают 1%-ным раствором HNO_3 . Фильтрат не анализируют. Осадок растворяют горячим раствором аммиака (1 : 1). Полученный аммиачный раствор объединяют с раствором В, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки аммиаком (1 : 1) и определяют серебро.

Методика 11 Навеску пробы массой 0,5 г растворяют при нагревании в 15—20 мл HCl (1 : 18 г/см³) раствор упаривают до сиропообразного состояния, разбавляют водой до объема 60—70 мл и оставляют в темном месте на 4—6 ч для коагуляции хлорида серебра. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 1%-ным раствором HCl . Фильтрат не анализируют. Фильтрат с осадком обрабатывают над чистой колбой горячим раствором аммиака и тщательно промывают горячей водой. Получают осадок А и аммиачный фильтрат А. Осадок А высушивают, озоляют, переносят в колбу, добавляют 0,1 г NaCl и растворяют при умеренном нагревании в смеси HNO_3 и HCl (1 : 3). Вначале осадок обрабатывают 5—7 мл HNO_3 (1,4 г/см³) а затем в несколько приемов добавляют 15—20 мл HCl (1,18 г/см³). По окончании растворения раствор разбавляют водой до 60—70 мл и оставляют на 4—6 ч для коагуляции хлорида серебра. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, смоченный хлорной водой, и промывают 1%-ным раствором HNO_3 . Получают осадок Б и фильтрат Б. Осадок Б обрабатывают горячим аммиаком (1 : 1) промывают горячей водой и полученный раствор объединяют с раствором А. Нерастворимый остаток не анализируют.

Объединенные растворы переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят до метки раствором аммиака (1 : 1) и определяют серебро. Раствор Б упаривают с соляной кислотой до получения влажных солей, соли растворяют в 50 мл 0,3 н. раствора HCl , раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки 0,3 н. раствором HCl и определяют золото. Определение серебра и золота, как правило, ведут из алиquotных частей анализируемого раствора.

Атомно-абсорбционное определение золота в черновой меди¹

Определение золота в черновой меди осуществляют на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы Hitachi модели 207. Чувствительность определения золота равна 1 мг/л.

Анализ производят на основе измерения резонансной линии золота 242,8 нм, излучаемой лампой полого катода.

Головной эталон с содержанием золота 1 г/л готовят растворением 0,1 г металлического золота в 30 мл HCl и HNO_3 (1 : 1). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл доводят до метки водой и перемешивают.

Рабочие эталоны с содержанием золота 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 мг/л готовят последовательным растворением головного эталона с созданием такой же среды, как в пробах.

Для анализа отбирают навеску меди массой 2 г, помещают в колбу емкостью 250 мл, растворяют в 20 мл HCl и HNO_3 (3 : 1), кипятят в течение 5—10 мин и охлаждают. К остатку добавляют 2—3 мл H_2O_2 , кипятят до полного разложения, охлаждают, переводят в мерную колбочку емкостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и определяют золото по методу трех эталонов.

Расчет содержания золота X , %, производят по формуле

$$X = \frac{A V}{G 1000 1000} 100, \quad (217)$$

где A — содержание золота в растворе (найденное по графику), мг/л,
 V — объем мерной колбы мл

G — навеска, г,
1000 · 1000 — коэффициент пересчета

Атомно-абсорбционное определение серебра в черновой меди

Анализ выполняют на спектрофотометре фирмы «Hitachi» (модель 207). Чувствительность определения серебра 0,5 мг/л.

Определение серебра производят измерением резонансной линии 338,3 нм, излучаемой лампой полого катода на серебро.

¹ По данным лаборатории Усть-Кыменского свинцово-цинкового комбината

Рабочие эталоны с различными концентрациями серебра готовят из головного раствора последовательным разбавлением по методу, изложенному на с. 285.

Для анализа отбирают навеску металлической меди массой 0,5 г, помещают в кочешковую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 100 мл HCl (1 : 1) и кипятят в течение 5 мин. Затем добавляют 10—15 мл HNO₃ (1,4 г/см³), снова кипятят 10—15 мин и охлаждают. К остатку добавляют по каплям 3—5 мл H₂O₂ и кипятят до полного разложения пробы. После охлаждения остаток переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, прибавляют 100 мл концентрированной HCl (1,19 г/см³), доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

При больших содержаниях серебра отбирают аликвотную часть, добавляют 30 мл HCl (1,19 г/см³), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Дальнейшее определение производят атомно-абсорбционным методом при соблюдении следующих условий: расход воздуха 6—7 л/мин, расход ацетиленового газа 1,5 л/мин, ширина щели 1 мм, сила тока лампы полого катода 5 мА.

Атомно-абсорбционное определение серебра в шлаках купелировочных печей

Определение серебра осуществляют атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре фирмы Hitachi (модель 207). В качестве атомизатора используют ацетилено-воздушное пламя, получаемое в охлаждаемой водой однощелевой горелке с длиной пламени 11 мм. Источником излучения служит лампа полого катода. Чувствительность определения серебра 0,5 мкг/л.

Головной эталон раствора серебра концентрацией 1 г/л готовят растворением 0,1578 г азотнокислого серебра в 30 мл концентрированной HCl, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят раствор до метки разбавленной HCl (1 : 1). Рабочие эталоны растворов с содержанием серебра 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мкг готовят из головного раствора последовательным разбавлением.

Анализируемую пробу массой 0,5 г растворяют при нагревании в 50 мг смеси HCl и HNO₃ (3 : 1), кипятят до полного разложения, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки разбавленной HCl (1 : 3), тщательно перемешивают и определяют серебро с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра методом трех эталонов (резонансная линия серебра 338,2 нм). Расчет содержания серебра, %, производят по формуле (217), где *A* — содержание серебра в растворе, мкг/л.

Пределы точности и воспроизводимости атомно-абсорбционного определения золота и серебра

Иргиредмет провел оценку и сравнение воспроизводимости различных методов определения золота в хвостах цианирования одного из месторождений, характеризующихся сравнительно тонким и равномерным распределением золота.

Для анализа было использовано 450 серебрянозолотых королек от плавки соответствующих проб, в одной половине которых золото определяли весовым способом, а во второй — химическим или атомно-абсорбционным методом после растворения золотой корочки в царской водке.

Кроме того, было выполнено свыше 300 определений золота атомно-абсорбционным способом с предварительным кислотным разложением проб (для перевода золота в хлоридную форму) из навесок 5—10 г с последующим экстрагированием золота сульфидными. Ниже приведены вычисленные среднеквадратичные ошибки определений и величины допустимых расхождений для различных методов анализа:

Анализ	Среднеквадратичная ошибка, г/т	Допустимое расхождение, г/т
Пробирный	0,15	0,4
Пробирно-химический	0,15	0,4
Пробирно-атомно-абсорбционный	0,07	0,2
Атомно-абсорбционный (с экстракцией)	0,042	0,12

Как следует из приведенных данных, применение атомно-абсорбционного метода анализа как в экстракционном варианте, так и в комбинации с пробирным позволяет более чем в два раза повысить точность определения золота в хвостах цианирования. Вместе с тем атомно-абсорбционный метод анализа обеспечивает повышение чувствительности определения золота почти на порядок и способствует тем самым повышению эффективности контроля за извлечением золота при цианировании руд и концентратов.

Для прямого определения благородных металлов в твердых продуктах (порошковых и солевых пробах) атомно-абсорбционным способом в настоящее время разработаны схемы с применением нового типа 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 проб рекомендуется использовать искровой разряд. Образующиеся при этом пары и аэрозоль потоком воздуха вдуваются в пламя. Способ проверен при определении золота в серебряных корольках. Чувствительность определения составила 10⁻³ %, коэффициент вариации 4—8%. Возможность использования малых навесок при анализе атомно-абсорбционным методом и относительно несложные методы их подготовки к анализу создают необходимые предпосылки для применения автоматического анализатора непосредственно при определении золота из твердой фазы дисперсной пульпы.

При анализе однородных и бедных по содержанию золота твердых продуктов атомно-абсорбционным методом (после растворения проб в царской водке и выделения золота с применением жидкостной экстракции) допустимые расхождения между результатами параллельных определений, по данным Иргиредмета, устанавливаются в следующих пределах [98]:

Содержание Au, г/т	Менее		От 0,1		От 0,3		От 0,5		От 1		От 2		От 4	
	0,1		до 0,3		до 0,5		до 1,0		до 2,0		до 4		до 10	
Допустимое расхождение %, г/т	0,02		0,04		0,06		0,12		0,20		0,40		1,0	

* Между результатами двух параллельных определений

Содержание золота в пробе (г/т) в случае атомно-абсорбционного анализа производят по формуле

$$X = C \cdot V \cdot 10 / A_n, \quad (218)$$

где *C* — концентрация золота в органической фазе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V — общий объем раствора, полученного после разложения пробы, мл;

A — навеска пробы, г;

n — часть раствора, взятая для экстракции, мл (в данном случае 1/10 ч).

Сравнительные результаты оценки воспроизводимости и правильности определения золота различными методами в хвостах цианирования глинистых руд, содержащих около 60% илистого вещества крупностью —0,074 мм, по данным Иргиредмета, приведены в табл. 75.

Приведенные данные показывают, что методы определения золота с предварительной обработкой проб сернохлоридной медью, сернистым натром, уксуснокислым свинцом, а также плавка с промывкой шлаков свинцом хотя и дают более полное извлечение золота из анализируемых проб, но имеют вместе с тем и более низкую воспроизводимую определений в сравнении с атомно-абсорбционным методом и с осаждением золота непосредственно из пульпы ионообменным способом.

Для снижения ошибок анализа при пробирном определении низких содержаний золота из твердой фазы используют методику пробирного анализа с атомно-абсорбционным определением золота в серебряном или свинцовом корольках.

Применение дисперсионного анализа для оценки ошибки, связанной с неоднородным распределением золота в пробе

При оценке точности результатов определения золота следует иметь в виду, что для этого элемента характерна неоднородность распределения его в природ-

Таблица 75. Сравнительные данные по оценке воспроизводимости и правильности определения золота в хвостах цианирования различными методами

Методы анализа	Определено золота в исходной пробе, г/т	Воспроизводимость определений (коэффициент вариации v), %	Установленное содержание золота в пробе, г/т	Систематическое расхождение, г/т
Прямой пробирный метод:				
с промывкой шлаков свинцом	1,06	15	1,35	-0,29
с обработкой сернистой медью	1,15	12	1,35	-0,21
с обработкой сернистым натрием	1,14	19	1,35	-0,21
с обработкой уксуснокислым свинцом	1,18	21	1,35	-0,17
Раздельное определение золота с анализом жидкой фазы:				
осаждением золота на цинке	1,23	14	1,35	-0,12
атомно-абсорбционным методом	1,38	8	1,35	-
осаждением золота на монообменной смоле из пульпы	1,32	7	1,35	-

ных объектах — рудах, породах, минералах, а также в пробах, отобранных для анализа этих материалов. Поэтому общая ошибка единичного определения золота (v_x) обуславливается как методической ошибкой (v_m), так и ошибкой, связанной с неоднородностью пробы ($v_{нд}$)

Для оценки каждой из составляющих общей ошибки определения может быть применен дисперсионный анализ [35]. Для выполнения дисперсионного анализа наиболее удобно использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Отличительной особенностью этого метода является высокая точность результатов, что позволяет с меньшим числом параллельных определений выявить ошибку, связанную с неоднородным распределением золота в анализируемой пробе.

Методики атомно-абсорбционного определения золота, как известно, включают три основных этапа: растворение обожженной навески, экстракционное концентрирование и измерение поглощения света атомами золота, содержащимися в экстракте

Ошибка, связанная с неоднородностью пробы, может быть выявлена совместно с ошибкой первого этапа анализа, т. е. с ошибкой разложения навески. Как показали исследования, ее влияние здесь является доминирующим. Методическая ошибка в основном определяется ошибками второго и третьего этапов анализа. Полная ошибка единичного атомно-абсорбционного определения золота может быть выражена следующей математической моделью:

$$\sigma_x^2 = \sigma_{нд}^2 + \sigma_{эк}^2 + \sigma_{пзм}^2 \quad (219)$$

* v — среднеквадратичная относительная ошибка (коэффициент вариации).

где $v_{нд}$ — ошибка, связанная с неоднородностью пробы,
 $v_{эк}$ — ошибка, связанная с экстракцией золота;
 $v_{пзм}$ — ошибка измерения.

Ниже приведен пример выполнения дисперсионного анализа по двухступенчатой схеме на пробе малосульфидной кварцевой руды со средним по крупности свободным золотом (0,1—0,2 мм)

На рис 123 показана схема эксперимента для разложения суммарной ошибки на составные части. По данной схеме отбирают 24 навески массой 20 г (1-я ступень, $k = 24$). Раствор, полученный после разложения каждой навески, общим объемом 200 мл делят пополам и дубликаты растворов подвергают экстракции (2-я ступень, $m = 2$). Измерение абсорбции каждого экстракта выполняют трижды (параллельные определения, $n = 3$). Результаты единичных определений (c_i) располагают по форме, приведенной в табл 76, и производят подсчет сумм для дисперсионного анализа

С точностью до четвертого знака после запятой рассчитывают следующие величины (см. табл. 76)

а) по горизонтали
 сумму трех определений для каждого экстракта, $X = C_1 + C_2 + C_3$;

сумму определений для каждой навески $\sum_1^m x$,

квадрат каждой суммы (x)²,

квадрат сумм $\left(\sum_1^m x\right)^2$;

квадрат каждого единичного определения C_i^2

б) по вертикали,
 среднее содержание золота в пробе

$$\bar{c} = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_{144}}{144} = 8,36 \text{ г/т.}$$

сумму сумм $\sum_1^k \sum_1^m x$,

сумму квадратов $\sum_1^k \sum_1^m (x)^2$,

сумму квадратов сумм $\sum_1^k \left(\sum_1^m x\right)^2$;

сумму всех квадратов определений $\sum_1^k \sum_1^m \sum_1^n c_i^2$

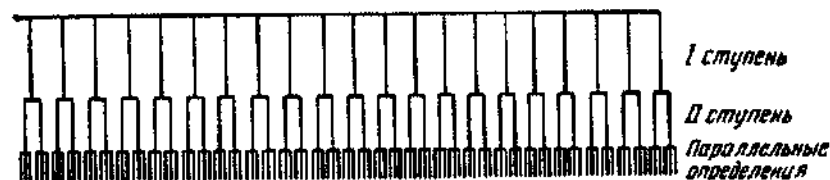


Рис 123. Схема эксперимента для разложения суммарной ошибки на составные части

Таблица 76. Результаты определения золота (г/г) и подсчет сумм для диспер

Номер навески	Дубликаты растворов	Параллельные определения			x	$\sum_{i=1}^m x$
		C ₁	C ₂	C ₃		
1	1	7,10	7,10	7,25	21,45	44,45
	2	7,80	7,60	7,60	23,00	
2	1	7,50	7,50	7,50	22,50	45,00
	2	7,50	7,50	7,50	22,50	
3	1	8,15	7,95	8,15	24,25	48,50
	2	8,15	7,95	8,15	24,25	
4	1	10,25	10,45	10,10	30,80	61,75
	2	10,45	10,25	10,25	30,95	
5	1	9,90	9,70	9,90	29,50	58,30
	2	9,70	9,55	9,55	28,80	
6	1	8,65	8,45	8,65	25,75	50,95
	2	8,30	8,45	8,45	25,20	
7	1	12,65	12,40	12,40	37,45	75,35
	2	13,05	12,65	12,20	37,90	
8	1	9,55	9,35	9,35	28,25	57,05
	2	9,55	9,70	9,55	28,80	
9	1	6,95	6,80	6,80	20,55	40,80
	2	6,80	6,65	6,80	20,25	
10	1	7,45	7,10	7,25	21,80	42,80
	2	7,10	6,95	6,95	21,00	
11	1	7,80	7,95	7,80	23,55	46,75
	2	7,80	7,80	7,60	23,20	
12	1	6,65	6,80	6,65	20,10	40,00
	2	6,65	6,45	6,80	19,90	
13	1	8,85	8,65	8,85	26,35	52,50
	2	8,65	8,85	8,65	26,15	
14	1	10,45	10,25	10,45	31,15	63,80
	2	11,00	10,65	11,00	32,65	
15	1	10,65	10,80	11,00	32,45	64,15
	2	10,45	10,80	10,45	31,70	
16	1	9,00	8,65	9,00	26,65	52,60
	2	8,65	8,65	8,65	25,95	
17	1	8,35	8,35	8,15	24,85	50,80
	2	8,65	8,65	8,65	25,95	
18	1	7,10	7,20	7,35	21,65	42,90
	2	7,10	7,20	6,95	21,25	
19	1	7,20	7,20	7,35	21,75	43,95
	2	7,35	7,50	7,35	22,20	
20	1	6,15	6,05	6,05	18,25	36,60
	2	6,15	6,05	6,15	18,35	
21	1	8,00	7,90	8,00	23,90	48,75
	2	8,35	8,35	8,15	24,85	
22	1	9,80	9,80	9,80	29,40	56,55
	2	9,15	9,00	9,00	27,15	
23	1	6,15	6,05	6,05	18,25	35,65
	2	5,90	5,75	5,75	17,40	
24	1	7,70	7,50	7,70	22,90	44,80
	2	7,35	7,20	7,35	21,90	

C_{ср} = 8,36 г/г

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m x = 1204,75$$

СНОМНОГО АНАЛИЗА

(x) ²	$\left(\sum_{i=1}^m x\right)^2$	C ₁ ²	C ₂ ²	C ₃ ²
460,1025	1975,8025	50,4100	50,4100	52,5825
529,0000		60,8400	57,7600	57,7600
506,2500	2025,0000	56,2500	56,2500	56,2500
506,2500		56,2500	56,2500	56,2500
588,0625	2352,2500	66,4225	63,2025	66,4225
588,0625		66,4225	66,4225	66,4225
948,6400	3813,0625	105,0625	109,2025	102,0100
957,9025		109,2025	105,0625	105,0625
870,2500	3398,8900	98,0100	94,0900	98,0100
829,4400		94,0900	91,2025	91,2025
663,0625	2595,9025	74,8225	71,4025	74,8225
638,0400		68,8900	71,4025	71,4025
1402,5025	5677,6225	160,0225	153,7600	153,7600
1436,4100		170,3025	160,0225	148,8400
798,0625	3254,7025	91,2025	87,4225	87,4225
829,4400		91,2025	94,0900	91,2025
422,3025	1664,6400	48,3025	46,2400	46,2400
410,0625		46,2400	44,2225	46,2400
475,2400	1831,8400	55,5025	50,4100	52,5825
441,0000		50,4100	48,3025	48,3025
554,6025	2185,5625	60,8400	63,2025	60,8400
538,2400		60,8400	60,8400	57,7600
404,0100	1600,0000	44,2225	46,2400	44,2225
396,0100		44,2225	41,6025	46,2400
694,3225	2756,2500	78,3225	74,8225	78,3225
683,8225		74,8225	78,3225	74,8225
970,3225	4070,4400	109,2025	105,0625	109,2025
1066,0225		121,0000	113,4225	121,0000
1053,0025	4115,2225	113,4225	116,6400	121,0000
1004,8900		109,2025	116,6400	109,2025
710,2225	2766,7600	81,0000	74,8225	81,0000
673,4025		74,8225	74,8225	74,8225
617,5225	2580,6400	69,7225	69,7225	66,4225
673,4025		74,8225	74,8225	74,8225
488,7225	1840,4100	50,4100	51,8400	54,0225
451,5625		50,4100	51,8400	48,3025
473,0625	1931,6025	51,8400	51,8400	54,0225
492,8400		54,0225	56,2500	54,0225
333,0625	1339,5600	37,8225	36,6025	36,6025
336,7225		37,8225	36,6025	37,8225
571,2100	2376,5625	64,0000	62,4100	64,0000
617,5225		69,7225	69,7225	66,4225
864,3600	3197,9025	96,0400	96,0400	96,0400
737,1225		83,7225	81,0000	81,0000
333,0625	1270,9225	37,8225	36,6025	36,6025
302,7600		34,8100	33,0625	33,0625
254,4100	2007,0400	59,2900	56,2500	59,2900
479,6100		54,0225	51,8400	54,0225

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m (x)^2 = 31322,9075$$

$$\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^m x\right)^2 = 62628,5875$$

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n C^2 = 10442,5375$$

Примечание k = 24, m = 2, n = 3.

Таблица 77. Результаты дисперсионного анализа

Рассеяние	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия
Между навесками	$S_3 - S_4 = 358,7746$	$k - 1 = 23$	$s_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{k - 1} = 15,5988$
Между дубликатами при экстракции	$S_2 - S_3 = 2,8712$	$k(m - 1) = 24$	$s_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{k(m - 1)} = 0,1196$
Между параллельными определениями	$S_1 - S_2 = 1,5684$	$km(n - 1) = 96$	$s_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{km(n - 1)} = 0,0163$
Сумма	$S_1 - S_4 = 363,2142$	$kmn - 1 = 143$	$s_{\Sigma}^2 = \frac{S_1 - S_4}{kmn - 1} = 2,5400$

Для дальнейших расчетов находят вспомогательные суммы квадратов (S_1, S_2, S_3, S_4), которые необходимы для подсчета дисперсий:

$$S_1 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n \bar{c}^2 = 10442,5375,$$

$$S_2 = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m (x)^2}{n} = \frac{31322,9075}{3} = 10440,9691;$$

$$S_3 = \frac{\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^m x \right)^2}{mn} = \frac{62628,5875}{6} = 10438,0979,$$

$$S_4 = \frac{\left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m x \right)^2}{kmn} = \frac{(1204,75)^2}{144} = 10079,3233.$$

Дисперсия в общем виде равна вспомогательной сумме квадратов, деленной на число степеней свободы.

Дисперсия, характеризующая рассеяние результатов параллельных измерений s_1^2 , равна

$$s_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{km(n - 1)} = \frac{10442,5375 - 10440,9691}{96} = 0,0163;$$

$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{теор}}$	Компоненты дисперсии
$F_{3,23} = \frac{s_3^2}{s_2^2} = 130,43$	$F_{23,23} = 2,0$	$m\sigma_3^2 + \sigma_2^2 + \sigma_1^2 = s_3^2;$ $\sigma_3^2 = \frac{s_3^2 - \sigma_2^2 - \sigma_1^2}{m} = 2,5798$
$F_{2,24} = \frac{s_2^2}{s_1^2} = 7,3374$	$F_{21,24} = 1,6$	$n\sigma_2^2 + \sigma_1^2 = s_2^2;$ $\sigma_2^2 = \frac{s_2^2 - \sigma_1^2}{n} = 0,0344$
—	—	$\sigma_1^2 = s_1^2 = 0,0163$
—	—	$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 = 2,6305$

между параллельными экстракциями s_2^2

$$s_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{k(m - 1)} = \frac{10440,9691 - 10438,0979}{24} = 0,1196;$$

между навесками s_3^2

$$s_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{k - 1} = \frac{10438,0979 - 10079,3233}{23} = 15,5988.$$

Переходя к вычислению компонент дисперсии необходимо убедиться в значимости отношений дисперсии при помощи F -критерия. Для этого сравнивают экспериментально найденные значения $F_{3,23} = \frac{s_3^2}{s_2^2}$ и $F_{2,24} = \frac{s_2^2}{s_1^2}$ с их теоретическими значениями для 5%-ного уровня значимости по соответствующим таблицам [18, 178] * с учетом степеней свободы $F_{\tau 1} = F_{k-1, k(m-1)}$.

а $F_{\tau 2} = F_{k(m-1), km(n-1)}$.

В рассматриваемом примере $F_{\tau 1} = F_{23,23} = 2,0$, $F_{\tau 2} = F_{21,24} = 1,6$. Если $F_3 > F_{\tau 1}$, то компоненты дисперсий находят, решая уравнения, приведенные в последней графе табл. 76.

Если же $F_{3,23} < F_{\tau 1}$, то это означает незначимость ошибки, связанной с неоднородностью распределения золота. В этом случае находят средневзвешенное значение s_{Σ}^2 (ср) по формуле

$$s_{\Sigma}^2(\text{ср}) = \frac{(k - 1)s_3^2 + k(m - 1)s_2^2}{(k - 1) + k(m - 1)}. \quad (220)$$

* Таблицы теоретических значений F приводятся во всех руководствах по математической статистике.

Затем проводят расчет компонент дисперсий (последняя графа в табл 77)

$$\sigma_f^2 = s_f^2 = 0,163,$$

$$\sigma_2^2 = \frac{s_2^2 - \sigma_f^2}{n} = \frac{0,1106 - 0,0163}{3} = 0,0344;$$

$$\sigma_3^2 = \frac{s_3^2 - \sigma_f^2 - \sigma_2^2}{m} = \frac{15,5988 - 3(0,0344 - 0,0163)}{6} = 2,5798.$$

Сводные результаты дисперсионного анализа приведены в табл 77.

По результатам дисперсионного анализа определяют средние абсолютные квадратичные ошибки $\sigma_1 = 0,127$ г/г — ошибка измерения, $\sigma_2 = 0,186$ г/г — ошибка экстракции, $\sigma_3 = 1,508$ г/г — ошибка неоднородности, $\sigma_4 = 1,526$ г/г — полная ошибка единичного определения.

Учитывая, что среднее содержание золота в пробе составляет 8,36 г/г, средние относительные ошибки (коэффициенты вариации) соответственно будут равны: $v_{\text{изм}} = 1,53\%$, $v_{\text{эк}} = 2,22\%$, $v_{\text{нд}} = 18,04\%$, $v_{\text{п}} = 18,25\%$.

Полученные данные показывают, что в рассматриваемом примере основной вклад в общую ошибку определения вносит ошибка, связанная с неоднородным распределением золота в анализируемой пробе. Для получения более точных результатов в данном случае следует использовать более представительную навеску или вести анализ из большего числа параллельных определений.

5. Физические методы анализа

Фотокolorиметрические методы

При относительно низких содержаниях золота в промышленных растворах золотозвлекательных фабрик пробирные методы анализа не обеспечивают в ряде случаев необходимой чувствительности и оперативности.

В лаборатории Иргридетмета [122, с. 144—146] разработаны и внедрены в аналитическую практику комбинированные экстракционно-фотометрические методы определения содержания золота и серебра в цианистых и тиомочевинных растворах. В основу методов положена схема анализа, предложенная И. А. Блюмом и И. А. Ульяновой¹ для определения золота в рудах. Схема предусматривает экстракционное извлечение золота толуолом из его хлоридного комплекса (Au^{3+}) в присутствии кристаллического флюоритового с последующим фотокolorиметрированием окрашенного комплекса. Золото отделяют при этом от таллия, железа и других металлов соосаждением его с теллуром в слабосолянокислой среде в присутствии восстановителей — гидразина и хлористого олова.

Установлено, что для образования окрашенного комплекса золота достаточно прибавлять 1 мл красителя (концентрацией 2 мг/мл) в интервале концентраций золота 1—15 мкг в колориметрируемом растворе. При концентрации золота выше 15 мкг производят определение из меньшей aliquотной части основного раствора или разбавляют толуолом колориметрируемый объем в отношении 1:1 или 1:2 в зависимости от интенсивности окраски комплекса золота с красителем. Фотометрирование ведут при длине волны 530 нм и длине кюветы 20 мм.

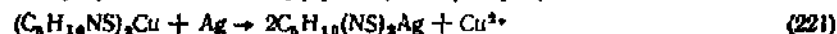
Цианистые комплексы золота разрушаются царской водкой при нагревании; тиомочевинные, аминокислотные и другие органические комплексы обрабатывают смесью азотной и серной кислот или смесью, состоящей из азотной кислоты и перекиси водорода с последующим переводением полученных солей в хлориды (так называемый процесс «минерализации» проб).

При больших концентрациях меди, железа и цинка в растворе золото предварительно отделяют экстракционным способом.

Относительная квадратичная ошибка определения зависит от концентрации золота и уменьшается от 17,7% при концентрации золота 1 мг/л до 1,6% при концентрации 15 мг/л. Чувствительность метода 0,05 мг/л.

Для повышения производительности труда аналитика экстракцию золота рекомендуется проводить одновременно в 8—10 пробирках (или цилиндрах с притертыми пробками) емкостью 50 мл при одновременном встряхивании. Этим способом за один рабочий день удается выполнить до 30—35 определений.

Для определения малых количеств серебра в технологических цианистых и тиомочевинных растворах, содержащих золото при соотношениях серебра и золота 1:1; 1:2; 2:1 и тяжелые металлы (Fe, Cu, Zn и др.), используют метод А. Н. Красильниковой и др.¹, основанный на реакции обесцвечивания дитиокарбаматного комплекса меди в четыреххлористом углероде под действием ионов серебра в ацетатном буферном растворе при pH = 4



В данной схеме четыреххлористый углерод был заменен толуолом. Разрушение цианистых и тиомочевинных комплексов серебра осуществляют по схеме, аналогичной для золота. Примеси железа, цинка и других металлов определению серебра (в присутствии золота) не мешают.

При анализе цианистых растворов с содержанием серебра в пределах 2 мг/л и менее рекомендуется метод добавок, при котором в пробу вводят определенное количество стандартного раствора. Истинное содержание серебра при этом рассчитывают по разности полученных результатов (проба + стандарт) — (холостая проба + стандарт).

Абсолютное отклонение в содержании серебра в растворах (мг/л) в интервале его концентраций от 1 до 15 мг/л колеблется в пределах 0,2—0,4 мг/л.

Относительная квадратичная ошибка определения зависит от концентрации серебра в анализируемом растворе и уменьшается от 5 до 1,8% при изменении концентрации от 4 до 60 мг/л. В пределах рабочего дня этим методом можно выполнить до 15—20 определений серебра в растворах.

Экстракционное фотометрическое определение золота с помощью полистиленгликоля

В работе [173 с. 67—75] рекомендуется следующая схема экстракционно-фотометрического определения золота из цианистых растворов с применением полистиленгликоля.

Ход анализа. К отмеренному объему цианистого раствора добавляют HCl с расчетом, чтобы концентрация последней составляла 15—20% (объем.), и 5 мл смеси раствора селена и теллура (по 2,5 кг каждого) с последующим нагреванием пробы. К нагретому до температуры 70—80° C раствору прибавляют 20 мл смеси 25%-ных растворов гидразина и хлористого олова (III). Кипячение ведут под тягой до полной коагуляции осадка. Осадок, состоящий из суммарных элементов (Au, Se, Te), фильтруют в тигель Гуча с асбестом и промывают 4%-ным раствором HCl. Тигель с осадком затем помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, растворяют в смеси кислот [10 мл HCl (1,19 г/см³) и 5 мл HNO₃ (1,40 г/см³)] при осторожном нагревании. Тигель вынимают, промывают небольшой порцией воды, а раствор фильтруют, промывая водой до получения общего объема водной фазы 50 мл. По охлаждению золото трижды экстрагируют последовательными порциями по 4; 3 и 2 мл 0,5%-ного метилхлоридного раствора полистиленгликоля 4000. Экстракт собирают в мерную колбу емкостью 10 мл, доливают до метки изопропиловым спиртом, перемешивают и измеряют оптическую плотность прозрачного экстракта при длине волны 352 нм в кювете длиной 1 см относительно экстракта холостого опыта. Экстракт собирают в стаканчик и уваривают на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 9 мл 0,1 н. раствора HCl, 1 мл 0,05%-ного раствора л-диметиламинобензилденроданина и фотометрируют при длине волны 500 нм в кювете длиной 1 см.

Данная методика позволяет определять золото в бедных растворах с точностью 2% (отн.). В необходимых случаях она может быть также использована для определения золота в рудах и продуктах обогащения (после предварительного растворения пробы в царской водке).

¹ Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии М., «Металлургия», 1986. (ВНИИцветмет. Сб. № 9), с. 9—16.

¹ Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 7 М., Госгеолтехиздат, 1963. 70 с. с ил.

Атомно-флуоресцентное определение благородных металлов и применяемая аппаратура [179—181]

Атомно-флуоресцентный метод анализа имеет существенные преимущества перед широко распространенным атомно-абсорбционным методом при решении ряда аналитических задач. Этот метод позволяет значительно повысить чувствительность определений при наличии ярких источников света. При использовании источников сплошного спектра облегчается возможность создания многоэлементного анализатора, чувствительность которого для большого числа элементов не уступает лучшим результатам атомно-абсорбционного анализа с линейчатым источником света. Сканирование по спектру при атомно-флуоресцентном анализе с источником сплошного спектра позволяет легко и быстро исключать нерезонансные помехи, в результате чего повышается точность и правильность анализов.

Принцип действия атомно-флуоресцентного анализатора основан на явлении флуоресценции свободных атомов, предварительно возбужденных световым излучением от внешнего источника.

Оптическая схема анализатора приведена на рис. 124. Анализируемый раствор с помощью распылителя подает в пламя горелки атомизатора 1. Осветительная система, состоящая из зеркал 3, 4 и 5, направляет излучение источника света 2 на атомный пар, атомы возбуждаются под действием света, а затем высвечиваются, давая флуоресцентное излучение, специфичное для определяемого элемента. Излучение попадает на вход монохроматора и разлагается в спектр. Интенсивность выделенного участка спектра излучения измеряется с помощью фотоэлектрической системы.

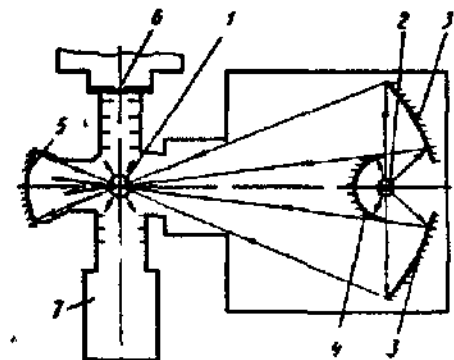


Рис. 124. Оптическая схема анализатора АФЛ-1:

1 — горелка атомизатора, 2 — источник света
3—5 — зеркала, 6 — входная щель монохроматора; 7 — линза для света

Величину флуоресцентного сигнала, пропорционального концентрации определяемого элемента в растворе, находят как разность двух отсчетов. Первый отсчет (сигнал + фон) получают на аналитической линии от анализируемого раствора, второй отсчет (фон) — на линии от холостой пробы или рядом с линией от анализируемого раствора.

При заданной концентрации определяемого элемента в растворе интенсивность флуоресцентного излучения пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения, т. е. чем ярче источник света, тем выше чувствительность анализа. К форме линий возбуждающего излучения не предъявляются жестких требований. Единственное требование к источнику света — это достаточная яркость в участке спектра, используемом для возбуждения.

Для возбуждения флуоресцентного излучения могут быть использованы источники как с линейчатым, так и со сплошным спектром.

Атомно-флуоресцентный анализатор с источником сплошного спектра представляет собой многоэлементный прибор, позволяющий последовательно определять любые элементы, аналитические линии которых лежат в рабочем спектральном диапазоне приемника света. Для перехода от одного элемента к другому требуется только перестроить монохроматор на соответствующую длину волны.

При использовании ярких линейчатых источников света атомно-флуоресцентный метод анализа позволяет значительно снизить пределы определения.

Градуировочные графики при атомно-флуоресцентном анализе линейны. Линейный диапазон перекрывает три-четыре порядка изменения измеряемых концентраций, т. е. значительно шире, чем при атомно-абсорбционном анализе.

Таблица 78. Пределы определения для атомно-флуоресцентного (АФЛ-1) и атомно-абсорбционного анализов, мкг/мл

Элемент	Длина волны, нм	Атомно флуоресцентный метод		Атомно-абсорбционный метод
		с источником сплошного спектра	с источником линейчатого спектра	
Ag	328,1	0,0005	0,0005 *1	0,005
Au	242,8	0,02	0,002 *2	0,02
Ir	208,9	2,5	—	2,0
Pd	340,4	0,02	—	0,02
Pt	265,9	0,2	—	0,1
Rh	343,5	0,01	—	0,03
Ru	372,8	1	—	0,3

Примечание. Для прибора АФЛ-1 приведены содержания, измеряемые с коэффициентом вариации 25% для атомно-абсорбционного анализа — с коэффициентом вариации 70% (данные взяты из проспекта фирмы Perkin Elmer для модели 303).

*1 Лампа типа ВСБ 2 *2 Лампа типа ТДС

Первый атомно-флуоресцентный анализатор типа АФЛ-1, позволяющий использовать оба типа источников света, разработан и выпускается в ВНИКИЦМА.

В качестве линейчатых источников света в анализаторе АФЛ-1 используют высокочастотные безэлектродные лампы типа ВСБ 2 или высококонденсивные лампы с полым катодом типа ТДС. В этих случаях вместо источника света 2 и зеркал 3 и 4 (см. рис. 124) устанавливают нужный источник света с соответствующей линзовой осветительной системой. Пределы определения благородных металлов атомно-флуоресцентным методом приведены в табл. 78.

В этой же таблице даны данные для атомно-абсорбционного анализа. Из данных табл. 78 следует, что по значениям пределов определения атомно-флуоресцентный анализатор АФЛ-1 в многоэлементном варианте не уступает ни одному из лучших атомно-абсорбционных приборов, работающему с линейчатыми источниками света в одноэлементном режиме. Предел определения золота с линейчатым источником света — на порядок ниже.

Для повышения точности измерений при анализе проб со сложным химическим составом, дающих большой мешающий фон, в анализаторе АФЛ-1 предусмотрена модуляция источника с линейчатым спектром и сканирование по спектру в случае использования источника со сплошным спектром. Регистрирующее устройство имеет выход на самопишущий потенциометр и цифропечать.

Общий вид анализатора показан на рис. 125. Основные технические данные анализатора АФЛ-1 следующие:

Рабочий спектральный диапазон, нм	190—600
Коэффициент вариации, % для содержания, превышающих предел определения в 10 раз	25
100 »	30
Потребляемая мощность, кВ·А	220
Напряжение ¹ , В	220
Атомизаторы	Пламя пропан — воздух и ацетилен — воздух

¹ От сети переменного тока

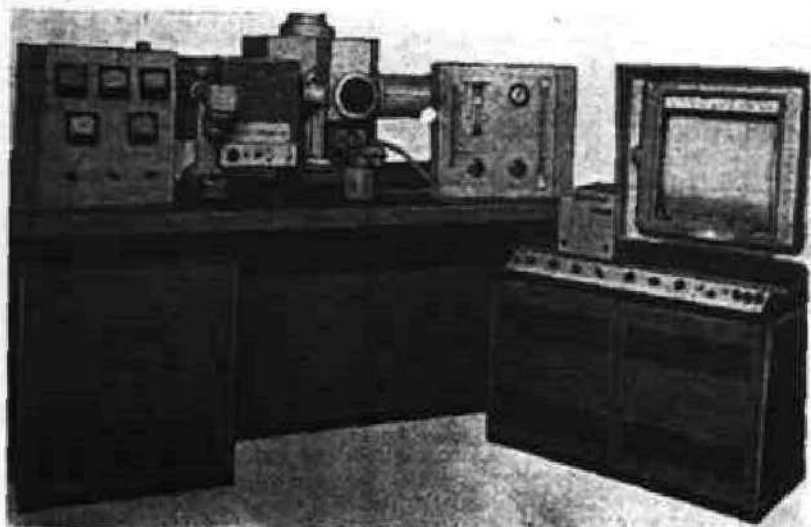
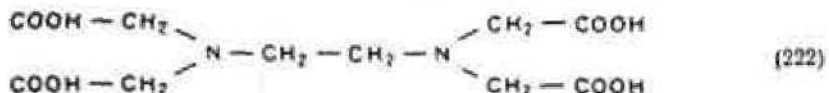


Рис. 125. Общий вид атомно-флуоресцентного анализатора АФЛ-1

Флуориметрическое определение серебра в металлическом свинце и цинке¹

Катионный комплекс серебра с 1,10-фенантролином и анион возина образуют в водной фазе окрашенный ассоциат [122, с. 176—181]. Полученный ассоциат извлекается органическими растворителями и флуоресцирует красно-оранжевым светом. Максимум в спектре возбуждения экстракта находится в области ~540 нм, а максимум излучения 580 нм.

Наибольшая яркость свечения наблюдается при извлечении смесью хлороформа и ацетона (7 : 3) из водной фазы с pH = 6, содержащей комплексон III:



Г Для отделения серебра от основной массы свинца, цинка и других мешающих элементов используют раствор дитизона в бензоле.

Навеску металлического свинца (от 0,5 до 5 г) и цинка (от 1 до 20 г) в зависимости от содержания серебра растворяют при нагревании в HNO₃ (1 : 2 и 1 : 1 соответственно) и упаривают досуха для удаления окислов азота (для металлического свинца) и в случае цинка — до 70 мл. Сухой остаток азотнокислого свинца растворяют в 30—40 мл 0,5 н. HNO₃.

Раствор азотнокислого свинца разбавляют водой до объема 100 мл и нейтрализуют аммиаком до момента выпадения гидратов окислов металлов. Избыток гидратов растворяют затем в 3—5 мл HNO₃ до получения 0,5 н. концентрации раствора по азотной кислоте.

К раствору добавляют 4 г мочевины и кипятят в течение 1—2 мин, охлаждают и переводят раствор в делительную воронку, смывая стенки стакана или колбочки 0,5 н. раствором HNO₃.

В воронку добавляют 15 мл раствора дитизона в бензоле и экстрагируют серебро в течение 1 мин. После расслоения фаз на водную и органическую первую

¹ По данным Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината.

отбрасывают, вторую промывают 10 мл воды в течение 30 с и отделяют дитизоновый экстракт серебра.

Резекстракцию серебра из органической фазы осуществляют двукратной обработкой 10 мл разбавленной HNO₃ (1:1). Выделяемые резекстракты собирают в колбочку емкостью 100 мл, упаривают до небольшого объема, добавляют 1 мл H₂SO₄ (1 : 1), 2 мл H₂O₂, нагревают до выделения густых белых паров и охлаждают. Стенки колбочки осторожно обрабатывают четырьмя-пятью каплями NaOH, затем смывают небольшим количеством воды и повторяют вторично операцию выпаривания до появления паров серниго ангидрида.

После охлаждения к сухому остатку осторожно добавляют 10 мл воды, 6 мл буферной смеси, состоящей из равных объемов 4%-ного раствора комплексона III, 0,2%-ного раствора 1,10-фенантролина и 1%-ного раствора двухзамещенного фосфорнокислого натрия.

Полученный раствор с помощью 10 н. раствора NaOH и H₂PO₄ доводят до pH = 6 (по универсальной индикаторной бумажке), переводят в делительную воронку, добавляют затем 1 мл 0,005%-ного водного раствора возина, разбавляют до метки водой, после чего вводят 7 мл смеси ацетона с хлороформом и экстрагируют серебро в течение 1 мин. Органический слой отделяют и анализируют на флуориметре «Спекол» с длиной волны облучающего потока 540 нм и светофильтром ОС-12.

Содержание серебра находят по калибровочной кривой, получаемой на специально подготовленных эталонных растворах серебра. Для построения калибровочной кривой в делительные воронки отбирают 0, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл типового раствора, содержащего 5 мкг/мл серебра, добавляют 30—40 мл 0,5 н. раствора HNO₃, 15 мл дитизона в хлороформе, после чего полученные экстракты анализируют одновременно с пробами и по результатам измерений оптической плотности раствора строят флуориметрическую калибровочную кривую. Анализ проводят с обязательным холостым опытом.

Средняя относительная погрешность для содержаний серебра в пределах 0,0003% не превышает 20% (отн.), для содержаний 0,001% не превышает 10%.

При содержании серебра до 80 г/т его определяют спектрофотометрическим методом.

Экстракционно-фотометрическое определение золота в промышленных продуктах

В работе [182] описаны методы экстракционно-фотометрического определения Au (III) в промышленных продуктах с высоким содержанием тяжелых цветных металлов (золото в сплавах с серебром, пыль от плавки анодного шлама, шлак от переплавки анодного шлама, черновая медь) с помощью хромпирозола I или монобензила.

Определение золота производят из навесок от 0,1 г до 10 г.

При анализе черновой меди поступают следующим образом. Пробу меди массой 10 г обрабатывают в конической колбе емкостью 500 мл 70—80 мл HNO₃ (1 : 1). После прекращения бурной реакции раствор нагревают, избегая сильного кипения. После растворения большей части меди прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают и переносят в мерную колбу емкостью 200 мл. Осадок AgCl промывают декантацией водой пять-шесть раз. Затем отбирают 10—20 мл осветленного раствора, содержащего около 50 мкг золота, прибавляют 2 мл H₂SO₄ (1 : 1), выпаривают до выделения белых паров, смывают стенки стакана водой и вновь выпаривают. После охлаждения сухой остаток смывают водой, прибавляют 10 мл 0,5 н. раствора HCl, три-четыре капли брома и подогревают раствор для удаления избытка брома.

Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят концентрацию HCl до 0,1 н. Отбирают аликвотную часть 5 мл, содержащую 3—20 мкг золота, и строят градуировочный график. Получаемые результаты по точности не уступают пробирному методу.

Построение калибровочного графика для фотометрирования. 10 мл раствора Au (III) концентрацией 100 мкг/мл золота в 0,1 н. растворе HCl обрабатывают 1 мл смеси HCl + HNO₃ (3 : 1) при нагревании, затем прибавляют 2 мл H₂SO₄

(1 : 1) и выпаривают до выделения белых паров. Обработку серной кислотой проводят дважды. К остатку прибавляют 10 мг 1 н. раствора HCl и три-четыре капли брома, нагревают до удаления большей части брома, переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Раствор содержит 10 мкг/мл золота в 0,1 н. растворе HCl. В градуированные пробирки с пришлифованными пробками вводят 5—20 мкг Au (III) с интервалом 5 мкг, 3 мл 0,1 н. раствора HCl, 2 мл 0,03%-ного раствора хромпика в ацетоне, 3 мл хлоридного буферного раствора с pH = 2 (HCl + KCl). Встряхивают 1 мин с 10 мл толуола, отделяют органический слой и дважды промывают 5 мл смеси, состоящей из 5 мл 0,1 н. раствора HCl, 2 мл 0,03%-ного раствора реагента и 3 мл хлоридного буферного раствора с pH = 2. Органический слой переносят в сухую пробирку и дают отстояться 40—60 мин.

Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при толщине слоя 1 см при 520, 560 и 580 нм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 7 (582 нм) относительно экстракта холостого опыта.

В работе [183] предложено использовать диантипирилпропилметан для экстракционно-фотометрического определения золота в черновой меди, медном и медно-хлорном кеке и в хвостах обогащения.

Рекомендована следующая методика: 5 г черновой меди или 10 г медного (медно-хлорного кека) растворяют при нагревании в 20 мл концентрированной H₂SO₄. К охлажденному раствору добавляют 30 мл воды и нагревают до полного растворения сульфатов. Затем прибавляют 30 мл HCl и 10 мл раствора SnCl₂, нагревают до кипения с добавлением бумажной кашицы для лучшей коагуляции осадка. По истечении 2—3 ч осадок отфильтровывают и промывают 4%-ным раствором HCl. Фильтр с осадком переводят в колбу, где проводилось первоначальное осаждение золота, приливают 20 мл HCl, шесть капель HNO₃ и осторожно выпаривают до получения влажных солей. Затем содержимое колбы переводят раствором HCl (1 : 1) в мерную колбу емкостью 25—50 мл и дают отстояться. Аликвотную часть раствора (5—20 мл) переносят в делительную воронку, добавляют соляную кислоту (1 : 1) до объема 25 мл 1%-ным раствором диантипирилпропилметана в CH₃COOH (1 : 1) и 10 мл дихлорэтана. Экстрагируют 1 мин. Экстракт сливают в чистую делительную воронку, дважды промывают 10 мл HCl (1 : 1), добавляют к экстракту 100 мл воды и встряхивают 1 мин. Органический слой переносят в другую делительную воронку, прибавляют 10—15 мл концентрированного раствора NH₄OH, 0,5 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана в уксусной кислоте и встряхивают в течение 1—2 мин. Через 30 мин дихлорэтановый раствор фильтруют в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность.

Калибровочный график строят, исходя из раствора с концентрацией золота 25 мкг/мл.

В работе [184] сообщается об определении золота в черновой меди, цинке и кадмии реагентом викторий голубой (4R). Рекомендована следующая методика. 0,5—1,0 г анализируемого металла, содержащего до 20 мкг золота, растворяют при слабом нагревании в 20 мл смеси HCl и HNO₃ (1 : 1); цинк и кадмий растворяют в 20 мл H₂SO₄ (1 : 2) при слабом нагревании, в затем вводят 10 мл смеси HCl + HNO₃. К раствору добавляют 20 мл 3 н. раствора H₂SO₄ (1 : 1) и выпаривают до получения влажных солей; остаток растворяют в 10—20 мл 3 н. раствора H₂SO₄ и переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, вводят 0,3 мл 0,1%-ного раствора реагента 4R и 5 мл бензола. Экстрагируют 1 мин и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 610 нм и толщине слоя 0,5 мм.

Флуориметрический метод определения золота в черновой меди получил распространение в лабораториях ряда предприятий медной промышленности.

Электрометрические методы

Полярграфический метод [129, с. 29—44; 185; 186]. В институте неорганической химии СО АН СССР разработан вольтамперометрический метод определения золота в тиомочевинных и цианистых растворах с высоким содержанием железа.

Растворы, содержащие тиомочевину, во избежание окисления последней на аноде, предварительно разрушают смесью азотной кислоты и перекиси водорода при нагревании до получения влажных солей. Затем по обычной методике золото переводят в хлоридный комплекс. К остатку солей после упаривания добавляют фоновый раствор (0,5 М HCl) и проводят полярографирование. Рабочий электрод — графитовый стержень, электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод.

Потенциал предварительного электролиза равен 0,4 В. Определения ведут по калибровочному графику, при построении которого стандартные образцы золота переходят все операции анализа для идентификации условий определения. Чувствительность определения составляет 0,01 мкг/мл. Коэффициент вариации метода не превышает 5%.

Амперометрическое определение золота. В последние годы опубликовано много работ этого направления, выполненных в Советском Союзе. В качестве индикаторного электрода чаще всего используют вращающийся платиновый электрод и титрование ведут по току окисления реагента. В основе методик титрования используют способы, предусматривающие образование труднорастворимых осадков с различными органическими реагентами и, гораздо реже, окислительно-восстановительные реакции. Анализируемые соединения — всегда комплексные хлориды.

При определении золота в основу методик титрования закладывают реакцию либо комплексобразования, либо осаждения, либо восстановления трехвалентного золота до одновалентного или до металла. К реакциям первого и третьего типа относится титрование тиомочевинной, которое может быть проведено как по току восстановления, так и по току окисления тиомочевины.

Титрование золота тиомочевинной не мешают большие количества платины, родия, иридия и меди, в то же время присутствие палладия и ртути, образующих более устойчивые комплексы с реагентом, затрудняют титрование.

Метод пригоден для определения золота в пределах $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-7}$ М и испытан на производственных пробах.

По другому способу, описанному в работе [187], для титрования золота рекомендуется ряд серусодержащих реагентов, образующих с золотом труднорастворимые соединения. Так, при титровании дитиодитиокарбаматом можно определить от 0,4 до 4 мг золота в 50 мл в присутствии Zn, Cd, Te, Ni, Mn. Конечная точка определяется при этом с азотнокислым свинцом в качестве индикатора.

Другой реагент — 1-фенил-2,4-дитиобурет [188] — более избирателен, чем дитиодитиокарбамат. Его рекомендуют для определения 0,05—2 мг золота в присутствии большого избытка Rh, Си, Fe, Ag, ионов хлора (Cl⁻) и NO₃; наличие палладия и большого количества иридия затрудняет титрование¹. В основе метода титрования с унитиолом [189] [2, 3-димеркаптопропансульфонат натрия] лежит восстановление Au (III) до Au (I) и образование труднорастворимого соединения золота (I) с унитиолом. Минимально определяемое количество золота составляет 50 мкг в 25 мл. Наличие меди и железа затрудняет определение золота. Избыток железа можно замаскировать с помощью фторидов.

Многие электрохимические методы используют свойства трехвалентного золота восстанавливаться до одновалентного или до металла. Применение в качестве восстановителя соли Мора и желтой кровяной соли позволяет определять до $2,5 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ М золота соответственно [190]. Метод достаточно избирателен, его используют при анализе черновой меди.

Пирамидон восстанавливает Au (III) в азотнокислом растворе до металла, а в растворе бромистоводородной кислоты — до Au (I). Титрование проводят по току восстановления Au (III). Хорошими титрантами-восстановителями являются также гидрохинон, метол, p-аминофенол, p-фенилендиамин.

В практике пробирного анализа полярографический метод иногда применяют для определения золота в серебрянозолотых корольках для случая, когда взвешивание их на пробирных весах не обеспечивает получения достаточной надежности.

¹ Эти примеси, как правило, отсутствуют в промышленных цианистых растворах, получаемых в процессе цианирования золотосодержащих руд.

Радиоактивационное определение благородных металлов в минеральном сырье и технологических продуктах

В течение последней четверти века в связи с развитием атомной техники уделяется большое внимание разработке и внедрению радиоактивационных методов анализа руд, горных пород и различных промышленных продуктов.

Чувствительность непосредственного определения благородных металлов этим методом достигает 10^{-6} — 10^{-12} г, а точность — в пределах ± 10 —20%. В современной аналитической практике радиоактивационный метод успешно сочетается с различными способами концентрирования определяемых компонентов, что позволяет повышать чувствительность их определения на три-четыре порядка.

Радиоактивационный метод обладает рядом достоинств: независимостью результатов анализа от чистоты применяемых реагентов, возможностью определения всей группы благородных металлов из одной навески образца и применения метода носителей, позволяющего включать незначительные, но специфические химические операции, что ускоряет и облегчает анализ. Существенным является также и то, что техника химической обработки облученных образцов близка к обычным химическим методам.

В радиохимических схемах очистки и разделения определяемых элементов используются главным образом классические методы аналитической химии благородных металлов, что позволяет в ряде конкретных случаев использовать простые, хорошо отработанные химические операции.

Инструментальные методы активационного анализа имеют большое значение при решении проблем комплексного освоения горнорудного сырья с продолжительностью определения полезных спутников (Co, Se, Cu и др.) от 3 до 15 мин.

В последних разработках Института ядерной физики АН УССР [191] отмечается, что использование методов радиоактивационного анализа позволяет осуществлять массовые анализы проб в автоматизированном варианте с помощью специализированных установок.

При этом весь процесс анализа складывается из следующих стадий: подготовки пробы к анализу; активации, выдержки и измерения навески активной пробы; обработки полученной информации и выдачи результатов.

Из числа методов анализа, основанных на применении радионуклидных источников и радиометрических приемов при регистрации ионизирующих излучений, в настоящее время наиболее распространенное получает так называемый рентгено-радиометрический метод.

Этот метод основан на возбуждении атомов анализируемых элементов с помощью излучения радионуклидного источника и измерения интенсивности характеристического излучения возбужденных атомов с использованием специальной радиометрической аппаратуры.

Промышленность Советского Союза выпускает сейчас несколько серий рентгено-радиометрических анализаторов для элементного анализа порошковых проб и растворов: «Минерал-3», «Квант», «Феррит», БРА-6 и др., а также компактные переносные приборы для определения элементного состава без отбора проб: «Гагарин», «Минерал-4» и др. Продолжительностью анализа этим способом различных металлов сокращается в несколько раз при значительном снижении стоимости анализов и существенном повышении производительности труда аналитиков.

Рентгено-радиометрический метод анализа обладает рядом важных достоинств, способствующих его широкому внедрению в практику (он получает распространение в том числе и при анализе целого ряда продуктов, содержащих благородные металлы). От других ядерно-физических методов анализа РРМ выгодно отличается своей универсальностью, простотой проведения анализа, полной безопасностью для обслуживающего персонала с точки зрения влияния ионизирующих излучений.

Благодаря компактности анализирующей аппаратуры и простоте операций при проведении анализа метод может быть успешно применен в условиях стационарной лаборатории: анализы этим методом могут выполняться непосредственно на рабочем месте технолога, обогатителя, металлурга и других специалистов, для которых оперативность определений имеет важное значение.

К настоящему времени разработано два варианта метода: флуоресцентный и абсорбционный.

Определение кларковых содержаний золота в горных породах радиоактивационным методом. При определении кларковых содержаний золота наиболее важными требованиями с учетом возрастающих объемов аналитических работ следует считать производительность, чувствительность и точность. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают радиоактивные методы анализа в сочетании с предварительным обогащением анализируемой пробы различными приемами и способами.

Одним из перспективных способов селективного радиохимического выделения золота является ионообменный метод.

Исследования показали, что общие потери при химическом разложении пробы и последующей ионообменной сорбции выделенного золота не превышают 10%, что позволяет надежно использовать метод подготовки пробы для последующего радиоактивационного анализа. При достаточной навеске исходного вещества коэффициент вариации изменяется в пределах от 5 до 20%, что можно считать вполне удовлетворительным при определении кларковых содержаний золота.

В работе [191] предлагается следующая методика для выполнения серийных анализов бедных по золоту проб. Навеску массой 5 г измельченной пробы облучают вместе с подготовленным эталоном потоком нейтронов величиной 10^{12} нейтрон/см²/с⁻¹ в течение 30 мин. После «охлаждения» образцов в течение 7 сут в присутствии 1 мг золота, вводимого в качестве носителя, образцы растворяют в кипящей царской водке. Полученные индивидуальные растворы разбавляют водой в три-четыре раза и фильтруют непосредственно через колонку высотой 20 мм и диаметром 2 мм, наполненную слоем смолы высотой 4—5 мм. На одно определение используют около 15 мг ионообменной смолы (АВ-17) крутистой — 0,07 мм в хлоридной форме. Колонку готовят в виде тонкой подэтиленовой трубочки и используют однократно. Раствор общим объемом около 35 мл пропускают через колонку со скоростью 0,5—1 мл/мин. Колонку промывают 3—5 мл воды, затем снимают (при необходимости запаивают) и измеряют спектр γ -лучей на сцинтилляционном спектрометрическом кристалле иодистого натрия с коллодием. В случае необходимости запаивания колонка может быть подвергнута повторной активации для определения химического выхода золота. Химический выход может быть также определен с внесением в облученную пробу индикатора ¹⁹⁸Au без носителя. Значение химического выхода чаще всего находится в пределах 90—98%. Спектр γ -излучения состоит из практически одного излучения ¹⁹⁸Au, и период полураспада совпадает в пределах ошибки эксперимента с табличным значением. Для получения надежных результатов анализа используют эталоны с содержанием по золоту, близким по отношению к анализируемым образцам. По этим же причинам не рекомендуется проводить одновременное облучение образцов в одном контейнере с содержащими золото, различающимися более чем на три порядка.

Чувствительность определения золота составляет 10^{-6} % (с учетом критерия утренней флуктуации тона). Точность метода проверена многочисленными анализами образцов с известным содержанием золота. Производительность аналитика при анализе подготовленных проб составляет до 30 определений в смену. Метод использован для массового анализа различных типов горных пород и минералов с содержанием золота 10^{-4} — 10^{-8} %.

6. Комбинированные методы анализа

Пробирно-спектральный метод

Спектральный анализ в сочетании с пробирным методом концентрирования благородных металлов открывает широкие возможности количественного определения этих металлов в рудах, отвальных продуктах (хвостах) и в различных бедных материалах металлургического производства.

Пробирный метод анализа в этом случае рассматривается как способ, обеспечивающий предварительную концентрацию благородных металлов в свинцовом сплаве и их полное отделение от сопутствующей породы и примесей. Позволяет анализировать большие навески исходных материалов, он служит хорошим сред-

ством усреднения их состава и при достаточном выходе свинцового сплава, избыток восстановителя в шихте и жидком шлаке обеспечивает надежное и полное коллектирование золота, серебра и почти всех металлов платиновой группы.

В аналитической практике последних лет получили распространение следующие варианты пробирно-спектрального определения благородных металлов:

- 1) прямой спектральный анализ свинцового сплава;
- 2) анализ золотосеребряных корольков;
- 3) анализ золотосеребряных корольков после квартования их серебром и медью.

В основу определения серебра по первому способу положена методика спектрального определения примесей в свинце [122, с. 232—234]. Для анализа используют спектрограф ИСП-28 (ИСП-30) с искровым возбуждением при мягком режиме работы генератора ИГ-2: емкость 0,01 мФ, индуктивность 0,55 мГн, сила тока 1,4 А. Головной эталон готовят сплавлением 50 мг серебра со 100 г чистого по серебу свинца. Остальные эталоны готовят последовательным разбавлением. Приготовленные эталоны контролируют пробирным и спектральным методами в соответствии со схемой, предусмотренной для определения примесей в свинце по ГОСТ 3778—65.

Для анализа используют наиболее чувствительную линию серебра 328,1 нм. В качестве линии сравнения берут линию свинца 326,2 нм. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$, наклон 45°. Минимально определяемое содержание серебра составляет 1 г/т. В конечное определение вносят поправку на содержание серебра в исходном гlette. Воспроизводимость метода характеризуется коэффициентом вариации 8%.

Для повышения чувствительности определения золота и металлов платиновой группы анализ ведут в режиме дугового возбуждения. Анализируемый свинец в этом случае переводят предварительно в порошкообразное состояние растворением в разбавленной HNO_3 с последующим выпариванием до получения сухой соли. Получаемый остаток смешивают с буфером, состоящим из угольного порошка и 0,014% окиси германия в отношении 2 : 1. Германий используют в качестве внутреннего стандарта. Спектры снимают на приборе ДФС-13 в дуге перемещевого тока 19—20 А. В качестве аналитических пар для золота используют линии 267,6 нм (Au) и 269,1 нм (Ge). Чувствительность определения золота составляет 1,5 г/т.

Для повышения чувствительности определения на один порядок рекомендуются проводить предварительное обогащение пробы с помощью активированного угля из азотнокислых растворов.

По окончании сорбции уголь отфильтровывают и сжигают в муфеле при 600°С. В золу, полученную после прокалывания, добавляют основу в виде азотнокислого свинца и смешивают с буфером.

Головной эталон готовят сплавлением металлического золота с чистым свинцом. Затем его разлагают разбавленной HNO_3 и выпаривают до получения сухих солей. Остальные эталоны готовят последовательным разбавлением головного эталона основой в интервале требуемых концентраций.

Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$. Коэффициент вариации для золота составляет 10%.

На Чимкентском свинцовом заводе конечную операцию пробирного определения золота и серебра после купелирования заканчивают спектральным определением, выполняемым следующим образом [121, с. 92—94]. Получаемые в процессе купелирования золотосеребряные корольки (после предварительного прокатывания и взвешивания на корольковых весах) помещают в фарфоровые тигельки, куда добавляют несколько миллилитров HNO_3 (1,4 г/см³). После растворения серебра к золоту добавляют 2 мл царской водки. После того как золото растворится, в раствор добавляют 100—400 г угольного буфера, состоящего из угольного порошка, содержащего 0,7% хлористого кобальта и раствор азотнокислого серебра, с расчетом, что суммарное содержание серебра составит 20% от массы угольного буфера. Смесь высушивают при 120°С, перемешивают и передают на спектральный анализ.

Подготовленную пробу набивают в угольные электроды глубиной и диаметром 3 мм и толщиной стенок 0,5—0,6 мм. Спектр фотографируют на приборе ИСП-28

с трехлинзовой системой освещения щели шириной 0,02 мм. Экспозиция 40 с, пластинки СП-2 чувствительностью 16 ед по ГОСТу. Эталоны готовят путем введения типового раствора золота в угольный буфер. Золото вводят концентрацией 0,0001; 0,00025; 0,0005; 0,001; 0,0025 и 0,01%. В приготовленные эталоны добавляют хлористое серебро в количестве 20% от массы буфера.

Фотометрируют аналитические линии золота 267,6 нм, кобальта 265,0 нм. Содержание золота X, %, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{Q \cdot C}{A} \quad (223)$$

где C — содержание золота в угольном порошке, %;

Q — масса угольного порошка, мг;

A — навеска пробы для пробирной плавки, г

Чувствительность определения золота составляет 0,002 г/т, относительная ошибка определения 20%.

Основным достоинством спектрального анализа золотосеребряных корольков пробирной плавки является возможность одновременного определения из одной пробы нескольких компонентов — Au, Ag, Pt, Pd и Rh

Применительно к практике анализа золотосеребряных корольков, получаемых при анализе сульфидных медно-никелевых руд, ЦНИГРИ предусматривает следующий порядок подготовки проб к спектральному анализу.

Серебряные корольки, полученные в результате пробирной плавки (четыре королька, в том числе два — от первичной плавки пробы и два — от переплавки шлаков), объединяют. В случае, если купелирование осуществляли на магниевых капелях, корольки рекомендуется протравливать 10%-ной соляной кислотой при нагревании. При этом растворяются приставшие к корольку мельчайшие частицы материала капели.

После травления корольки промывают дистиллированной водой. Затем массу корольков доводят до 400 мг чистым серебром и плавят в дуговой печи в графитовом тигле. Полученный сплав делят пополам и каждую половину сплава снова плавят для получения нужной сферической формы. Подготовленные корольки проб и эталонов при спектрографировании с дуговым возбуждением зажимают в специальные водоохлаждаемые электрододержатели.

Условия спектрографирования спектрограф ДС-8; щель 0,025 мм; однолинзовая конденсорная система, установленная так, чтобы на щели получилось увеличенное в четыре раза изображение источника; межэлектродный промежуток 2,5 мм, сила тока 5 А, фотопластинки «спектральные» типа П1.

Предварительный обжиг образца при закрытой щели составляет 30 с. На каждой пластинке снимают по два спектра каждой пробы и эталона с разными экспозициями без выключения дуги. Анализ ведут по методу трех эталонов. При определении золота фотометрируют аналитические линии: золота 267,6 нм, серебра (линия сравнения) 313,0 нм

Градуировочные графики для Au, Pt, Pd строят в координатах $\Delta S - \lg C$. В процессе проведения анализа особое внимание рекомендуется обращать на чистоту получаемых в результате пробирной плавки серебряных корольков¹. Концентрацию анализируемых элементов в пробе вычисляют по формуле

$$C_{пр} = \frac{C_{кор} \cdot 0,4}{P} 1000 \quad (224)$$

где $C_{пр}$ — содержание определяемого элемента в пробе, г/т;

$C_{кор}$ — содержание определяемого элемента в корольке, %;

P — навеска пробы, использованная для получения всех объединяемых корольков, г;

10000 — переводной коэффициент для пересчета содержания, г/т.

Чувствительность определения золота в серебряном корольке при исходной навеске 100 г составляет 0,02 г/т, платины 0,04 г/т и палладия 0,012 г/т.

¹ Засяда никеля, например, при проведении спектрального анализа может наладиться на аналитическую линию палладия

Пробирно-химический метод

Для анализа концентратов и продуктов металлургического передела при высоком содержании в них золота и серебра ВНИИцветмет рекомендует применять пробирно-химический метод, предложенный А. Ф. Бухариным (рис. 126) [193, с. 209—220].

Этим методом получают более высокие результаты по серебру в связи с отсутствием его потерь, неизбежных при купелировании свинцовых сплавов, и достигающих иногда 10—15%.

Результаты определения серебра весовым гидразинным способом в среднем не отличаются от соответствующих данных, получаемых обычным пробирным

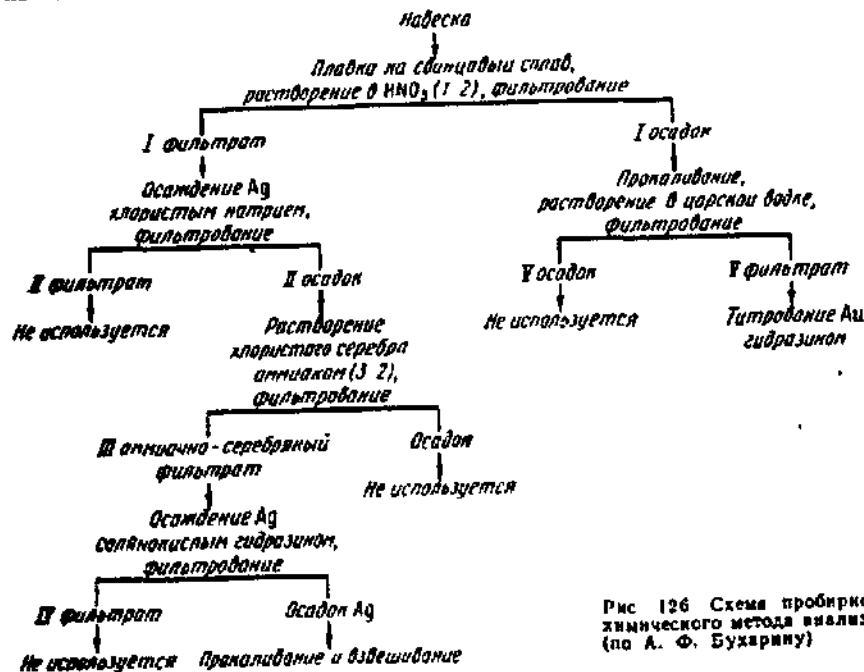


Рис 126 Схема пробирно-химического метода анализа (по А. Ф. Бухарину)

анализом с учетом необходимых поправок на потери золота и серебра в шлаках и капелях.

Достоинство метода состоит в избегании поправок на засаду тяжелых металлов в золотосеребряной корольке.

В некоторых случаях при анализе технологических продуктов, содержащих, кроме золота и серебра, платиновые металлы, лучшие результаты по золоту и серебру получаются при непосредственном химическом анализе свинцового сплава.

Получаемые свинцовые сплавы сокращают частично шербераванием и подвергают химической обработке с последующим определением необходимых элементов титриметрическими или инструментальными методами.

Пробирно-абсорбционный метод

В связи с расширением диапазона использования атомно-абсорбционного метода анализа в аналитической практике в последние годы наметилась тенденция к сочетанию этого метода с пробирным определением золота, серебра и других благородных металлов.

В первоначальном виде такое направление было предложено для определения содержания золота в золотосеребряных корольках пробирной плавки [121, с. 94—100].

Методика определения золота в этом случае сводится к следующему. Королек от пробирной плавки растворяют в азотной кислоте. К полученному раствору добавляют концентрированную HCl, кипятят несколько минут, после чего разбавляют водой и охлаждают. Осадок хлористого серебра фильтруют и промывают 3 н. раствором HCl, а фильтрат доводят до объема 100 мл в мерной колбе. К раствору прибавляют 10 мл изоамилового спирта и встряхивают. Органический слой, полученный в результате экстракции, отделяют и расплющивают в пламени горелки. Чувствительность определения золота при исходной навеске массой 100 г составляет, как и при пробирно-спектральном методе, 0,02 г, продолжительность анализа, однако, сокращается в три—пять раз.

Данный способ позволяет определять содержание золота в корольках на медной основе и в медно-серебряных корольках.

Комбинированный пробирно-атомно-абсорбционный метод анализа золота и серебра в минеральном сырье, разработанный в ЦНИГРИ [192], был усовершенствован путем определения указанных компонентов из предварительно сокращенных до массы 0,2—2 г свинцовых сплавов.

Ход анализа. Сокращенный свинцовый сплав, полученный в результате неполного купелирования, растворяют при нагревании в HNO₃ (1:4). Для предупреждения выделения AgCl в раствор вводят 1 мл 5%-ного раствора Hg(NO₃)₂. После растворения сплава раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл. Фильтр промывают водой и объем доводят до метки для определения серебра.

Остаток на фильтре заливают свежеприготовленным раствором царской водки (1:3) и растворяют при нагревании в течение 30—40 мин. Раствор после охлаждения переводят в мерную колбу емкостью 50 мл для определения золота.

Атомное поглощение золота и серебра измеряют по наиболее чувствительным спектральным линиям 243,2 и 328,1 нм соответственно.

Источником излучения служат лампы с полым катодом при силе тока на лампах 10—12 мА. Используют воздушно-пропановое пламя.

Метод обеспечивает определение золота и серебра в растворе с чувствительностью на 1% поглощения 0,1 и 0,05 мкг/мл соответственно.

Из навески пробы массой 50—100 г чувствительность одновременного определения этих элементов пробирно-атомно-абсорбционным методом при использовании в пробирной плавке в качестве коллектора ацетата свинца составляет 0,005—0,1 г, при этом чувствительность определения серебра ограничена наличием его в применяемом коллекторе.

При более низких содержаниях золота рекомендуется проводить предварительное концентрирование его с помощью экстрагирования изоамиловым спиртом, что при соотношении фаз V_{орг}/V_в = 1/10 повышает чувствительность определения золота до 0,005 г/т.

Установлено, что при неполном купелировании свинцового сплава до массы 0,5—4 г потери золота и серебра являются незначительными.

Ошибка воспроизводимости метода для содержания золота $\lambda \cdot 10^{-4}$ % не превышает 5—10% (отн.). При меньшем содержании золота в пробе $\{(1-2) \cdot 10^{-6} \%$ %] ошибка воспроизводимости, установленная на примере анализа медно-никелевых сульфидных руд, содержащих металлы платиновой группы, составляет 10% (отн.).

Химико-адсорбционный метод

Для обеспечения поисков солевых ореолов золота, а по ним и коренных источников рудного золота с тонким дисперсным распределением металла в геологоразведочной практике используют так называемую спектроскометрическую съемку (с применением спектрального метода на последующем этапе анализа проб).

Сущность этого способа, предложенного Н. И. Сафроновым [193] и усовершенствованного в ЦНИГРИ [194], состоит в следующем. Среднюю пробу золото-

содержащей руды измельчают до 0,074 мм и обжигают в плоских фарфоровых тарелочках в муфельной печи при 550—600°С в течение 1,5—2 ч. Толщина обжигаемого слоя не должна превышать 5 мм. После обжига отбирают 10 г огарка. При наличии в пробе повышенного количества железа огарок обрабатывают в течение 10—15 мин концентрированной соляной кислотой (30—40 мл) при нагревании для разбавленной азотной кислотой (1 : 1). Получаемый раствор фильтруют через воронку Бюхнера.

К осадку добавляют 16 мл царской водки и содержимое подогревают в течение 1 ч на песчаной бане при 70—75°С и непрерывным помешиванием. Если имеется механический перемешиватель, эту операцию осуществляют в колбах или в цилиндрических склянках с притертыми пробками одновременно с несколькими пробками, что ускоряет проведение анализов при массовых определениях.

По истечении 2 ч агитации колбы доливают водой до метки (на 150 мл) и содержимое их фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок отбрасывают, а фильтрат, содержащий золото в виде HAuCl_4 , переводят в стаканы, где золото адсорбируют 750 мг тонко измельченного порошка карболена. Адсорбция длится около 10 мин при непрерывном перемешивании пробы. Золото, адсорбированное карболоном, переносят на складчатый фильтр и промывают водой. Фильтр с карболоном аккуратно складывают в фарфоровую лодочку (№ 4 или 5), подсушивают в сушильном шкафу и озоляют в муфельной печи при 500°С (не допускать перегрева пробы во избежание повышенной летучести хлорного золота). Для равномерного и полного сгорания карболена его распределяют на лодочке специальным крючком ровным слоем. Продолжительность сжигания составляет 20—25 мин. Полученную золу взвешивают и набирают затем в угольные «электроды-уголки», изготовленные из спектрально чистых углей. При этом глубина cratera электрода не должна быть больше высоты «уголка».

Пробу сжигают в течение 2—3 мин до полного сгорания. Спектр снимают на спектрографе НСП 28 с шириной щели 0,012 мм при силе тока 7—8 А на фотопластинках «спектральная» типа 1. Проявление пластинок производят в течение 3 мин при 20°С.

Для расшифровки спектрограмм пользуются аналитическими линиями золота 242, 796, 267, 595 и 247, 83 нм, полученными из растворов определенных концентраций по золоту.

Этот метод позволяет определять содержание золота в пробах в пределах 10^{-2} — 10^{-4} % и даже $5 \cdot 10^{-5}$ % (0,5 г/т) и ниже с точностью до 20—30% (отн.). Предельная чувствительность метода при пересчете на исходную навеску составляет $3 \cdot 10^{-6}$ % (0,03 г/т) при достигаемой степени концентрации золота по отношению к исходному содержанию более чем в триста раз. Один лаборант в смену при механическом перемешивании проб может выполнить этим методом до 50 определений.

При анализе медно-никелевых руд химико-спектральным методом от пробы после предварительного ее разложения и перевода благородных металлов в раствор отбирают aliquотные части раствора и выпаривают в смеси с спектральным углем, после чего спектрографируют.

Метод рекомендуется для определения золота, серебра и металлов платиновой группы в медно-никелевых рудах с содержанием их в пределах $15 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ г.

Пробирно-колориметрический метод

Для повышения точности определения золота и серебра при анализе бедных руд в технологических продуктах пробирным методом во ВНИИцветмете [68, с. 9—16] предложен комбинированный пробирно-колориметрический метод. По этому методу определение золота и серебра производят из одной исходной навески. Пробирную плавку ведут по шихте, соответствующей анализируемому продукту.

При содержании серебра в пробе более 5 г/т его определяют по обычной схеме после купелирования всего свинцового сплава. При меньших содержаниях серебра свинцовый сплав взвешивают, затем от него отбирают навеску массой 5 г для определения серебра, а остальной материал купелируют для определения золота.

Для предотвращения потери золота при купелировании бедных по серебру проб к свинцовому сплаву и в «нулевую» пробу дают присадку металлического серебра, не содержащего золота.

Определение золота. Золото серебряный корольек растворяют при нагревании в 3—4 мл HNO_3 (1,06 г/см³) и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 2—3 мл царской водки (1 : 1) и 4 мл HCl (1 : 7). Раствор переносят в делительную воронку, доливают водой до 40 мл (по метке), прибавляют шесть капель перекиси водорода, 25 мл бензола или толуола, 1 мл 0,2% ного раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют в течение 1 мин. Экстракт собирают в сухую колбочку емкостью 50—100 мл, закрывают ее и через 30 мин измеряют светопоглощение на электрофотоколориметре ФЭК Н 57 со светофильтром № 6 при $\lambda = 584$ нм в 20 или 50 мм кювете в зависимости от содержания золота. Нулевым раствором служит применяемый экстрагент.

Для построения калибровочного графика берут 5 мл раствора хлорного золота, содержащего 0,1 мг/л золота, и выпаривают на водяной бане до получения влажных солей. Остаток повторно обрабатывают с добавлением 1—1,5 мл царской водки и снова выпаривают. К остатку прибавляют пять капель царской водки (1 : 1), 12,5 мл HCl (1,19 г/см³), переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор пригоден только в день употребления.

В делительную воронку последовательно отбирают от 0 до 1,6 мл раствора золота (для 50 мл кюветы) или от 0 до 4 мл раствора (для 20 мм кюветы) с интервалами соответственно 0,2 или 0,5 мл. Добавляют до 4 мл соляной кислоты (1 : 7), затем до 40 мл воды и далее поступают так же, как и при анализе пробы.

Определение серебра. 5 г свинцового сплава растворяют в 65 мл HNO_3 (1 : 3) и выпаривают до объема 5—10 мл. Охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют по метилоранжу до pH = 4 50%-ным раствором уксуснокислого натрия. Переводят раствор в делительную воронку, разбавляют до 40 мл ацетатным буферным раствором с pH = 4 (11,5 мл ледяной уксусной кислоты и 5,44 г уксуснокислого натрия в 1 л раствора). Затем прибавляют 20 мл разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди¹ и встряхивают воронку с раствором в течение 2 мин.

После отстаивания сливают слой четыреххлористого углерода в сухую колбочку емкостью 50—100 мл. Спустя 20—30 мин измеряют светопоглощение раствора на фотозлектроколориметре ФЭК Н 57 со светофильтром № 3 при $\lambda = 453$ нм.

Нулевым раствором служит четыреххлористый углерод. Одновременно с пробой экстрагируют 40 мл буферного раствора с 20 мл разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди. Находят разницу светопоглощения «холостой» пробы и по калибровочной кривой определяют количество серебра в пробе.

Для построения калибровочной кривой берут 4,8—20 мкг (1 серия) или 10—70 мкг (II серия) серебра в виде раствора AgNO_3 , разбавляют до 5—7 мл водой, нейтрализуют 50%-ным раствором уксуснокислого натрия до pH = 4 по метилоранжу, переводят в делительную воронку и разбавляют до 40 мл ацетатным буферным раствором, прибавляют 20 мл разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди (для I серии 10 мл крепкого раствора разбавляют до 200 мл) и встряхивают 2 мин. Далее поступают так же как и при анализе пробы.

Чувствительность определения золота из золото-серебряного королька по реакции с кристаллическим фиолетовым при исходной навеске пробы 50 г составляет 0,02 г/т.

Серебро при его содержании в пробе менее 5 г/т определяют колориметрически в свинцовом сплаве с диэтилдитиокарбаматом меди. Чувствительность метода равна 0,5 г/т.

¹ Реагент готовят следующим образом: 40 мл CuSO_4 растворяют в 40 мл воды, раствор подщелачивают аммиаком до pH = 9, прибавляют 4,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют четыреххлористым углеродом частями по 20 мл до получения бесцветного экстракта. Собравшие неводные экстракты дважды промывают водой, переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом. В день употребления 10—15 мл раствора разбавляют четыреххлористым углеродом в колбе емкостью 200 мл.

Нейтронно-активационный метод определения золота с предварительной тигельной плавкой [195, 196].

При определении кларковых содержаний золота в горных породах ($1-4 \cdot 10^{-7}\%$) применение спектрального химического и пробирного анализов ограничено. В первом случае ограничена величина навески, что делает пробу недостаточно представительной, во втором не обеспечивается полнота извлечения золота, в третьем не достигается нужная чувствительность.

Для повышения чувствительности при выявлении малых количеств золота в метеоритах, горных породах и рудах применяют метод нейтронной активации, основанный на радиохимическом выделении золота. Масса анализируемых этим методом навесок не превышает 1 г, что при неравномерном распределении золота в аналитических пробах не позволяет применять метод в производственных условиях.

При тигельной плавке переходящие в свинцовый сплав вместе с золотом медь, сурьма, никель, кобальт и другие элементы под воздействием электронного потока реактора очень мало мешают измерению γ -активности изотопа ^{198}Au . С другой стороны, породообразующие элементы, а также натрий и частично, мышьяк и сурьма, мешающие нейтронно-активационному определению золота, либо выгорают в процессе тигельной плавки, либо переходят в шлак. В свою очередь коллектор золота — свинец по ядерным характеристикам удобен для определения в нем малых количеств золота, так как практически не активируется в нейтронном поле реактора. Подготовку проб к пробирной плавке и саму плавку выполняют по обычной схеме.

Более тщательно лишь обрабатывают свинцовый сплав, с поверхности которого удаляют остатки шлака. Для этого конусы получаемого сплава массой 28—30 г промывают азотной кислотой и дистиллированной водой, после чего из них вырубают диски диаметром 18 мм и толщиной 0,7—0,8 мм. Масса дисков составляет не более 4 г*.

Диски облучают в дальнейшем вместе с эталонами. В качестве эталонов применяют либо такие же диски свинцовых сплавов с точно установленным содержанием золота, либо специальные полиэтиленовые диски с предварительно нанесенным раствором HAuCl_4 и высушенным затем под инфракрасной лампой.

Облучение проводят в горизонтальном канале реактора ВВР с величиной потока нейтронов 10^{12} нейтрон/см²/с; дубликаты дисков, кроме того, облучают во внешних каналах реакторно-импульсного реактора ИИИ, где за один импульс продолжительностью 2,0 мкс реализуется поток величиной $8-10^{13}$ нейтрон/см²/с. Продолжительность активации зависит от потока нейтронов и величины ожидаемых содержаний золота. Практически на реакторе ВВР диски свинцового сплава при содержании золота 1,0 г/т облучают 30—40 с, а при содержании 0,01 г/т 10 мин.

На реакторе ИИИ соответственно диски облучают либо в течение одного импульса, либо реактор выводится в режим стационарной мощности и диски облучают в потоке 10^{11} нейтрон/см² в течение 30—40 мин.

Перед облучением на реакторе ВВР диски упаковывают в полиэтиленовые кассеты цилиндрической формы (диаметр кассет 24 мм, высота 6—8 мм). В каждую кассету вкладывают до 10 дисков вместе с эталонами. Кассеты с помощью пневмотранспортной системы поступают в канал реактора. После облучения измеряют значение γ -спектрального излучения наведенной активности проб и эталонов.

В свинце в результате реакции неупругого рассеяния нейтронов образуется изотоп $^{204\text{m}}\text{Pb}$ с периодом полураспада $T_{1/2} = 66,9$ мин, заметно меньшим периодом полураспада радиоактивного изотопа ^{198}Au (2,7 дня).

После «охлаждения» проб вклад γ -линий свинца становится практически незаметным. В сплавах, полученных при плавке образцов некоторых типов руд и измеренных через несколько часов значений активации, на общем спектре наблюдается только одна четкая линия изотопа ^{198}Au ($E\gamma = 0,412$ МэВ). Продолжи-

тельность «остывания» дисков определяется условиями эксперимента и составляет от нескольких часов до нескольких суток.

Замечено, что при анализе некоторых типов руд могут возникать помехи за счет активации меди, сурьмы и серебра. Мешающее влияние меди (изотоп ^{64}Cu) устраняют либо удлинением времени остывания образца, либо путем использования кадмиево-борного экрана. Спектр измеряют через несколько часов после облучения. Мешающее влияние меди практически полностью устраняется благодаря тому, что у золота имеется сильный резонанс активации в надтепловой области, в то время как у меди сечение активации в широкой области энергий идет по закону $1/v$.

Сурьма в процессе плавки переходит в свинцовый сплав. Однако линии золота и сурьмы на γ спектре хорошо разрешаются, и поэтому сурьма не вносит существенных ошибок в результаты оценки интенсивности линий золота.

Мешающего влияния серебра, никеля и кобальта при кратковременном облучении и принятом времени остывания сплавов не отмечалось.

Гамма-спектры облученных свинцовых дисков и эталонов измеряют с помощью сцинтилляционного детектора γ -излучения с кристаллом NaI(Tl) размером 70×70 или 150×150 мм и многоканального амплитудного анализатора АИ = 256. Средняя продолжительность измерения, обеспечивающая статистическую точность 1%, составляет в зависимости от содержания золота и времени остывания 1—3 мин.

Порог чувствительности метода в области малых количеств золота ограничен фоновым содержанием золота в глете. Холостой плавкой содержание золота в применяемом глете установлено в пределах $0,86 \cdot 10^{-3}$ — $1,3 \cdot 10^{-3}$ г/т. Эти данные наряду с результатами анализа более 150 проб позволяют утверждать, что порог чувствительности пробирно-нейтронно-активационного анализа находится на уровне 0,01 г/т.

Воспроизводимость метода при содержании золота в образце 1,0 г/т, по данным произведенных испытаний, составила 19,5%, в том числе воспроизводимость собственно активационного анализа оказалась близкой к 2%.

Определение серебра в свинцовых сплавах после тигельной плавки можно вести по короткоживущим изотопам ^{106}Ag (24,5 с) и ^{108}Ag (2,42 мин) или по долгоживущему изотопу $^{107\text{m}}\text{Ag}$ (253 дня). Чувствительность определения серебра ограничивается естественным содержанием серебра в глете и составляет $1 \cdot 10^{-4}\%$ (1 г/т). В 1975 г. в ЦНИГРИ разработан новый вариант комбинированного пробирно-активационного определения малых количеств золота в минеральном сырье [197].

В отличие от метода, изложенного в работе [195], золото концентрируют в свинцовом сплаве предварительным сокращенным купелированием до 0,2—1 г. Установлено, что в этих условиях (при неполном купелировании свинцового сплава) потери золота при купелировании практически отсутствуют.

Сокращенный таким способом свинцовый сплав облучают в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см²/с в течение 0,1—1 ч в зависимости от предполагаемого содержания золота.

Эталон готовят при этом нанесением аликвотной части раствора золото-хлористоводородной кислоты (5 мкг в расчете на металл) на полоски фильтровальной бумаги. После выдерживания облученных образцов и эталонов в течение 1—2 дней измеряют радиоактивность изотопа ^{198}Au полупроводниковым детектором ДГДК объемом 40 см³. Разработанный метод используют для анализа большого количества геологических проб на золото.

Метод дает возможность определять содержание золота из представительной навески материала (50—100 г) с пределом обнаружения 0,02 г/т.

Применение уксуснокислого свинца вместо глета в пробирной плавке позволяет достичь предела обнаружения 0,002 г/т. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,01.

Пробирно-активационный метод позволяет определять из одной навески, кроме золота, также и некоторые металлы платиновой группы (платину, иридий) с пределом обнаружения соответственно 1,0 и 0,001 г/т при относительном стандартном отклонении не более 0,01.

* Диски могут вырубаться из любого участка сплава, поскольку поверочные испытания показали, что золото по всему объему сплава распределяется равномерно.

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Глава XV. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ

Из всех известных методов количественного определения платины и палладия в рудах и технологических продуктах проби́рный метод анализа является наиболее простым, быстрым и общедоступным

Применение проби́рного метода для определения указанных металлов основано на их свойстве легко образовывать сплавы со свинцом и серебром, имеющие низкую температуру плавления, и способности свинца легко отделяться от сплавов платины и палладия с серебром при окислительном плавлении свинцового сплава.

При химической обработке серебряного королька, получаемого в результате купелирования свинцового сплава, платина и палладий легко отделяются от родия, рутения и иридия, что позволяет использовать проби́рный метод для анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы

Родий, иридий, рутений и осмий по физическим и химическим свойствам в меньшей степени удовлетворяют условиям проби́рного анализа Из этих металлов лишь родий сплавляется со свинцом Рутений, иридий и осмий не образуют сплавов со свинцом и серебром Однако родий и иридий легко сплавляются с платиной и палладием и образуют с ними твердые растворы Аналогичными свойствами некоторые из этих металлов обладают и по отношению к золоту В таких сплавах растворяется рутений Свойства родия, иридия и рутения образуют сплавы с платиной, палладием и золотом облегчают сплавление их со свинцом и серебром Таким образом, платина, палладий и золото способствуют лучшему коллектированию указанных металлов свинцом и серебром и, удерживая их в этих сплавах, предупреждают механические потери родия, рутения и иридия при плавке и купелировании

Соединения о проби́рном анализе осмия весьма ограничены Трудность коллектирования родия, рутения и иридия свинцом и серебром при проби́рном анализе объясняется также и тем, что эти металлы при высоких температурах образуют устойчивые окислы и соли, являющиеся причиной высоких потерь их при окислительных плавках в проби́рном анализе

1. Общая характеристика руд и продуктов, содержащих металлы платиновой группы

Медно-никелевые руды характеризуются относительно низким содержанием платины и палладия (от 10^{-4} до 10^{-2} %) Важнейшая особенность этих руд — тонкодисперсное распределение в них металлов платиновой группы Только платина и часть палладия представлены в них в виде отдельных минералов, преимущественно в форме очень тонких вкраплений Большая часть палладия, родия, рутения и иридия тесно ассоциирована с сульфидами никеля, меди и железа в форме изоморфных примесей

Из известных природных минералов и сплавов, содержащих металлы платиновой группы, важнейшими являются
1) самородные металлы и сплавы Сюда относятся а) ферроплатина, долаксен, корилскит и другие сплавы, содержащие 70—85% Pt, железо и небольшие количества меди, никеля, олова и других платиновых металлов, б) порпещит (Pd—Au), родит (Rh—Au) и др.

2) сульфиды, арсениды, антимониды, станиды. К ним принадлежат хуперит (PtS), браггит (Pt, Pd, NiS), сперрилит (PtAs₂), стибнопалладинит (Pd₂Sb), станнопалладинит (Pd₂Sn₂), лаурит (RuS₂) и др

Пустая ультраосновная порода (габбродиабаз оливин, пироксен, норит), сопутствующая рудам, содержит большое количество тугоплавких окислов (глинозем, окись магния, окись кальция, магнетит) Вследствие указанных особенностей этих руд при проби́рном анализе их требуется применять специальные методы Еще меньшим содержанием металлов платиновой группы характеризуются хвосты обогащения медно-никелевых руд и отвальные шлаки

Концентраты металлов платиновой группы — продукты обогащения первичных шламов, получаемые при электролизе черновых меди и никеля, а также продукты аффинажа металлов платиновой группы отличаются высоким содержанием этих металлов Металлы платиновой группы в них представлены в тонкодисперсном состоянии Продукты этого типа содержат значительное количество примесей (Cu, Ni, Fe, Pb, Se, Te, As, Sn, Sb, SiO₂ и др.), часто осложняющих проведение проби́рного анализа

2. Коллектирование металлов платиновой группы в проби́рном анализе

Как известно для серебра и золота свинец служит общепризнанным коллектором при тигельной плавке Потери золота и серебра в шлаках тигельной плавки можно довести до минимальных величин, не превышающих 1% [198] Из металлов платиновой группы по своим свойствам наиболее близко к золоту и серебру стоит платина Коллектирование платины поэтому при проби́рном анализе руд не представляет особых трудностей [116, с. 202—207]

Палладий — металл, химически более активный, чем платина Однако его окислы и соли малоустойчивы и разлагаются при высокой температуре Так, окись палладия (PdO) начинает разлагаться при 650° С и упругость диссоциации ее достигает 98,07 кН/м² при 877° С Сульфат палладия заметно разлагается при 400° С, хлорид палладия — при 600° С упругость диссоциации его при 920° С равна 98,07 кН/м² Окислы палладия (Pd₂O, PdO) и его соли легко восстанавливаются углеродом и окисью углерода при относительно низких температурах Палладий, как и платина, легко образует сплавы со свинцом и серебром того же типа, как и золото со свинцом и серебром

Родий, рутений, иридий и осмий хуже коллектируются свинцом и серебром Они легко образуют устойчивые окислы при высоких температурах, а рутений и осмий — летучие окислы

Окислы рутения и осмия при плавлении с щелочами (содой) образуют прочные соли — рутенат натрия (Na₂RuO₄) и осмиат натрия (Na₂OsO₄) Предполагают, что окислы родия и иридия могут также вступать в химические взаимодействия с флюсами и компонентами шихты и, таким образом, удерживаться в шлаке Rh₂O₃ начинает разлагаться при температуре ~750° С, и при 1115° С упругость диссоциации его паров достигает 98,07 кН/м² RhCl₃ устойчив до 948° С, Rh₂(SO₄)₃ начинает разлагаться при температуре ~500° С Рутений образует весьма устойчивый окисел RuO₄, упругость диссоциации которого достигает измеримых величин 1,995—2,260 Н/м² лишь при температуре выше 1000° С RuCl₃ начинает разлагаться при 450° С, при 745° С упругость диссоциации его составляет 57,9 кН/м² Ir₂O₃ также устойчивый окисел Упругость диссоциации его при 1139° С равна 98,07 кН/м² Из хлоридов иридия IrCl₃ устойчив до 760° С, IrCl₂ — до 775° С и IrCl — до 800° С

Все окислы и соли родия, рутения и иридия легко восстанавливаются водородом, углеродом и окисью углерода при относительно низких температурах Так, Rh₂O₃ восстанавливается водородом при темно-красном калении, а если он находится в дисперсном состоянии, то даже при комнатной температуре RuO₄ также легко восстанавливается окисью углерода RuCl₃ восстанавливается водородом при 190° С

В работе [116 с. 202—207] показано, что из шести элементов платиновой группы наиболее легко коллектируются платина и палладий, за ними следуют

родий и осмий; труднее коллектируются рутений и иридий. Коллектирование всех металлов платиновой группы резко падает при плавке на кислый и вязкий шлак. Потери иридия и осмия возрастают при плавке на основной шлак. Для большинства металлов платиновой группы шлаки с ограниченным содержанием кремнезема наиболее удовлетворяют осевному условию плавки — высокому коллектированию металлов платиновой группы в свинцовом сплаве. Все примеси, увеличивающие вязкость шлака, уменьшают степень коллектирования металлов платиновой группы. Из них наиболее вредна окись никеля¹. При значительном содержании никеля в продуктах, поступающих на анализ, его необходимо удалить до плавки.

Для некоторых металлов платиновой группы установлена прямая зависимость между степенью их извлечения и выходом свинцового сплава при плавке.

Для получения высокого извлечения родия, иридия и рутения в свинцовом сплаве необходимо соблюдать особые условия подготовки шихты и ее плавки. К ним относятся:

- а) тонкое измельчение пробы перед анализом (до 0,104—0,07 мм);
- б) создание тесного контакта коллектора с металлами платиновой группы в шихте; такой контакт лучше всего может быть достигнут механическим перемешиванием шихты в течение 15 мин в склянках, помещенных в механический смеситель, а также смазыванием навесок, содержащих платиновые металлы в форме солей, раствором уксуснокислого свинца и сахара для введения этих реагентов в шихту в такой же молекулярнодисперсной форме, как и платиновые металлы;
- в) увеличение выхода свинцового коллектора;
- г) обеспечение восстановительной среды в процессе плавки, что достигается введением избытка восстановителя в шихту [153, с. 33—69].

3. Пробирное коллектирование металлов платиновой группы в свинцово-серебряном коллекторе [200—204]

При коллектировании металлов платиновой группы в свинцово-серебряном сплаве на практике пользуются прямой восстановительной тигельной плавкой; обжигом и восстановительной тигельной плавкой; комбинированным методом, состоящим из предварительного отделения примесей (меди и никеля) и восстановительной тигельной плавки нерастворимого остатка.

Свинцово-серебряный сплав в последующих стадиях анализа шерберуют для очистки от примесей и купелируют или прямо направляют на химический анализ.

Первый метод, часто с концентрационной пробой (с конечным анализом сплава от нескольких объединенных навесок), применяют для анализа хвостов, шлаков и различных бедных продуктов с малым содержанием металлов платиновой группы и основных примесей (меди и никеля).

Этим методом также пользуются для анализа большинства продуктов аффинажа, при анализе которых часть содержащихся в них примесей концентрируется в свинцово-серебряном сплаве и удаляется из последнего при его шерберовании и купелировании.

Второй метод применяют для продуктов с большим содержанием углерода и сульфидов железа и небольшим количеством сульфидов никеля и меди.

Третьим методом пользуются для анализа рудных концентратов, штейнов, фэйштейнов и различных медь- и никельсодержащих продуктов с высоким содержанием меди и никеля. Для выделения примесей при анализе этих продуктов на практике используют следующие приемы. Для отделения никеля и меди тонкоизмельченную сульфидную руду, концентрат или штейн кипятят с концентрированной соляной кислотой, содержащей 20% хлористого аммония, до прекращения выделения сероводорода [205].

Пентландит, пирротин, простые сульфиды никеля и железа и окисленные минералы разлагаются концентрированной соляной кислотой с переводом части тяжелых металлов в раствор. Если руды содержат большое количество пирита, пробы предварительно нагревают в закрытом графитовом тигле при 600—700° С для раз-

ложения пирита и охлаждают в отсутствии воздуха. Продукт диссоциации пирита—сернистое железо — легко растворится в соляной кислоте. Раствор не содержит металлов платиновой группы и может быть отброшен. Остаток промывают горячим 1%-ным раствором HCl и горячей водой. Нерастворимый остаток, не содержащий сульфидов меди и никеля, направляют на плавку.

Для продуктов с большим содержанием сульфидов (штейн и др.) может потребоваться двух- и трехкратная обработка навески соляной кислотой. Если остаток от обработки содержит еще большое количество сульфидов меди, то для отделения последних его обжигают при низкой температуре (500—600° С). Осадок выщелачивают 5—10%-ным раствором H₂SO₄. К еще неотфильтрованному раствору добавляют 5 мл раствора хлорной ртути и 5 мл 1%-ного раствора гидрофосфита натрия и кипятят до коагуляции осадка. Раствор фильтруют и отбрасывают. Остаток промывают 5%-ным раствором горячей H₂SO₄ и горячей водой. В остатке концентрируют все металлы платиновой группы и золота.

Для отделения металлов платиновой группы от сопутствующих примесей используют метод их осаждения тиомочевниной из сульфатных растворов при температуре 210—220° С [58, с. 475].

При определении спутников платины в бедных рудных продуктах с высоким содержанием меди и никеля и породообразующих компонентов наиболее целесообразным следует считать пробирное коллектирование металлов платиновой группы в медном или медно-никелевом коллекторах или же в сульфиде никеля.

4. Пробирное коллектирование металлов платиновой группы в медном и медно-никелевом коллекторах

Высокая дисперсность металлов платиновой группы в рудах и особенно в продуктах металлургического производства и аффинажа, высокое содержание в них никеля и меди, трудность коллектирования родия, иридия и рутения свинцом и серебром препятствуют их пробирному коллектированию в свинце.

Медь, железо, никель и олово, с которыми металлы платиновой группы образуют непрерывные ряды твердых растворов, являются лучшими коллекторами для этих элементов по сравнению со свинцом [199, 206—210].

Показано, например, что олово и сульфид никеля при анализе руд и других продуктов являются наиболее эффективными коллекторами для пробирного извлечения металлов платиновой группы [211].

В практической работе многих лабораторий при анализе бедных продуктов природного и промышленного характера и ряда проб аффинажного производства используют медный и медно-никелевый коллекторы [106, с. 42—43; 154; 166, с. 178; 199].

В работах [106, с. 45—46 и 154 с. 2276—2278] освещаются вопросы использования сульфида никеля в качестве коллектора металлов платиновой группы при анализе промышленных продуктов.

Применение этих видов коллекторов позволяет повысить извлечение металлов—спутников платины, снизить температуру пробирной плавки по сравнению с медно-никелево-железным коллектором до 1200° С и полностью при этом отделить железо, значительно упрощая тем самым стадию пробирной плавки для проб с высоким содержанием меди, никеля и железа.

При коллектировании благородных металлов в медном или медно-никелевом коллекторах в качестве флюсов используют соду, буру и стекло, в качестве восстановителя — крахмал. При анализе продуктов с малым содержанием меди в качестве коллектора вводят окись меди. Выход коллектора регулируют количеством добавляемого восстановителя. При анализе сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки пробирное коллектирование благородных металлов производится в медно-никелевый коллектор с содержанием меди 80% и никеля 20%; при анализе отвальных шлаков, хвостов флотации, продуктов аффинажного производства — в медном коллекторе.

Установлено, что максимальное извлечение металлов платиновой группы в медный и медно-никелевый коллекторы (98,9—99,9%) происходит при коэффициенте кислотности шлака 1,0—1,25, а в случае высокожелезистых продуктов

¹ Seath J., Bramish F. — «Anal. Chem», 1940, v. 12, № 3, p. 169—170

(промышленные кеки железочистки) — при коэффициенте кислотности 1,5. При этом максимальное извлечение иридия (99,5%) имеет место при кислотности шлаков 1,5, а рутения — при 0,5.

Для более полного коллектирования металлов платиновой группы в медном или медно-никелевом коллекторах необходимо соблюдать те же условия, что и при коллектировании в свинцовом сплаве: тонкое измельчение пробы перед анализом (0,104—0,07 мм); тщательное перемешивание шихты в механическом смесителе, при анализе бедных материалов с малым содержанием меди, а также сложных материалов — введение меди в шихту в виде раствора хлорида меди; обеспечение достаточного выхода коллектора, поддержание высокой восстановительной среды. Полнота извлечения благородных металлов и в этом случае зависит в большей мере от выхода коллектора.

Показано, что при анализе руд с содержанием меди и никеля 8—15% количественное извлечение благородных металлов достигается при выходе коллектора не ниже 7% от массы шихты, при анализе вкрапленных руд с содержанием меди и никеля 0,3—3,0% выход коллектора может быть уменьшен до 0,5—2,0%. При этом для количественного извлечения металлов платиновой группы медь вводят в шихту в виде раствора CuCl_2 при равномерном смачивании шихты, последующем ее просушивании и измельчении.

При анализе шламов и продуктов аффинажа навеску пробы и выход медного коллектора подбирают таким образом, чтобы концентрация металлов платиновой группы и золота в нем удовлетворяла бы условиям дальнейшего выполнения спектрального определения их непосредственно из навесок коллектора.

Ниже приведены примерные составы шихт, г, для пробирной плавки 200 г навесок руд следующего состава, %: 4,0 Ni, 12,0 Cu, 28,7 $\text{S}_{\text{общ}}$, 10,0 SiO_2 , 2,0 CaO, 1,5 MgO ; 36,0 Fe (руда № 1), 0,2 Ni, 0,6 Cu, 4,5 $\text{S}_{\text{общ}}$, 36,0 SiO_2 , 11,0 CaO, 16,0 MgO , 10,5 Fe (руда № 2).

Руда № 1 Руда № 2

Окись меди	—	12
Сода	154	157
Бура	61	58
Стекло	35	35
Крахмал	20	20

5. Роль серебра при анализе металлов платиновой группы

Серебро в форме AgCl , добавляемое в шихту перед плавкой, играет важную роль при пробирном анализе металлов платиновой группы. Оно образует сплав с этими металлами, предупреждает их потери при шерберовании и купелировании, снижает температуру плавления сплава и служит средством для отделения ряда примесей при купелировании.

Величина присадки серебра зависит от состава анализируемого продукта и метода анализа серебряного сплава. Установлено, что присадка серебра, соответствующая отношению суммы металлов платиновой группы и золота к серебру в количестве 1 : (15—20), вполне достаточна для получения чистого сплава и предупреждения значительных потерь этих металлов при купелировании. Для продуктов с высоким содержанием родия, иридия и рутения, загрязненных примесями благородных металлов, необходима увеличенная присадка серебра, соответствующая отношению 1 : (25—30).

При такой присадке серебряный сплав в конечной стадии купелирования остается жидким, практически не имеет на поверхности пленок окислов родия, иридия, рутения и содержит мало примесей.

При увеличенной присадке серебра потери указанных металлов вследствие улетучивания и всасывания каплями сокращаются. Повышение присадки серебра способствует также лучшему растворению платины при анализе серебряного сплава.

В работе [205] отмечается, что свинцовые сплавы, содержащие платину и палладий, перед купелированием должны содержать серебро в таком количестве, чтобы сумма металлов платиновой группы и золота в корольке не превышала 3%.

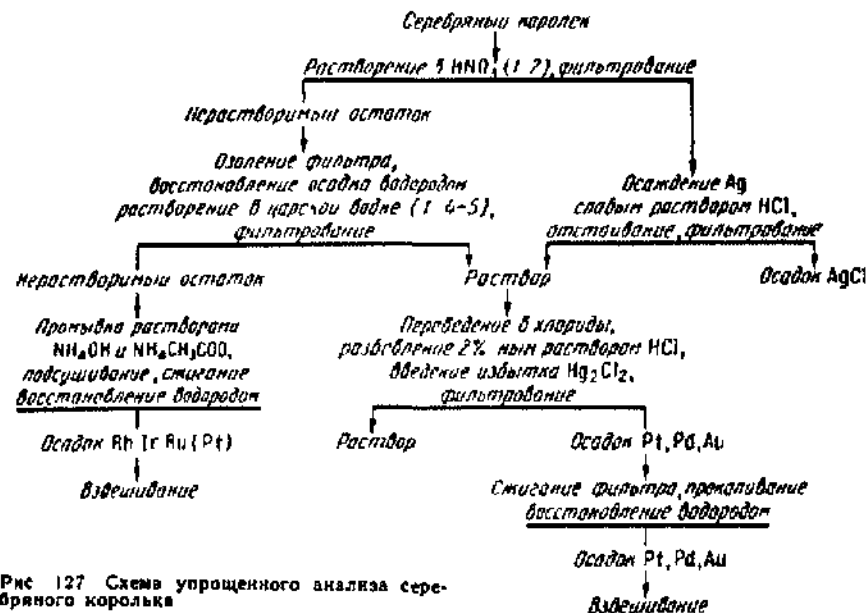


Рис 127. Схема упрощенного анализа серебряного королька

При анализе очень бедных продуктов присадка серебра составляет 35—100 мг, что зависит от метода анализа серебряного королька.

Необходимую величину присадки серебра рассчитывают по предварительной пробе. Для указанной цели берут две навески продукта. Первую навеску плавят с флюсами и восстановителем без присадки серебра. Свинцовый сплав шерберуют и купелируют. Корольек взвешивают. По массе королька и характеру анализируемого продукта рассчитывают присадку серебра к следующей навеске, которую тоже плавят. Свинцовосеребряный сплав шерберуют и купелируют. Полученный серебряный корольек анализируют по упрощенной схеме (рис 127).

По результатам анализа определяют сумму металлов платиновой группы и золота и приблизительно — сумму родия, иридия, а по ним — отношение металлов платиновой группы и золота к серебру и соответственно необходимую величину присадки серебра.

6. Шерберование и купелирование серебряно-свинцового сплава, содержащего металлы платиновой группы

Шерберованием, как самостоятельным методом, при определении металлов платиновой группы обычно не пользуются вследствие ограниченной величины навески, которую допускает данный метод, и присутствия в большинстве анализируемых продуктов примесей и солей, образующих газы и летучие окислы.

Шерберование используют как вспомогательную операцию для сокращения массы свинцового сплава и отделения от него примесей перед купелированием. При шерберовании богатого сплава, получаемого при анализе концентратов и обогащенных металлами платиновой группы продуктов, потери могут достигать для некоторых из них (иридий и рутений) заметных величин, поэтому для повышения точности анализа в таких случаях шерберные шлаки переплавляют совместно с материалом капели от купелирования сокращенного сплава.

Купелирование свинцовосеребряных сплавов, содержащих металлы платиновой группы, имеет свои особенности. Эти сплавы имеют высокую температуру плавления, следовательно, температура конца купелирования этих сплавов должна

быть выше, чем у свинцовых сплавов, содержащих только золото и серебро (1050° С).

При недостаточной температуре купелирования на корольке остается очень тонкий слой расплавленного глета, который после потускнения королька не позволяет ему закрепиться на капели. кор. лек скользит на капели и только после перемещения капели в переднюю часть муфеля королька закрепляется на ней

Бажкования корольков в последней стадии купелирования платиносодержащих свинцовых сплавов не наблюдается.

Для предупреждения роста и разбрызгивания сплавов, вследствие энергичного выделения кислорода из корольков, содержащих большое количество серебра, все корольки массой более 300 мг рекомендуются медленно охлаждать в струе горящего газа

Вид корольков, содержащих платиновые металлы, отличается некоторыми особенностями: корольки не имеют правильной шарообразной формы, а всегда несколько сплюснуты, поверхность их в большей или меньшей степени матовая и часто ясно кристаллическая; при недостаточном количестве золота и серебра (как коллекторов) вместо королька может получиться лепешка либо мшистый остаток, который удерживает значительные количества свинца и не годится для дальнейшего анализа, в таких случаях необходимо повторное купелирование остатка с добавкой золота и квартовочного серебра

Для придания сплаву однородной структуры и восстановления поверхностной пленки оксидов металлов платиновой группы корольки переплавляют в маляньком тигле под слоем смеси соды, буры и восстановителя. Чистый корольок поступает на химический анализ.

Свинцовосеребряные сплавы, содержащие металлы платиновой группы, купелируют в капелях, изготовленных из чистой костяной золы

При купелировании свинцовосеребряного сплава часть этих металлов теряется вследствие всасывания их оксидов массой капели и улетучивания

Из всех платиновых металлов наибольшие потери дают рутений и иридий. Потери рутения при купелировании достигают 12% [204]. Потери рутения с газами незначительны. Потери иридия достигают 4% [212]. Потери платины и палладия при достаточно большом количестве серебра в сплаве (15—20-кратном отношении) составляют десятые доли процента, потери же родия, иридия и рутения при таком же количестве серебра в сплаве достигают нескольких процентов.

Металлы в порядке возрастания величин их потерь при купелировании располагаются в следующей последовательности: родий, иридий, рутений. При нагревании на воздухе рутений образует нелетучий оксид Ru_2O_3 . По данным работы [212], при нагревании в атмосфере кислорода рутений окисляется с образованием летучего оксида RuO_2 . Иридий при окислении в атмосфере воздуха образует устойчивый и нелетучий оксид Ir_2O_3 . В атмосфере, обогащенной кислородом, и при длительном окислении может образоваться летучий оксид IrO_2 [212]. Родий при окислении в температурном интервале 600—800° С образует устойчивый оксид Rh_2O_3 . Присутствие серебра в свинцовом сплаве понижает потери металлов платиновой группы при купелировании. Однако даже при 25—30-кратном количестве серебра по отношению к сумме металлов платиновой группы и золота потери родия, иридия и рутения достигают значительных величин. Поэтому для повышения точности анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы капели необходимо переплавлять

7. Пробирный метод анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы

Исследования [153, с. 70—94] показали, что при пробирном анализе концентратов с высоким содержанием металлов платиновой группы и значительном количестве ряда примесей, затрудняющих проведение пробирного анализа (Cu, Ni, Se, Te, As, Sn, Sb), потери платины и палладия во всех операциях анализа относительно невелики (для платины в пределах 0,04—0,5% и для палладия 0,02—0,2%). Потери родия, иридия и рутения достигают значительных величин при тигельной плавке и особенно при купелировании. Если принять общую сумму по-

терь каждого из этих металлов за 100, то в стадии купелирования их теряется соответственно 81—90, 32—39 и 36—43%

При переплавке пропитанной глетом части капели вместе со шлаками от тигельной и шерберной плавки общее извлечение указанных металлов повышается до 97—99,9%.

8. Пробирный анализ продуктов, содержащих осмий и рутений

Для пробирного анализа продуктов с высоким содержанием осмия и рутения применяют прямую тигельную плавку с последующей переплавкой шлаков. Полученные свинцовые сплавы соединяют и анализируют химическим методом.

Потери рутения при купелировании обусловлены образованием низших оксидов рутения и впитыванием их в капели. Осмий при купелировании образует летучий оксид OsO_4 , большая часть которого теряется с газами и лишь небольшая часть впитывается в капели. При полном купелировании свинцового сплава, содержащего осмий, до 88,3% осмия теряется с газами и 13% впитывается в капели [116].

Даже при частичном купелировании (от 40 г свинцового сплава до 7 г) 1,2% осмия теряется с газами и 0,4% всасывается капелью

В связи с этим осмий определяют в свинцовом сплаве методом прямого химического анализа

Метод определения осмия в свинцовых сплавах основан на отгонке его в виде летучей четырехокиси. Сплав растворяют в 6 н растворе HNO_3 в перегонной колбе, а выделяющуюся четырехокись осмия поглощают раствором едкого натрия, из которого осмий осаждают сернистым натрием. Сульфид фильтруют, сушат, прокалывают, восстанавливают в струе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают

Остаток в колбе сплавляют с перекисью натрия в серебряном или никелевом тигле. Плав растворяют в воде, раствор переносят в перегонную колбу, к нему добавляют азотную кислоту и отгоняют четырехокись осмия. Четырехокись осмия поглощают солянокислым раствором, насыщенным сернистым газом. Раствор из приемников упаривают

Сульфиты разлагают концентрированной соляной кислотой. Раствор разбавляют водой, фильтруют и фильтрат нейтрализуют бикарбонатом натрия с индикатором бромфенолом для выделения двуокиси осмия. Последнюю фильтруют, прокалывают в токе водорода, охлаждают в струе углекислоты и взвешивают

Для определения малых количеств осмия в свинцовых сплавах рекомендуется использовать фотоколориметрический метод с применением тиомочевины. Он позволяет определить от 400 мкг до 5 мг осмия в 1 л с ошибкой, не превышающей 5%. Такой же метод применяют и для определения рутения [153, с. 89—94]. В последнем случае свинцовый сплав растворяют в слабом растворе HNO_3 [1 (4—5)]. Нерастворимый остаток спекают с перекисью бария, слек выщелачивают раствором HCl для перевода рутения в раствор, солянокислый раствор переводят в сернистый, из последнего в присутствии бромата натрия, как окислителя, рутений отгоняют в виде RuO_4 . В дистилляте рутений определяют фотоколориметрическим или же потенциометрическим методом

При малом содержании рутения (менее 2 мг) нерастворимый остаток от растворения свинцового сплава анализируют спектральным методом, одновременно с рутением определяют и иридий.

Имеются указания [204] на то, что при растворении свинцового сплава в азотной кислоте часть рутения переходит в раствор. Для предупреждения его потерь свинцовые сплавы рекомендуются растворять в хлорной кислоте непосредственно в перегонной колбе с приемниками. Остаток, содержащий нерастворенную часть рутения, фильтруют и снова растворяют в перегонной колбе в растворе гипохлорита натрия с отгонкой и последующей конденсацией окиси рутения в приемниках [106, с. 41—42, 213; 214]

9. Процессы обжига серосодержащих материалов

Одной из основных операций при пробирном анализе сульфидных медно-никелевых руд и других серосодержащих материалов является обжиг.

При наличии серы в пробах материалов, поступающих на пробирный анализ, часто образуется шлак, отделение которого от шлака связано с потерями металлов платиновой группы.

Предварительное удаление серы из пробы обычно производят при обжиге 50—100 г руды при температуре 400—900° С в течение 3—4 ч. Однако для материалов с содержанием до 20—30% Са и Mg и до 5% S полного ее удаления не происходит. Соединения серы в огарках в этом случае представлены на 93—96% сульфатами кальция и магния, полное разложение которых происходит лишь при температуре выше 1200° С.

Обжиг при этой температуре может привести к значительным потерям металлов платиновой группы из-за повышенной их летучести в этих условиях.

Для интенсификации процесса обжига при анализе такого типа руд последний проводят с добавкой 25% карбоната аммония [215] или 5—10% от массы пробы смеси реагентов, состоящей из древесного угля, карбоната аммония и хлорида аммония [154, с. 2276—2278].

Введение добавок способствует разрушению кристаллической решетки минералов и ускоряет образование окисленных или хлоридных соединений серы [215].

Установлено [154], что при окислительном обжиге руд при температуре 1000° С или с введением 25% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ потери осмия составляют 67 и 37% соответственно. При последующем пробирном коллектировании в медноникелевом коллекторе потери возрастают до 94 и 83% соответственно. При обжиге же руд различного состава с добавкой смеси реагентов NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и угля в количестве 5—10% от массы пробы каждого из них и последующем пробирном анализе огарков потери осмия практически исключаются. Обжиг руд с содержанием кальция и магния до 20% осуществляют с добавкой 10% этих же реагентов. Введение добавок сокращает продолжительность обжига в три раза, удаление серы при этом происходит на 99,1—99,9%.

Ход анализа. Пробу крупностью 0,104—0,07 мм перемешивают в механическом перемешивателе в течение 10—15 мин, высыпают на клеенку ровным слоем и методическим вычерпыванием отбирают необходимые навески. Взятые пробы помещают в фарфоровые чашки и добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в количестве 25% от массы пробы или же смесь, состоящую из 10% NH_4Cl , 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 10% угля (при анализе материалов с высоким содержанием серы 25—30%), или смесь из 5% NH_4Cl , 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 5% угля при анализе материалов с высоким содержанием кальция и магния (20—25%).

В зависимости от состава проб обжиг проводят по различной методике.

Обжиг материалов с высоким содержанием железа, серы, меди и никеля с добавкой 25% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (сульфидные руды, концентраты и др.)

Чашки с пробамн помещают в печь при температуре 400—450° С, прогревают 5 мин, затем поднимают температуру печи до 500° С в течение 10 мин. Материал тщательно перемешивают, после чего температуру поднимают до 600° С в течение 10—15 мин и повторно перемешивают. Затем температуру поднимают до 700° С и выдерживают 15—20 мин. Если наблюдается спекание материала, перемешивают третий раз. В конце операции повышают температуру печи до 850° С в течение 10 мин и выдерживают при этой температуре еще 2 ч.

Обжиг материалов с высоким содержанием породообразующих компонентов и введением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (окрапленные руды, хвосты и др.)

Пробу помещают в печь, нагретую до 550° С, прогревают в течение 5 мин, перемешивают материал при температуре 800° С, после чего поднимают температуру до 950° С в течение 35—45 мин и выдерживают при этой температуре 2 ч.

Обжиг материалов с введением смеси добавок

Навеску материалов помещают в фарфоровую чашку, добавляют смесь реагентов: 5—10% NH_4Cl , 5—10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 5—10% угля от массы навески, тщательно перемешивают, помещают в муфельную печь, нагретую до 400° С, и поднимают температуру печи до 850° С. Продолжительность обжига 2—3 ч. В течение обжига пробу перемешивают три раза через 15 мин после его начала, два последующие перемешивания производят через каждый час.

10. Пробирная плавка огарков

После обжига огарок измельчают в ступке до —150 меш и тщательно перемешивают с флюсами. Зашихтованную пробу переносят в бумажный пакет, помещают в печь, нагретую до 1200° С, и плавят в течение 1 ч. По окончании плавки расплав выливают в нагретые изложницы и после охлаждения отделяют сплав от шлака. Шлаки не анализируют. Сплавы рассверливают в стружку, которую анализируют спектральным или химико-спектральным методами.

Ниже приведен химический состав анализируемых материалов № 1, 2, 3, а в табл. 79 — состав шихты для этих материалов.

	№ 1	№ 2	№ 3		№ 1	№ 2	№ 3
SiO_2	8—40	10—15	40—45	MgO	1—15	2—6	10—15
Fe_2O_3	10—40	50—60	15—20	Cu	0,2—15	2—6	0,5—1,0
Al_2O_3	4—10	5—10	10—15	Ni	0,5—6,0	3—6	0,5—1,0
CaO	2—15	5—10	8—10	Собщ	2—35	20—30	2—5

Т а б л и ц а 79. Составы шихты при плавке на медноникелевый коллектор

Навеска материала, г	Состав шихты, г				Навеска материала, г	Состав шихты, г			
	сода	плавляющая бура	стекло	крахмал		сода	плавляющая бура	стекло	крахмал
<i>Состав № 1</i>									
200	154	61	35	30	50	58	28	14	12
100	95	30	35	20	25—30	41	20	9	10
50	56	15	17	12	<i>Состав № 3</i>				
25—30	45	12	13	10					
<i>Состав № 2</i>									
200	145	70	35	30	200	207	57	36	30
100	87	42	21	20	100	104	28	18	20
					50	68	20	12	12
					25—30	55	15	10	10

Глава XVI. КОМБИНИРОВАННЫЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В связи с большим разнообразием физико-химического состава природных и промышленных материалов, очень малым содержанием в них металлов платиновой группы ($\mu \cdot 10^{-2}$ — $\mu \cdot 10^{-6}$ %) при значительно превосходящем содержании основных металлов (Cu, Ni, Fe и др.) анализ этих продуктов до настоящего времени представляет значительные трудности, особенно при определении иридия, осмия и рутения.

При определении этих элементов в бедных продуктах наибольшее распространение получил эмиссионный спектральный анализ в сочетании с эффективными методами вскрытия и концентрирования металлов платиновой группы [106,

с. 30; 166, с. 60, 61; 209]. Популярность эмиссионного спектрального анализа заключается в его универсальности, простоте, доступности, высокой чувствительности и приемлемой точности определения элементов. С помощью прямого спектрального анализа можно определять концентрации металлов платиновой группы величиной 10^{-3} — $10^{-6}\%$, а с предварительным концентрированием из больших навесок материала — величиной 10^{-6} — $10^{-9}\%$.

При аналитическом определении платины, палладия и золота широкое распространение получил метод классического пробирного их коллектирования в свинцовосеребряном сплаве с последующим спектральным определением из серебряного королька. При определении родия, иридия и рутения в бедных продуктах используют пробирно-химико-спектральный метод анализа с коллектированием металлов платиновой группы в медном и медноникелевом коллекторе на больших навесках материала (50—100 г).

Разработано несколько схем химико-спектрального анализа с использованием для концентрирования металлов платиновой группы осаждения тиомочевинной [122, с. 82—88; 214; 216], сорбции на волокне «Мтилон-Т» [122, с. 90—96; 164; с. 2142—2145], коосаждения на сульфидах [217, 218] и элементарных сероле в теллуре [196, с. 41—42]; хелатов [219], экстракционного извлечения серуле и азотсодержащими соединениями [220, см. также сноску *], сорбции на угле соединенной с аминами [106, с. 41—42] в сочетании с различными вариантами спектрального анализа.

Широкое распространение получил также атомно-абсорбционный анализ для определения группы благородных металлов и ряда отдельных элементов из них, чему способствовало распространение современной аппаратуры.

Выбор соответствующего метода определения металлов платиновой группы зависит от состава анализируемого материала и содержания в нем этих металлов.

Анализируемые материалы по содержанию в них платиновых металлов условно можно подразделить на три группы:

- 1) руды, хвосты флотации, шлаки и отвальные шлаки (10^{-3} — $10^{-7}\%$);
- 2) продукты гидрометаллургического и пирометаллургического циклов переработки руд, а также рудные концентраты (10^{-3} — $10^{-6}\%$);
- 3) шламы электролиза никеля и меди, продукты их переработки и аффинаж металлов платиновой группы (10^{-2} — $10^{-10}\%$).

Для анализа продуктов первой группы используют комбинированные методы анализа: пробирно-спектральное определение платины, палладия, золота из серебряного королька и пробирно-химико-спектральное определение родия, иридия и рутения из медного или медноникелевого коллектора.

Для анализа продуктов второй группы применяют пробирно-спектральный метод с определением платины, палладия и золота из серебряного королька. Содержание родия в этих корольках устанавливают методом атомной спектроскопии.

Для контроля за содержанием платины, палладия и золота (в рудных концентратах, штейнах, файнштейнах) используют химико-спектральное определение по методу глобулы, а в более богатых продуктах (черновые металлы, цементная медь, шламы и др.) этот метод используют также и для контроля за содержанием иридия, родия, рутения.

При анализе медяных продуктов на платину, палладий, родий и золото часто используют прямое спектральное определение с применением метода глобулы дуги непосредственно из навески анализируемых продуктов. Этим методом иногда пользуются и при определении рутения.

При анализе продуктов третьей группы на платину и палладий в основном применяют химические методы, позволяющие в сочетании с инструментальными определениями осуществлять также определения родия, иридия и рутения. При анализе продуктов аффинажного производства широко используют пробирное коллектирование в серебряном корольке с последующим его химическим анализом. Для определения металлов платиновой группы в продуктах с содержанием 10^{-3} и $10^{-6}\%$ в настоящее время внедряется рентгеноспектральный метод.

* Вскрытым А. А. Исследование экстракционного извлечения, разделения и концентрирования платиновых металлов. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1972.

1. Пробирно-химический метод анализа продуктов с высоким содержанием металлов платиновой группы

Схема пробирного анализа этих продуктов [153, с. 70—110] включает пробирную плавку пробы на свинцовосеребряный сплав с избытком восстановителя и высоким выходом свинцового сплава, шерберование, купелирование сплава с последующей переплавкой шлаков тигельной и шерберной плавки и материала капелей и химическим анализом двух серебряных корольков.

Для анализа рутения берут отдельные навески материала, спекают с перекисью бария и после дистилляции рутения (в виде RuO_4) определение его производят фотоколориметрическим методом с тиомочевинной [58].

Методы отделения серебра от металлов платиновой группы при анализе серебряных корольков

Растворение серебряных корольков обычно производят в разбавленной HNO_3 (1 : 2). Серебро из азотнокислого раствора осаждают в виде хлорида. При анализе богатых продуктов хлорид серебра адсорбирует значительное количество металлов платиновой группы из раствора. Для их отделения хлорид серебра пересаждают. Для предупреждения накопления в растворе аммонийных солей хлористое серебро плавят с содой и восстановителем. Серебряный корольок растворяют и из раствора повторно осаждают хлористое серебро. Применение этого метода приводит к получению больших объемов растворов.

Вместе с тем плавка хлористого серебра усложняет анализ, и при повторном осаждении хлористого серебра с ним теряется некоторая часть металлов платиновой группы.

Для упрощения анализа и количественного разделения серебра и металлов платиновой группы при анализе серебряных корольков применяют термический способ [153, с. 25], основанный на разложении азотнокислых солей металлов платиновой группы при температуре около $270^\circ C$, когда азотнокислое серебро практически не разлагается. По этому способу азотнокислый раствор от растворения серебряного королька, содержащий серебро, платину и небольшое количество родия (1% от содержания родия в корольке), упаривают в кварцевой или стеклянной чашке или стакане из стекла «пирекс» до получения сухих солей. Соли нагревают в термостате под колпаком с вытяжкой при 270 — $290^\circ C$ в течение 2 ч. Азотнокислое серебро растворяют в горячей воде и раствор фильтруют через плотный фильтр.

При $210^\circ C$ азотнокислое серебро плавится, при дальнейшем повышении температуры соль частично диссоциирует. При 250 — $290^\circ C$ разлагается относительно небольшое количество соли. В водный раствор при выщелачивании соли переходит не менее 97% серебра. Полное разложение соли происходит при $444^\circ C$. Разложение азотнокислых солей металлов платиновой группы начинается при значительно более низких температурных и выше $225^\circ C$ оно практически заканчивается. В водных растворах от выщелачивания солей, полученных при нагреве $270^\circ C$ и выше в течение 2 ч, платиновые металлы не обнаруживаются. При термическом разложении азотнокислых солей платиновых металлов образуются, как можно предполагать, окислы и основные соли этих металлов, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в растворе HCl (1 : 1).

Химический анализ серебряных сплавов, получаемых в пробирном анализе, с высоким содержанием металлов платиновой группы

Серебряный корольок растворяют в разбавленной (1 : 2) HNO_3 . Раствор после отделения нерастворимого остатка упаривают до получения сухих солей, сухие соли разлагают при нагревании (270 — $290^\circ C$) в течение 2 ч. Плав солей растворяют в воде и нерастворимый остаток отфильтровывают. Раствор азотнокислого серебра не анализируют.

Нерастворимый остаток, полученный после растворения серебряного королька в азотной кислоте, обрабатывают слабой царской водкой для рас-

творения золота и платины, а остаток спекают с перекисью бария. Раствор золота и платины переводят в солянокислый, золото из него выделяют гидрохиноном, а находящиеся в растворе органические вещества разрушают азотной кислотой, после чего объединяют с раствором, полученным после растворения в царской водке нерастворимого остатка после отделения серебра. Полученный при спекании с перекисью бария спек растворяют в HCl, осаждают избытком H₂SO₄ барий и отфильтровывают сульфат бария. Фильтрат выпаривают до выделения паров серного ангидрида для получения сульфатов платиновых металлов. Из раствора отгоняют рутений, окисляя его до четырехокиси броматом натрия. Рутений из дистиллята определяют спектрофотометрическим методом по реакции с тиомочевинной или по естественной окраске рутения (IV).

Раствор переносят из реакционной колбы, кипятят с HCl для разрушения избытка бромата натрия, после чего упаривают почти досуха для удаления HCl. Слабый солянокислый раствор обрабатывают насыщенным раствором нитрита натрия. Выделившиеся гидраты не анализируют.

В растворе нитрокомплексов осаждают сульфиды родия и платины свежеприготовленным 10%-ным раствором сульфида натрия. Свежеосажденный осадок сульфидов смывают с фильтра и растворяют в царской водке, фильтр сжигают, не прокалывая осадка, и золу присоединяют к раствору после обработки царской водкой. Раствор упаривают досуха с HCl, переводят в хлориды, соли растворяют в минимальном объеме воды и выделяют платину в виде хлороплатината аммония. Осадок хлороплатината аммония объединяют, прокалывают и взвешивают платину. Родий в фильтрате восстанавливают щинком; осадок родия плавят с серобромом под слоем буры для очистки от механических примесей. Оставшийся после отделения сульфидов фильтрат нитрокомплекса иридия кипятят с HCl и определяют иридий спектрофотометрическим методом по естественной окраске иридия (IV).

Достоинство данного метода состоит в том, что платину и палладий отделяют в начальной стадии химического анализа серебряного королька от родия, иридия и рутения, что облегчает дальнейшее разделение этих элементов. В нерастворимом остатке полностью концентрируется иридий и рутений, около 99% родия и до 10% платины (в форме сплавов с ее спутниками).

Указанный метод отличается длительностью, трудоемкостью, многочисленностью аналитических операций, «размазыванием» платины по стадиям анализа.

Неоспоримые преимущества перед данным методом имеет схема, разработанная в ИОНХ АН СССР [58, с. 524].

2. Атомно-абсорбционное определение металлов платиновой группы, золота и серебра

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия получила в последние годы широкое распространение при определении золота и серебра в различных природных и промышленных продуктах. Большие успехи достигнуты также и в области атомно-абсорбционного определения металлов платиновой группы в продуктах с высоким их содержанием (шламы, концентраты и др.). Предложены методы прямого определения элементов без их разделения и отделения от сопутствующих элементов [121; 122, с. 317—326; 211].

При анализе бедных продуктов атомно-абсорбционному определению предшествует концентрирование определяемых элементов.

Для концентрирования металлов платиновой группы, золота и серебра используют пробирное коллектирование в оловянном [210] и серебряном [122, с. 248—253; 221] корольках, хроматографию, экстракцию [106, с. 96; 222—228], соосаждение на неорганических коллекторах и т. д. [228].

Наиболее перспективным и универсальным методом концентрирования является экстракция. Обладая высокой селективностью, простотой и доступностью, этот метод в сочетании с атомно-абсорбционным определением элементов из экстракта позволяет сократить продолжительность анализа и повысить чувствительность определения элементов.

Применение в последние годы беспламенных атомизаторов в значительной мере расширило возможности атомно-абсорбционного определения элементов.

Так, при определении золота и серебра предел обнаружения этих элементов снижен до 0,001—0,002 г/т [229].

Определение Au, Pt, Pd и Rh в серебряном корольке [221, с. 1215—1218]

При эмиссионном спектральном анализе серебряного королька ввиду неоднородности распределения родия в нем определение родия выполняют полуквантитативно.

Анализ платины, палладия, родия и золота из серебряного королька производят на атомно-абсорбционном анализаторе «Спектр-1» с удлиненной горелкой, позволяющей производить определение платины и воздушно-ацетиленовом пламени. Условия определения приведены ниже

Определяемый элемент	Au	Pt	Pd	Rh
Аналитическая линия, нм	242,8	265,4	244,3	343,5
Ток ЛПК, мА	12,0	12,0	10,0	12,0
Поток газа, л/мин	0,35	1,20	0,50	0,70
» воздуха, л/мин	10,0	10,0	10,0	10,0
Чувствительность определения, мкг/мл	0,1	2,5	0,1	0,05

Ход анализа Два серебряных королька общей массой 400 мг растворяют в 10 мл HNO₃ (1 : 1) в стаканчике емкостью 50 мл при умеренном нагревании. После растворения серебра добавляют по каплям HCl.

Раствор разбавляют водой и коагулируют осадок хлорида серебра. Хлорид серебра вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают (фильтрат 1), промывают водой, подкисленной HCl, а затем растворяют на фильтре горячим аммиаком (1 : 1) (фильтрат 2). Фильтр промывают, озоляют, сплавляют с перекисью натрия или спекают с перекисью бария

Спек или плав растворяют в HCl (1 : 1). В случае спекания с перекисью бария последний отделяют серной кислотой. Растворы объединяют с фильтратом 1. Из фильтрата 2 осаждают AgCl постепенным добавлением HNO₃. Раствор после отделения хлорида серебра упаривают досуха и прокалывают при 400° С для разрушения аммонийных солей. Остаток растворяют в смеси HCl—H₂O₂ и присоединяют к раствору 1. Объединенный раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки 2 н. раствором HCl. Раствор из отдельных aliquотных частей после соответствующего разбавления и внесения необходимых добавок для снятия межэлементных влияний (для платины — соля меди 5 мг/мл и кадмия 5 мг/мл; для родия — стандартного раствора 5 мкг/мл и сульфата магния 0,5—1 мг/мл по магнию) анализируют на благородные металлы в оптимальных условиях, приведенных в табл. 80.

В анализе используют головные стандартные растворы HAuCl₄, H₂PdCl₄, H₂PtCl₆, H₂RhCl₆ с концентрацией 1 г металла в 1 л стандартные растворы, мкг/мл: 0,5, 1,5; 3,0 Au; 1,0; 3,0, 5,0; 10Pd, 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 Pt на фоне CuSO₄ (6 мг/мл) и CdSO₄ (5 мг/л), 5,0Rh.

Экспрессное определение палладия и золота

Определение палладия. Серебряные корольки растворяют в 5 мл концентрированной HNO₃, переводят в мерные колбы емкостью 50 мл и анализируют на приборе «Спектр-1» по азотнокислым эталонам палладия. Если раствор, полученный от растворения корольков в азотной кислоте, отфильтровать, а нерастворимый остаток растворить на фильтре смесью HNO₃ и HCl (1 : 3), то в полученном фильтрате можно также определить содержание золота.

Определение палладия и золота. Пробирные корольки растворяют в 10 мл HNO₃, выпаривают и осторожно по каплям добавляют HCl.

Растворы разбавляют до 25 мл и отфильтровывают осадок хлорида серебра на фильтр, смоченный хлорной водой. Осадок тщательно промывают 1%-ным раствором HCl и из раствора определяют палладий и золото по схеме (с. 328).

Определение серебра из аммиачных растворов [106, с. 48] Определение серебра в продуктах сложного состава производят атомно-абсорбционным методом из аммиачных растворов. Определение серебра возможно в присутствии меди, никеля, металлов платиновой группы HNO_3 , HCl и H_2SO_4 при соотношениях $\text{Ag} : \text{Cu} = 1 : 40\ 000$, $\text{Ag} : \text{Ni}$, $\text{Co} = 1 : 3000$, $\text{Ag} : (\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}) = 1 : 10$; $\text{Ag} (\text{HNO}_3, \text{HCl}) = 1 : 300\ 000$; $\text{Ag} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 400\ 000$; $\text{Ag} : \text{NH}_4\text{OH} = 1 : 100\ 000$. Метод позволяет определять серебро в разнообразных по составу продуктах с содержанием серебра в интервале концентрации 10^{-2} — 10^{-5} % с относительным стандартным отклонением 0,03

Атомно-абсорбционное определение Au, Ag и Pd с избирательной экстракцией нефтяными сульфоксидами

В аналитической практике широко используют методы атомно-абсорбционного определения этих элементов с избирательной экстракцией. В качестве экстрагентов используют амины, серу- и фосфорсодержащие соединения [106, с. 96; 222—227]. По эффективности извлечения и избирательности органические сульфиды и сульфоксиды принадлежат к лучшим из экстрагентов для палладия, золота и серебра

При определении золота, серебра и палладия в сульфидных медно-никелевых рудах и других продуктах практическое применение нашли нефтяные сульфоксиды (HCO) с температурой кипения 270 — 350°C и содержанием сульфоксидной серы 8,84%. Количественное извлечение золота и палладия нефтяными сульфоксидами осуществляется в равной мере из 2 н. раствора HCl или 1 н. раствора HNO_3 , 0,1 М раствором HCO в толуоле. Железо, медь, хлористый натрий при их соотношении к определяемому элементу $5 \cdot 10^4$ не влияют на экстракционное извлечение палладия и золота.

Что касается серебра, то эффективность его извлечения из растворов нефтяными сульфоксидами зависит от ионного состояния этого элемента в растворе. Количественно серебро извлекается из 1 н. HNO_3 при наличии его в анионной форме.

Железо и хлористый натрий при содержании их выше 0,5 г мешают последующему атомно-абсорбционному определению серебра. Поэтому при анализе высокожелезистых материалов экстракционному извлечению должно предшествовать отделение серебра на свежесоставленном селене

Атомно-абсорбционное определение золота, серебра и палладия проводят на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer модели 303. Оптимальные условия определения этих элементов приведены ниже

Определяемый элемент	Ag	Au	Pd
Аналитическая линия, нм	328,1	242,8	244,8
Ток ЛПК, мА	12,0	15,0	30,0
Поток воздуха, л/мин	14,0	14,0	14,0
" газа, л/мин	0,6	0,4	0,5
Чувствительность определения, мкг/мл/1% поглощения.			
с ДАППМ	0,04	0,04	0,20
с HCO	0,1	0,1	0,5

Ход анализа. Навеску материала массой 1—5 г растворяют в смеси HNO_3 и HCl (1 : 3). По окончании растворения растворы выпаривают до получения влажных солей, разбавляют, отфильтровывают нерастворимый остаток, который затем сплавляют с перекисью натрия. Раствор после выщелачивания плава в HCl (1 : 1) присоединяют к основному раствору.

Определение золота и палладия. Аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, разбавляют 2 н. раствором HCl , добавляют 5—10 мл 0,1 М раствора сульфоксида в толуоле, помещают в механический встряхиватель. Время контакта 5—10 мин.

Органический слой промывают 2 н. раствором HCl один-два раза. Экстракты фотометрируют с разбавлением спиртом 1 : 1 и без разбавления. В качестве фона используют спирт с толуолом (1 : 1) или толуол

Концентрацию палладия и золота находят по калибровочным графикам, построенным по результатам фотометрирования растворов с концентрацией палладия, мкг/мл 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 и золота 0,5, 1,0 и 1,5, 2,0. Калибровочный график для каждого из определяемых элементов строят в присутствии другого при соотношении $\text{Au} : \text{Pd} = 1 : 10$ и 1 : 50

Определение серебра. Аликвотную часть раствора переносят в стаканчик емкостью 50 мл, добавляют 0,5 г NaCl , обрабатывают смесью HNO_3 и HCl (2 : 1) и выпаривают до получения влажных солей, соли растворяют в 1 н. растворе HNO_3 и раствор переносят в делительную воронку. К раствору добавляют 5—10 мл 0,1 М раствора сульфоксида в толуоле, помещают в механический встряхиватель и перемешивают 5—10 мин. Экстракты фотометрируют.

При высоком содержании железа в анализируемом материале серебро соосаждают на свежесоставленном селене (см с 362), осадок прокаливают, растворяют в азотной кислоте, выпаривают с 0,5 г NaCl и обрабатывают смесью соляной и азотной кислот (2 : 1), дальнейшие операции выполняют по обычной схеме.

В анализе используют головной стандартный раствор серебра с концентрацией 1 г/л. Рабочие растворы с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б) готовят последовательным разбавлением исходного раствора концентрированной HCl (раствор А) и 2 М раствором HCl (раствор Б).

Относительное стандартное отклонение при определении палладия, золота и серебра во вкрапленных сульфидных медно-никелевых рудах составляет соответственно 0,03—0,04, 0,05—0,14; 0,07—0,20

Атомно-абсорбционное определение Pd, Au и Ag в медных материалах

При анализе медистых продуктов и медных сплавов с концентрацией серебра, золота и палладия $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ используют атомно-абсорбционный метод с избирательной экстракцией л-дихлорэтановых ассоциатов анионных хлоридных комплексов этих элементов с ДАППМ. Эти элементы образуют с ДАППМ соединения типа $[\text{RH}] \text{MeCl}_2$, легко экстрагирующиеся бензолом, хлороформом и дихлорэтаном

Серебро количественно извлекается в дихлорэтан из 1 н. раствора HCl , палладий и золото — из 2 н. раствора HCl при соотношении фаз $V_0 : V_1 = 1 : 5$ и продолжительности экстракции 1 мин.

При этом серебро количественно извлекается из растворов только в форме анионного комплекса. Поэтому условию разложения навесок материала и подготовке растворов к экстракции уделяют особое внимание. Атомно-абсорбционное определение серебра, золота и палладия проводят на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer модели 303. Оптимальные условия определения этих элементов приведены в табл. 80

Метод атомно-абсорбционного определения палладия, золота и серебра с избирательной экстракцией нонных ассоциатов хлоридных анионных комплексов этих элементов с диантипирилпропилметаном в дихлорэтане используется при анализе медных материалов и стандартных образцов для спектрального анализа на медной основе.

Относительное стандартное отклонение при определении серебра с его содержанием 10^{-3} — 10^{-6} % составляет 0,04—0,07, при определении палладия и золота при содержании до 10^{-3} % 0,02—0,07, при содержании 10^{-4} — 10^{-6} % 0,10—0,15.

Ход анализа. Навеску материала массой 1—5 г разлагают смесью $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. По окончании растворения отбирают аликвотную часть раствора на определение серебра и вторую аликвотную часть на определение золота и палладия. Растворы выпаривают с 10 мг NaCl до получения влажных солей, разбавляют в случае серебра 1 н. раствором HCl , а при определении золота и палладия 2 н. раствором HCl . Растворы переносят в делительные воронки, добавляют 10 мл 2%-ного раствора ДАППМ в дихлорэтано, помещают на механический

встряхиватель и экстрагируют 1 мин. Экстракты отделяют и анализируют атомно-абсорбционным методом.

Параллельно с пробями готовят серию эталонных растворов на основе меди, причем в тех же соотношениях определяемого элемента к меди, что и в анализируемых пробах. Эталонные растворы для определения золота и палладия готовят при их совместном присутствии в соотношениях, имеющих место в анализируемых объектах.

Стандартные растворы золота и палладия готовят по методикам, приведенным в работе [58]. Рабочие растворы готовят разбавлением стандартных растворов 2 н. раствором HCl.

Стандартный раствор серебра готовят растворением 0,5 г навески чистого серебра (99,99%) в 20 мл HNO₃ (1,20 г/см³) с последующим разбавлением водой до 500 мл.

Рабочие растворы с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б) готовят последовательным разбавлением исходного раствора концентрированной HCl и 2 н. раствором HCl.

Атомно-абсорбционный анализ благородных металлов в продуктах медно-никелевого производства

Исследования последних лет по определению Ag, Au, Pt, Pd и Rh позволили наметить несколько схем химической подготовки проб различных технологических продуктов с конечным определением содержания благородных металлов в них атомно-абсорбционным методом [122, с 317—326].

Анализ платиновых концентратов [122, с 318—320]

Высокая селективность определения элементов платиновой группы, золота и серебра в платиновых концентратах атомно-абсорбционным методом исключает необходимость отделения неблагородных металлов и полное химическое разделение благородных металлов. Исключение составляет определение иридия в платиновых концентратах ПК-1 и ПК-2 и платины — в концентрате ПК-3. Сумму платины и палладия в первом случае отделяют восстановлением их окисью углерода, во втором — платину восстанавливают каломелью.

Влияние третьих элементов и межэлементные влияния подавляются при этом буферированием растворов [230, 231]. При недостаточной чувствительности определения некоторых элементов (Rh и Ru) их анализ производят методом добавок. Химическую подготовку проб к атомно-абсорбционному анализу осуществляют по схеме, приведенной на рис. 128. Схема анализа на серебро приведена на рис. 129, там же дается схема экспрессного анализа концентрата ПК-3 на Ir, Rh, Ru и Pd. Оптимальные условия определения элементов в концентратах на анализаторе «Спектр-1» приведены в табл. 80, а относительные стандартные отклонения при определении ряда элементов в различных концентратах — в табл. 81.

Таблица 80. Оптимальные условия определения элементов в концентратах атомно-абсорбционным методом

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Ширина щели, мм	Ток ЛПК, мА	Расход газа, л/ч	Расход воздуха, л/ч	Чувствительность определения, мкг/мл/1% поглощения
Ag	328,1	0,02—0,03	10,0	40,0	550	0,05
Au	242,8	0,10—0,15	12,0	20,0	550	0,10
Pt	265,9	0,10—0,15	12,0	36,0	550	5,0
Pd	244,8	0,08—2,00	10—12	20—30	550	0,10
Rh	343,5	0,05—0,10	15,0	40—50	550	0,10
Ru	349,9	0,05—0,10	20,0	40—50	550	1,0
Ir	264,0	0,05—0,10	15—17	40—50	550	10,0

* ЛПК — лампа полого катода

Таблица 81. Относительные стандартные отклонения при анализе благородных металлов в концентратах атомно-абсорбционным методом

Определяемый элемент	Относительное стандартное отклонение, %		
	ПК 1	ПК 2	ПК 3
Pt	0,016	0,045	0,067
Pd	0,063	0,060	0,033
Rh	0,010	0,026	0,043
Ir	0,053	0,045	0,025
Ru	0,029	0,046	0,030
Ag	0,006	0,05	0,067
Au	0,06	0,065	0,072

Ход анализа. Навеску материала массой 0,5 г растворяют в 20 мл концентрированной HNO₃ в течение 20—30 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной HNO₃. Нерастворимые остатки, а также навеску иридиевого концентрата (0,5 г) по отдельности спекают с шестикратным по массе количеством BaO₂ при 900°С в течение часа.

Серебро из азотнокислых растворов определяют по схеме (рис. 128). Спекти с BaO₂ помещают в те же стаканы, в которых производилось разложение проб в HNO₃, растворяют в HCl, упаривают до получения влажных солей и осаждают барий в виде сульфата из кипящих растворов серной кислотой (1 : 9). Осадок BaSO₄ отделяют, а фильтрат объединяют с основным раствором, полученным после первого осаждения хлорида серебра. Раствор выпаривают и переводят в мерные колбы емкостью 50 и 100 мл. Из аликвотных частей раствора определяют палладий и золото по чистым стандартным растворам в диапазоне концентраций, мкг: 1,0—12,0 для палладия и 1,0—10,0 для золота.

Измерение концентраций производят на приборе «Спектр-1» по шкале 0,5. Анализ Pt, Rh и Ru, а также Au и Ir (в иридиевых концентратах) осуществляют методом добавок по шкале 0,2. При определении Rh в качестве буфера вводят сульфат магния с концентрацией по магнию 1 мг/мл, при определении Ru — сульфат меди с концентрацией по меди 1 мг/мл.

Серебро определяют из отдельной навески массой 0,5 г. Навеску растворяют в перегнанной HNO₃ (1 : 1) при умеренном нагревании. Содержимое стаканчиков, не фильтруя, переносят в мерные колбы емкостью 100 или 250 мл и доводят до метки водой. Аликвотные части раствора анализируют на приборе «Спектр-1» по шкале 0,5.

Применение метода атомной абсорбции к анализу платиновых концентратов сократило продолжительность анализа почти в три раза. Воспроизводимость анализов характеризуется коэффициентом вариации для различных металлов от 0,5 до 6,5. Чувствительность определения по золоту и серебру на 1% поглощения составляет соответственно 0,10 и 0,03 мкг/мл.

При анализе электролитных шламов и продуктов их переработки с низким содержанием иридия и рутения в них и высоким содержанием неблагородных металлов (Ni и Fe свыше 50%), существенно снижающих чувствительность определения, установлена необходимость предварительного отделения неблагородных

металлов. Кроме того, при анализе этих продуктов на иридий возникает необходимость предварительного отделения палладия и платины, так как отношение между этими элементами и иридием превышает 1000, а чувствительность определения иридия относительно невелика (5 мкг/мл).

В присутствии большого количества пчмесея неблагородных металлов резко снижается чувствительность определения иридия вследствие появления значительного нерезонансного поглощения при фотометрировании.

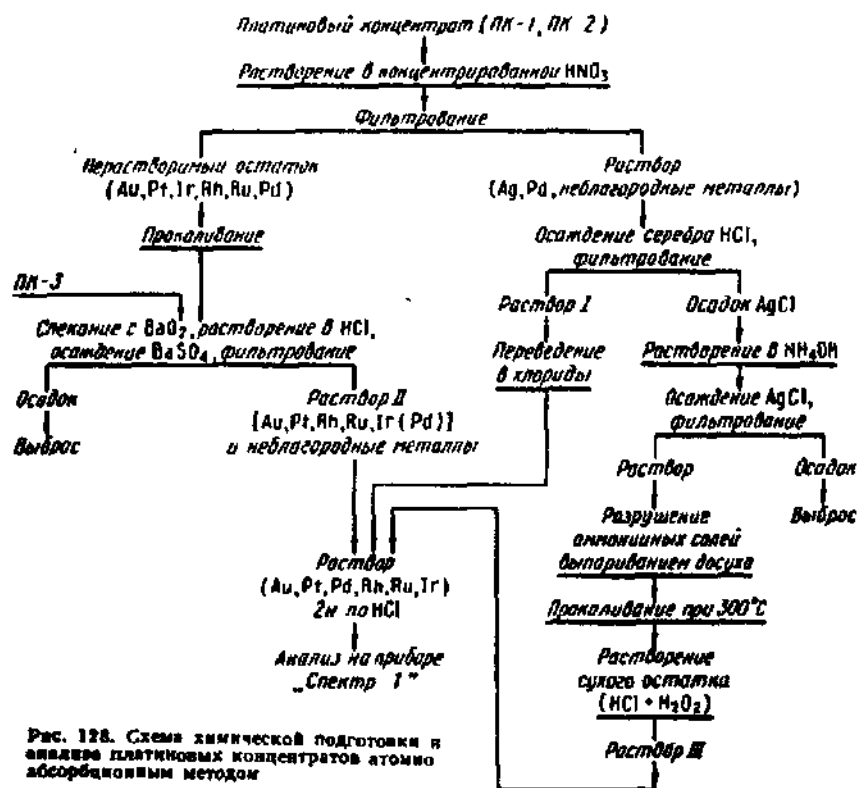


Рис. 128. Схема химической подготовки и анализа платиновых концентратов атомно-абсорбционным методом

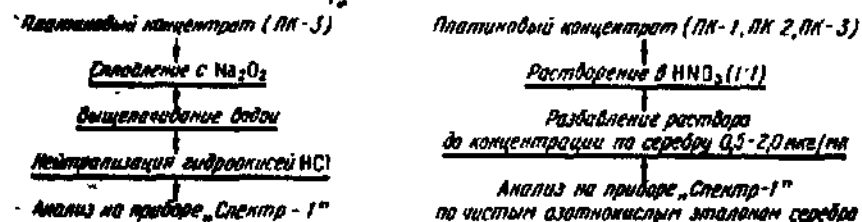


Рис. 129. Схема экспрессного анализа платиновых концентратов ПК-1, ПК-2, ПК-3 на серебро 3-концентрата ПК-3 на палладий, рутений и иридий атомно-абсорбционным методом

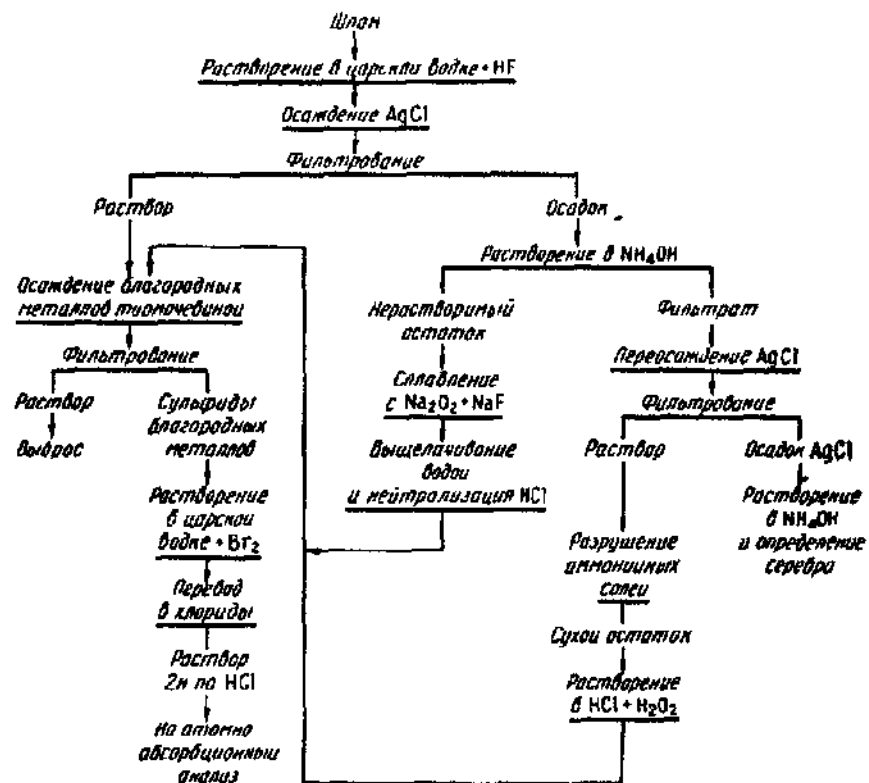


Рис. 130. Схема анализа шламов

По указанным причинам химическую подготовку проб шламов к атомно-абсорбционному анализу рекомендуется проводить по схеме, приведенной на рис. 130.

Качество анализов характеризуется хорошей сходностью результатов атомно-абсорбционного метода в сравнении с другими способами химического анализа.

При анализе благородных металлов в бедных продуктах берут навеску массой 20—40 г и растворяют в концентрированной H_2SO_4 . Нерастворившийся осадок меди и все благородные металлы отфильтровывают, прокаливают и сплавляют с Na_2O_2 .

Дальнейшую обработку пробы и само определение проводят по схеме, приведенной на рис. 130.

Этим способом определяют золото, платину, палладий и родий в различных видах металлической меди, в никелевом порошке и других продуктах. В табл. 82 приведена чувствительность определения золота, серебра, платины и палладия в природных объектах, соответствующая 1% поглощения, по данным Н. Л. Фишковой¹.

¹ Фишкова Н. Л. Исследование по применению метода атомно-абсорбционной фотометрии для определения малых содержаний благородных металлов. Автореф. канд. дисс. М., 1974

Таблица 82. Чувствительность определения золота, серебра, платины и палладия атомно-абсорбционным методом при различных способах предварительного концентрирования

Способы концентрирования	Исходная навеска, г	Чувствительность определения, г/т	Способы концентрирования	Исходная навеска, г	Чувствительность определения, г/т
Золото			Платина		
Экстракция . . .	20	0,1	Сорбция и экстракция .	10	0,1
Пробирная плавка	100	0,02	Пробирная плавка и экстракция	100	0,02
Пробирная плавка и экстракция .	100	0,005			
Серебро			Палладий		
Экстракция . . .	2	0,01	Экстракция . . .	2	0,1
Пробирная плавка	100	0,1*	Сорбция	10	0,1
			Пробирная плавка и экстракция	100	0,05

* Чувствительность ограничена содержанием серебра в применяемом слете

3. Спектральный анализ

Изготовление стандартных образцов для спектрального анализа и их анализ

Количественный спектральный анализ требует применения стандартных (эталонных) образцов известного химического состава и высокой однородности.

Для контроля за содержанием благородных металлов в промышленных материалах спектральным методом используют два вида синтетических стандартных образцов-сплавов на медной и серебряной основе. Наличие таких образцов позволяет в значительной степени повысить надежность контроля благородных металлов в исходном сырье и в промышленных продуктах.

Стандартные образцы на медной основе готовят с использованием листовой меди марки М00.

Благородные металлы вводят в медь в виде лигатуры, полученной при их сплавлении порошковой медью. Плавку осуществляют в индукционной печи под слоем древесного угля в течение 60 мин. Сплавы отливают в изложницы. Охлаждение сплавов производят в две стадии: воздушное — до 500—600°С и затем — проточной водой.

Содержание благородных металлов в стандартных образцах представлено широким диапазоном их концентраций, %: $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Pt; $3 \cdot 10^{-2}$ — $1,6 \cdot 10^{-3}$ Pd; $3 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$ (Rh, Ir, Ru и Au), $1,5 \cdot 10^{-2}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$ Ag.

Однородность распределения благородных металлов в сплаве обычно изучают с помощью эмиссионного квантометра с последующим комплексным дисперсионным анализом полученных результатов анализа [163; 166, с. 49].

Основным условием при выполнении аттестационного анализа стандартных образцов является использование большого числа различных методов анализа, обладающих малой погрешностью.

При анализе стандартных образцов на медной основе используют химико-спектральное определение по методу «вдувания—просыпки» [106, с. 41—42; 214]; глобулы [205, 216, 218, 232]; определение из угольных электродов [122, с. 223]; атомно-абсорбционное определение элементов (Pd, Au, Ag) [227] и всех благородных металлов, химическое определение с использованием схемы селек-

тивного определения металлов платиновой группы [154, с. 2150—2154] и разделение методом экстракционной хроматографии [166, с. 127], определение золота и серебра фотоколориметрическим методом [233].

Химико-спектральное определение благородных металлов в стандартных образцах на медной основе. При анализе стандартных образцов на платиновые металлы и золото используют химико-спектральное определение их по методу «вдувания—просыпки» с предварительным концентрированием на волоконке «Мтилон-Т» и сорбцией на угле ионных ассоциатов этих элементов с бензидином (с. 364).

Использование синтетических эталонов в данном варианте анализа, высокая чувствительность, достаточная точность при условии одновременного определения всех элементов составляют основное достоинство этого метода.

Относительное стандартное отклонение при определении металлов платиновой группы и золота в стандартных образцах на медной основе химико-спектральным методом не превышает 0,12, а для содержаний $0,3$ — $0,5 \cdot 10^{-2}\%$ не превышает 0,08.

Анализ благородных металлов с использованием избирательных реагентов [154] Для разложения материала стандартных образцов применяют смесь $HCl + H_2O_2$. Использование в схеме анализа высокочувствительных и избирательных методов позволяет вести определение благородных металлов в отдельных аликвотных частях раствора, полученного из одной навески (рис. 131).

Определение рутения, золота, серебра и палладия проводят без предварительного группового их концентрирования. Для золота, серебра и палладия используют вариант атомно-абсорбционного определения, включающий экстрак-

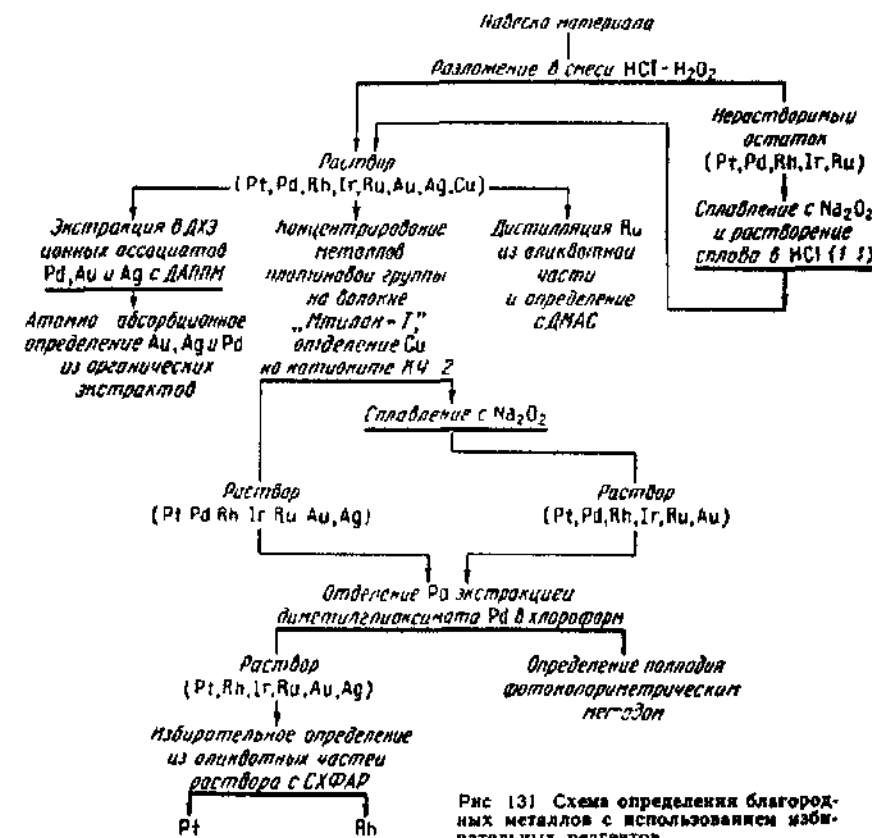


Рис. 131. Схема определения благородных металлов с использованием избирательных реагентов

цию их дихлорэтаном в виде конных ассоциатов с ДАППМ из 1—2 н. растворов HCl, содержащих до 100 г/л меди. Пределы определяемых концентраций Au, Ag, Pd в экстракте составляют соответственно 0,04—2,0, 0,02—0,08, 0,2—3,0 мкг/мл.

Для определения рутения используют фотоколориметрический метод с применением смеси сульфаниловой кислоты и диметиланилина в качестве реагентов [213] в одной из его модификаций. Рутений отделяют дистилляцией из аликвотной части раствора. В качестве окислителя используют бромат натрия.

При определении платины, палладия и родия при их содержании в стандартных образцах менее $1 \cdot 10^{-3}$ % медь отделяют на колонках с катионитом КУ-2. Для отделения 0,05—1,0 г меди используют колонки диаметром 11 мм и высотой слоя катионита от 9 до 35 см, а 3 г меди — колонки диаметром 23 мм и высотой слоя катионита 19 см.

Для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ — $1,6 \cdot 10^{-6}$ % металлы платиновой группы концентрируют на волокне «Мтилон-Т» [122]. В качестве избирательного реагента для определения платины и родия используют сульфохлорофенолазороданин (СХФАР) [234, с. 2424—2433].

Избирательное определение этих элементов возможно в присутствии иридия, рутения, золота и серебра после предварительного удаления палладия в виде глицерата экстракцией его хлороформом из 1 н HNO₃.

Определение производят из аликвотных частей раствора

Определение платины. К раствору, содержащему 2—10 мкг Pt, добавляют 10 мг NaCl и выпаривают до получения влажных солей. Соли растворяют в 8,5 мл смеси, состоящей из 2 М раствора H₃PO₄ и 4 М раствора H₂SO₄, добавляют 1 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 1,5 мл 0,1%-ного раствора СХФАР и выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Измеряют оптическую плотность раствора при 520 нм, используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

Определение платины с СХФАР возможно на фоне равных концентраций золота, иридия, рутения, родия и золота, 500-кратных концентраций меди и 1000-кратных концентраций ионов хлора.

Определение родия. К раствору, содержащему 1—10 мкг Rh, добавляют 1 мл концентрированной H₂SO₄ и выпаривают досуха. Остаток троекратно выпаривают с 2 мл концентрированной HCl с добавлением H₂O₂ до получения влажных солей, добавляют 1,5 мл 0,3%-ного раствора СХФАР, 8,5 мл смеси (10 : 9) концентрированной H₂SO₄ и CH₃COOH и нагревают на водяной бане при 60—70° в течение 1 ч. По охлаждению разбавляют водой до 25 мл и измеряют оптическую плотность раствора при 510 нм относительно «холостого» опыта. Определение родия возможно на фоне равных соотношений рутения и иридия, трехкратных — платины и 85-кратных — меди.

Относительное стандартное отклонение при определении платины, палладия, родия, золота, серебра и рутения в стандартных образцах по данной схеме составляет 0,02—0,06.

Спектральный анализ серебряных королек, пробирных коллекторов

Основное достоинство спектрального анализа серебряных королек — возможность одновременного определения в них платины, палладия и золота, относительно высокая чувствительность, удовлетворительная точность метода, а также быстрота анализа и невысокая стоимость.

Что касается родия, то неоднородность распределения его в серебряном корольке вследствие ограниченной растворимости его в серебре, особенно при анализе материалов с малым соотношением его к платине и палладию ($\Sigma Pt, Pd : Rh = 5 : 7 : 1$), является источником ошибок при его спектральном определении. Поэтому данный метод определения родия из серебряного королька можно рассматривать как полуквантитативный.

Спектральный анализ серебряных королек состоит в следующем [153, с. 111, 218]. В зависимости от величины навески и содержания платины, палладия и золота в анализируемом объекте серебряные корольки массой 35—100 мг доводят металлическим серебром на аналитических весах до 200 или 400 мг.

Навески помещают в графитовую изложницу и плавят в скляковой печи при 1200° С в течение 10 мин.

Корольки вынимают пинцетом из изложницы при температуре красного каления и охлаждают водой, затем каждый корольек разбивают на две равные части и повторно сплавляют при той же температуре в течение 5 мин. Корольки вставляют в серебряные водоохлаждаемые зажимы в качестве электродов активированной дуги переменного тока. Спектры королек фотографируют на спектрографе ИСП-28 при силе переменного тока 6А, ширине щели 0,01 мм, межэлектродном расстоянии 2 мм, продолжительности обжига 15 с и двух аналитических экспозициях по 30 с каждая.

Фотографируют по два спектра от анализируемого королька и от каждого эталона. При фотографировании второго спектра корольки повертывают, а эталоны меняют местами. Спектры фотографируют на фотопластинки спектрального типа П1. Для предупреждения искажения результатов анализа обращают внимание на то, чтобы серебряные корольки содержали минимальное количество свинца. При анализе используют контрольные образцы на серебряной основе с содержанием платины и палладия $1 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % и родия и золота $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ %.

В спектральном анализе пользуются парами линий, указанными в работе [33, с. 339].

Внедрение эмиссионных квантометров (АРЛ-31000, ДФС-10) позволило повысить точность и экспрессность определения платины, палладия, золота в серебряных корольках и автоматизировать аналитический процесс.

В аналитическую программу квантометра АРЛ-31000 включены измерительные каналы со спектральными линиями, им 265,9 для платины, 340,6 палладия, 343,5 родия, 242,8 серебра и канал внутреннего стандарта с линией 230,96 нм для серебра.

Калибровку измерительных каналов квантометра производят с помощью стандартных образцов указанного выше состава. Относительное стандартное отклонение для платины составляет 0,10—0,12%, палладия 0,08—0,12%; золота 0,10—0,15%, родия 0,20—0,25%.

При определении металлов платиновой группы из водоохлаждаемых электродов информацию о спектральном составе получают от локальных участков королька с возможной неоднородностью распределения этих элементов. Для устранения влияния неоднородности предложен способ с возбуждением спектра в дуге. Одним из электродов является глобула [122, с. 223—229].

Спектральный анализ нерастворимых остатков свинцовых сплавов на иридий и рутений [153, с. 91]

Для исключения потерь этих элементов при шерберовании и купелировании определение их производят из нерастворимых остатков после растворения пробирных свинцовосеребряных сплавов в разбавленной HNO₃. Нерастворимый остаток отделяют и сплавляют с 200—400 мг меди на медный корольек, который анализируют спектральным методом с применением медных водоохлаждаемых зажимов. Для анализа применяют пары линий, приведенных в работе [33, с. 340].

Присутствие в свинцовых сплавах меди и никеля вызывает растворение части иридия и рутения в азотной кислоте в количествах, пропорциональных содержанию меди и никеля. Для предупреждения перехода их в раствор необходимо предварительно отделить медь и никель из навесок продукта и тщательно отделить эти же примеси из свинцовых сплавов шерберованием. Введение этих дополнительных операций усложняет анализ и вносит в него значительные погрешности, особенно на стадии подготовки проб к пробирной плавке.

Применение метода глобульной дуги для определения содержания благородных металлов в продуктах медноникелевого производства и пробирных медных и медноникелевых коллекторах [122, с. 223—229]

Метод глобульной дуги [232] применяют для аналитического контроля за содержанием платины, палладия, родия и золота, а в некоторых случаях и рутения, в продуктах переработки сульфидных медно-никелевых руд — чер-

Т а б л и ц а 83. Параметры метода глобульной дуги для определения благородных металлов в продуктах на медной основе

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Интервал определяемой концентрации, %	Чувствительность определения, %	Относительное стандартное отклонение, %
Au	267,5	0,0005—0,03	< 0,0005	0,05
Rh	343,5	0,0005—0,03	< 0,0005	0,08
Pt	265,9	0,001—0,1	< 0,001	0,06
	299,8			
Pd	276,3	0,001—0,1	< 0,001	0,06
	306,5			
Ru	372,8	0,0001—0,01	0,0001	0,06
	342,8			
Ag	338,3	0,005—0,03	0,0001	0,08

новой и анодной меди и медистых продуктах шламового производства Обеспечивая высокую чувствительность и точность анализа, метод позволяет снизить влияние третьих элементов, что особенно важно при прямом определении указанных элементов в промышленных материалах, содержащих примеси железа, никеля, кремния и т. д.

Параметры метода глобульной дуги приведены в табл. 83.

Метод может быть использован также для определения платины, палладия, родия, золота в пробирных медных и медноникелевых коллекторах от плавки сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки [166, с. 143], полупродуктов аффинажного производства [106, с. 42—43] с концентрацией этих элементов в коллекторе (табл. 83).

Относительное стандартное отклонение в пробирно-спектральном методе при анализе продуктов переработки руд составляет для платины, палладия и золота 0,05—0,70%, родия 0,07—0,15%. При анализе продуктов аффинажного производства эта величина составляет для платины, палладия, родия, золота и серебра 0,02—0,10%, для иридия 0,07—0,15%

Методика определения Pt, Pd, Rh, Au и Ru в промпродуктах на медной основе и пробирных коллекторах

От каждой пробы и стандартного образца отбирают три навески массой по 0,2 г и таблетуют их. Таблетку помещают на графитовую подставку диаметром 8 мм и обжигают на аноде в дуге постоянного тока при силе тока 5 А.

После обжига на аноде глобулу помещают на графитовую электродную подставку диаметром 6 мм в качестве катода дуги и снимают спектр на спектрографе СТЭ-1 в дуге постоянного тока. Верхний электрод — графитовый стержень, заточенный на усеченный конус. Межелектродный промежуток равен 3 мм. Съемку спектров производят в диапазоне длин волн 265,9—349,89 нм при ограничительной диафрагме 3,2 мм, щели 0,012 мм, экспозиции 40 с, силе тока 4 А. В анализе используют пластинки «спектральные» типа II. Обработку пластинок производят в стандартных условиях.

Платину определяют по линиям 285,94 и 299,78 нм, палладий — по линиям 306,53 и 276,31 нм, родий — по линиям 343,49 и 339,68 нм, рутений — по линиям 372,80 и 342,83 нм.

При анализе медных продуктов используют стандартные образцы для спектрального анализа на медной основе: при анализе медноникелевых коллекторов — стандартные образцы с 80% Cu и 20% Ni. Диапазон концентрации металлов платиновой группы в стандартных образцах составляет, %: $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Pt и Pd; $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Rh, Ir, Ru и Au; $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ Ag.

Разработан вариант пробирно-квантометрического определения благородных металлов с коллектированием их в медном или медноникелевом коллекторах

и последующим квантометрическим анализом коллектора (квантометр ARL-31000). Метод применяют при определении благородных металлов в материалах с их содержанием 0,000005—30,0%

Величину навески пробы и выход коллектора регулируют таким образом, чтобы концентрация благородных металлов в коллекторе составляла, %: 0,0005—0,03% Pt и Pd; 0,0001—0,3% Rh, Ru и Au; 0,001—0,03% Ir; 0,0003—0,1% Ag.

На квантометре используют измерительные каналы со следующими спектральными линиями, нм 265,95 для определения платины; 340,46 палладия; 343,49 родия; 349,89 рутения; 269,42 иридия; 242,79 золота; 338,29 серебра.

Химико-спектральное определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Au в пробирных медных и медноникелевых коллекторах [166, с. 143]

В основу метода положено концентрирование определяемых элементов сорбцией их на волокне «Мтилон-Т» и последующее спектральное определение по методу глобулы. Воспроизводимость определения элементов характеризуется относительным стандартным отклонением 0,05—0,15% для концентраций 1×10^{-4} — $4 \cdot 10^{-2}$ %; 0,20% для концентраций $8 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % и 0,30—0,32% для концентраций $4 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Ход анализа. Стружку медного или медноникелевого коллектора растворяют в 100—150 мл HCl с добавлением 30—50 мл H₂O₂. Растворение производят с применением декантации. Нерастворимый остаток тщательно отмывают горячей водой, подкисленной HCl, сушат, озоняют, сплавляют с трехкратным количеством перекиси натрия при температуре 500—600°С. Плав выщелачивают HCl (1 : 1) и присоединяют к основному раствору. Раствор переводят в хлориды, соли растворяют в 250 мл 10%-ной HCl. Для определения металлов платиновой группы отбирают аликвотные части раствора, соответствующие следующему диапазону концентраций, мкг 1,0—20,0 Pt, 0,5—30,0 Pd; 0,1—1,2Rh; 1,0—10,0Ir, 0,5—10,0Ru.

Концентрирование металлов платиновой группы производят сорбцией их на волокне «Мтилон Т» [122, с. 90—95] При определении платины, палладия, родия и золота сорбцию производят из объема 50 мл—0,6 г волокна при кипячении растворов с волокном в течение 3 ч. При определении иридия и рутения сорбцию производят из оставшегося объема раствора — 1,5—2,5 г волокна при кипячении растворов с волокном в течение 4 ч Волокно добавляют в два приема. Первую порцию волокна массой 1,0—2,0 г добавляют после закипания растворов, вторую порцию (0,5 г) — после трехчасового кипячения Со свежей порцией волокна растворы кипятят еще 1 ч.

Растворы фильтруют через плотный фильтр и тщательно отмывают волокно и фильтр 10%-ной HCl, затем водой. Фильтр с волокном сушат, озоняют и прокаливают при 800°С. Аналитические концентраты доweighивают на аналитических весах до 100—200 мг медным порошком и брикетируют в таблетки диаметром 5 мм. Таблетки анализируют по методу глобулы (с. 338). При анализе используют стандартные образцы на медной основе.

При определении иридия в рудах, хвостах обогащения и отвальных шлаках, а также в ряде бедных промышленных продуктов некоторых технологических циклов массы навесок анализируемых объектов составляют 200—400 г, что очень усложняет операции подготовки аналитических концентратов (пробирное коллектирование, обжиг материалов и концентрирование). В данном случае рекомендуется использовать более чувствительный вариант спектрального метода анализа — метод «вдувания—просыпки» [214].

Определение металлов платиновой группы в промышленных сульфатных растворах

Технология переработки никелевых и медных рудных концентратов, содержащих металлы платиновой группы, базируется обычно на сульфатных и сульфатно-хлоридных растворах. В сульфатных растворах отмечается многообразие форм металлов платиновой группы, лабильных гидратированных ионов, устойчивых полимерных аквогидроксоформ и комплексных многоядерных аквогидрокосульфатов [58]

Состав образующихся соединений зависит от условий приготовления растворов и продолжительности их хранения.

В последние годы отмечается возросший интерес к установлению ионного состояния металлов платиновой группы в промышленных растворах [58, с. 235—237], однако область эта еще недостаточно изучена.

Существующие методы концентрирования, разделения и определения металлов платиновой группы разработаны для хлоридных систем и неприменимы для анализа сульфатных растворов.

В настоящее время при анализе сульфатных растворов используют методики химико-спектрального определения по методу «вдувания—просылки» на спектрографе СТЭ-1 с приставкой АИ-3.

Высокая чувствительность спектрального определения позволяет использовать в анализе малые порции исходного раствора (0,5—5 мл), что значительно упрощает концентрирование.

Для концентрирования металлов платиновой группы используют тиомочевину и волокно «Мтилон-Т». При использовании волокна «Мтилон-Т» количественное извлечение металлов платиновой группы достигается только из растворов хлоридных комплексов этих элементов. Многократное кипячение сульфатных растворов с хлоридом натрия и соляной кислотой, а также обработка окислителями (хлор и гипохлорит натрия) позволяют количественно извлекать из этих растворов платину, палладий, родий и золото. Данные об извлечении иридия и рутения нестабильны. Положительные данные получены только для сульфатно-хлоридных растворов.

Для осаждения металлов платиновой группы применяют тиомочевину, использование которой в меньшей мере зависит от ионного состояния элементов. Методика определения металлов платиновой группы в сульфатных растворах этим способом состоит в следующем. Порцию раствора 0,5—10 мл помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 7—10 мл H_2SO_4 и выпаривают до начала выделения густых паров SO_2 . Соли растворяют в воде, добавляют 0,05 г тиомочевины и нагревают до 220—230°С, после чего растворы разбавляют водой, добавляют 75 мг графитового порошка и растворяют соли при нагревании. Осадки фильтруют, прокалывают при 500°С и анализируют спектральным методом.

4. Химико-спектральный анализ

Определение Pt, Pd и Au в бедных продуктах (файништейны, анодный никель, черновая медь) [218, с. 1063—1065]

Один из вариантов химико-спектрального определения платины, палладия и золота основан на осаждении этих элементов тиосульфатом натрия совместно с медью, имеющейся в пробе или вводимой в раствор. Осадок сульфидов прокалывают до окиси меди стехиометрического состава. Указанные металлы определяют по методу глобулы. Относительное стандартное отклонение для содержаний $5 \cdot 10^{-1}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ составляет 0,08—0,10.

Ход анализа. Навеску материала растворяют в смеси HNO_3 и HCl (1 : 3) и упаривают досуха, добавляют H_2SO_4 и выпаривают до густых паров SO_2 . Соли растворяют в 200—300 мл 5% ной H_2SO_4 , прибавляют 15 мл HCl , перманганат калия (не более 0,5 г). Растворы кипятят до удаления свободного хлора и осаждают медь горячим раствором тиосульфата натрия. Растворы кипятят до полной коагуляции осадка, фильтруют, промывают 5%-ным раствором H_2SO_4 , затем водой. Осадок озолотят и помещают в муфельную печь. Температуру медленно повышают до 800—850°С (не менее 2 ч) и выдерживают в течение 1 ч. Охлажденные чашки взвешивают, растирают осадки и полученные концентраты анализируют спектральным методом. При анализе используют контрольные образцы, изготовленные на основе окиси меди с концентрированной платиной, палладия и золота $1 \cdot 10^{-3}$ — $2+3 \cdot 10^{-2}\%$. Контрольные образцы готовят осаждением меди, платины, палладия и золота по ранее приведенной схеме.

Химико-спектральное определение Rh, Ir и Ru [216]. Метод основан на двукратном концентрационном осаждении: сначала осаждают иридий, рутений и родий тиомочевинной вместе с небольшим количеством меди, затем без отделения

осадка осаждают заданное количество меди тиосульфатом натрия. Осадки окиси меди анализируют спектральным методом.

Относительное стандартное отклонение при определении этих элементов при их содержании $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ составляет 0,12.

Ход анализа. Навеску материала растворяют в смеси кислот HCl и HNO_3 (3 : 1), растворы выпаривают, затем переводят в хлориды по обычной схеме. После этого добавляют H_2SO_4 и выпаривают до начала выделения паров SO_2 . Соли растворяют и отделяют нерастворимый остаток.

Из нерастворимых остатков удаляют кремниекислоту, обрабатывая их фтористым аммонием при 300°С, затем сплавляют их с перекисью натрия, выщелачивают в HCl (1 : 1) и растворы объединяют с основными. Растворы выпаривают с H_2SO_4 (25 мл) до начала выделения паров SO_2 , добавляют 25 мл 20%-ного раствора $CuSO_4$, 0,5 г Na_2SO_4 и 1 г тиомочевины и выпаривают до 210°С. Соли растворяют в 600 мл воды и осаждают медь тиосульфатом натрия. Осадок фильтруют, озолотят, выдерживая на песчаной бане 8 ч, растирают и прокалывают в муфеле, поднимая температуру до 700°С. В таких же условиях готовят контрольные образцы.

К 31,5 г сернокислой меди добавляют 0,5 г Na_2SO_4 и стандартные растворы иридия, рутения и родия, 5 г тиомочевины и 30 мл H_2SO_4 . Дальнейшие операции выполняют так, как описано выше. Состав контрольных образцов, %: от 0,002 до 0,05Ir, 0,003—0,10Rh, 0,005—0,10Ru.

Навески контрольных образцов и пробы по 200 мг каждая спрессовывают и дальнейший анализ выполняют, как описано на с. 338.

Пробы с высоким содержанием платины, палладия и золота разлагают по обычной схеме, солянокислые растворы упаривают до 70—80 мл, переносят в экстрактор, добавляют 20 мл 20%-ного NaI , HCl (1 : 1) до объема 150 мл, перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 50 мл ТБФ в толуоле (1 : 3) и перемешивают 1 мин. Органический слой промывают соляной кислотой (1 : 1) и промывные воды присоединяют к водной фазе. Экстракцию и промывку повторяют.

Водную фазу анализируют по ранее приведенной схеме.

Определение металлов платиновой группы, золота и серебра в технологических продуктах с использованием метода «вдувания—просылки» [154, с. 2142—2145; 214, с. 5—11]

При анализе промышленных материалов широко применяют спектральное определение металлов платиновой группы по методу «вдувания—просылки» в сочетании с эффективными методами предварительного их концентрирования [106, с. 41—42, 154, 214; 219].

В основу спектрального анализа аналитических концентратов положен широко используемый в геохимии метод «вдувания—просылки» порошковых проб в угольную дугу переменного тока с воздушной стабилизацией разряда [238]. Спектральное определение производят на спектрографе СТЭ-1. Для подачи пробы в источник возбуждения спектра используют полуавтомат АИ-3, имеющий дуговой штатив с держателями электродов (угол между ними равен 85°), ленточный транспортер и высокочастотный распылитель [214].

Равномерность распределения платиновых металлов на графитовом коллекторе и отсутствие влияния качественного состава пробы за счет избирательного концентрирования непосредственно на графитовом порошке позволяют значительно повысить чувствительность и воспроизводимость анализа.

Абсолютная чувствительность спектрального определения металлов платиновой группы составляет 0,01—0,05 мкг, относительная 10^{-6} — $10^{-3}\%$ (табл. 84).

В анализе используют серию синтетических контрольных образцов единых по форме и содержанию в них металлов платиновой группы с полученными в процессе химического концентрирования аналитическими концентратами.

Высокая чувствительность метода позволяет определять родий, иридий и рутений из сокращенных навесок по сравнению с методом глобулы [164]. Так, в сочетании с предварительным коллектированием в медноникелевом коллекторе можно определять иридий в рудах и хвостах обогащения из навесок 20—

Таблица 84. Параметры метода «сдувания» — просыпки при определении благородных металлов в продуктах

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Интервал определяемой концентрации, мкг	Чувствительность определения, мкг	Относительное стандартное отклонение
Pt	265,9	0,10—6,0	0,05	0,05—0,15
Pd	306,5 302,8	0,16—16,0	0,05	0,05—0,15
Rh	339,7 343,5	0,04—4,0	0,02	0,10—0,15
Au	267,6	0,04—4,0	0,02	0,05—0,12
Ru	342,9	0,08—4,0	0,04	0,10—0,20
Ir	266,5 322,1	0,10—4,0	0,04	0,10—0,20
Ag	328,1 338,3	0,005—0,2	0,0025	0,10—0,20

100 г. Относительное стандартное отклонение для платины и палладия составляет 0,05—0,07, для остальных элементов не превышает 0,23.

Ход анализа. Навеску материала 1—5 г обжигают при 500°С и растворяют в HCl (1 : 1) с добавлением малого количества HNO₃ (HCl : HNO₃ = 50 : 1). Раствор выпаривают до получения сухих солей, затем растворяют в 30 мл воды при нагревании. К охлажденному раствору добавляют 30 мл концентрированной H₂SO₄, 70 мг титмочевины и постепенно нагревают до 230°С, после чего охлаждают, приливают 100 мл воды и нагревают до кипения. Осадок сульфидов металлов платиновой группы отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 4 и многократно промывают 3%-ной HCl, затем водой. Осадок сульфидов растворяют в свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3 : 1), помещая фильтр в стакан, в котором проводилось осаждение, и кипятят в течение 16 ч. По окончании процесса фильтр тщательно обмывают, раствор упаривают и пересаживают в фарфоровый тигель № 3, добавляют в тигель 75 мг угольного порошка и медленно, не доводя до кипения, упаривают досуха на водяной бане, после чего 15 мин прокалывают на газовой горелке. Полученный аналитический концентрат анализируют спектральным методом.

Навеску аналитического концентрата распределяют на ленте транспортера (10 см), с помощью которого равномерно за экспозицию 12 с вводят порошок в дуговой промежуток (4 мм) через кварцевую трубку с распылителем. Дугу питают током 25—28 А от генератора ДГ-2, поддерживая постоянство скорости обдува по ротаметру РС-3.

Съемку спектров проб и контрольных образцов производят в широком диапазоне длин волн (от 265,94 до 343,49 нм) при щели спектрографа 0,15 мм на фотопластинках типа «Микро». Обработку фотопластинок производят в стандартных условиях. Фотометрируют плотность почернений аналитических линий и фон около них.

Платину определяют по линии 265,94 нм, палладий — по линиям 306,53 и 302,79 нм, родий — по линиям 339,68 и 343,49 нм, рутений — по линии 342,83 нм, иридий — по линиям 266,48 и 322,08 нм.

Количество элемента m (в мкг) в коллекторе определяют по методу трех эталонов в соответствии с графиком зависимости $\Delta S : I g m$ с последующим пересчетом содержания элементов в пробе.

Синтетические контрольные образцы готовят следующим образом. Навеску массой 1,4 г спектрально чистого графитового порошка помещают в фарфоровый тигель, добавляют 2 мл 2%-ного раствора Na₂SO₄ и 0,2 мл 0,1%-ного раствора Fe(NO₃)₃, вводят эталонный раствор смеси платиновых металлов, осторожно

выпаривают досуха и прокалывают на газовой горелке в течение 15 мин. Порошок тщательно перемешивают (не растирая) и развешивают на 20 порций по 75 мг.

Контрольные образцы готовят со следующим содержанием элементов, мкг:

Номер образца	Pt			Номер образца	Pd		
	Pt	Pd	Rh, Ir, Ru, Au		Pt	Pd	Rh, Ir, Ru, Au
1	0,06	0,16	0,04	5	1,20	3,20	0,80
2	0,12	0,32	0,08	6	3,00	8,00	2,00
3	0,30	0,80	0,20	7	6,00	16,00	4,00
4	0,60	1,60	0,40				

Определение серебра в рудах и минералах

Способ экспрессного определения серебра в рудах и минералах основан на растворении пробы в смеси HNO₃ и HCl (1 : 3), выпаривании этого раствора с графитовым порошком и определении серебра в угольном концентрате по методу просыпки. Чувствительность метода составляет 0,005 мкг. Воспроизводимость анализа характеризуется относительным стандартным отклонением 0,06. Определение производят на спектрографе СТЭ-1 с приставкой АИ-3. Дугу питают током 6 А от генератора ДГ-2. При анализе используют аналитические линии, нм: 328,07 и 338, 29.

Унифицированная схема химико-спектрального определения металлов платиновой группы в рудах и технологических продуктах [106, с. 41, 42]

Использование эффективного способа концентрирования металлов платиновой группы в сочетании с высокочувствительным их определением спектральным методом позволило унифицировать анализ разнообразных промышленных материалов, упростить схему анализа и сократить его продолжительность до трех—пяти дней.

Схема проверена на сульфидных медно-никелевых рудах, продуктах их обогащения, объектах пиро- и гидрометаллургического циклов их переработки. По данной схеме выполнен анализ стандартных образцов (СО) руд и медных контрольных образцов для спектрального анализа.

Относительное стандартное отклонение для концентраций 10⁻⁴—10⁻⁶% составляет 0,05—0,16; для концентраций 10⁻⁴—10⁻⁷% 0,15—0,25.

В процессе химико-спектрального анализа определяют Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au. Эталонный раствор содержит 6,0 мкг/мл Pt, 16 мкг/мл Pd, 4,0 мкг/мл Rh, Ir, Ru, Au. Его готовят разбавлением стандартных растворов этих элементов с $T = 0,001$ г/мл по методике, описанной в работе [58].

Ход анализа. Используют три различных варианта разложения в зависимости от состава анализируемых материалов.

Металлизированные материалы (черновая и анодная медь, никель и их цементаты, фанштейны, железистые кеми, медноникелевые сплавы от плавки руд и другие продукты). Навеску материала массой 1—5 или его огарка (при анализе серосодержащих материалов) разлагают в смеси HCl и HNO₃ (3 : 1). Растворы фильтруют. Нерастворимые остатки сплавляют с Na₂O₂ при температуре 600°С. Плав выщелачивают в HCl (1 : 1) и присоединяют к основному раствору. Растворы разбавляют до 100—200 мл и отбирают на анализ aliquотные части.

Природные промышленные материалы с высоким содержанием кремния. Навеску материала массой 1—10 г помещают в тигель из стеклоглассера, обрабатывают два-три раза смесью HCl и HF, выпаривают до получения сухих солей. Соли смешивают с гидрофторидом аммония (1 : 5) и сплавляют при температуре до 300°С в течение 1—2 ч, после чего подымают температуру до 500°С и выдерживают ее до полного удаления аммонийных солей. Плав выщелачивают в смеси HCl и HNO₃ (3 : 1), выпаривают до малого объема и разбавляют водой.

Растворы фильтруют, нерастворимые остатки плавят с Na_2O_2 , выщелачивают в HCl (1 : 1) и присоединяют к основному раствору. Раствор разбавляют до 100—200 мл и отбирают на анализ аликвотные части.

Материалы с высоким содержанием кальция и кремнезема (вкрапленные руды, хвосты флотации, отвальные шлаки). Навеску массой 5—10 г помещают в тигель № 19 из стеклоуглерода, обрабатывают смесью HCl , HF и HNO_3 один-два раза и выпаривают до получения солей. Соли перемешивают с гидрофторидом аммония и сплавляют, как указано на с. 343. Плавки выщелачивают в HCl с добавлением 1 г борной кислоты. Растворы кипятят в течение 30 мин для удаления фтор-ионов. Растворы фильтруют, нерастворимые остатки плавят с Na_2O_2 , плавки выщелачивают в HCl (1 : 1) и присоединяют к основному раствору. Раствор разбавляют до 100—200 мл и отбирают на анализ аликвотные части.

Аликвотные части растворов с содержанием, мкг 0,06—6,0 Pt; 0,16—16,0 Pd; 0,04—4,0Rn, Ir, Ru, Au выпаривают, устанавливают кислотность по 2 н. раствору HCl . К нагретому до 50—60° С раствору добавляют 1 мл 0,8% ного раствора H_2TeO_4 , 2,5—10 мл 50%-ного раствора SnCl_2 , нагревают до кипения, добавляют 75 мг графитового порошка и выдерживают на водяной бане при температуре 70° С в течение 1 ч. Осадки отфильтровывают через плотный фильтр, тщательно отмывают 2 н. раствором HCl , затем водой. Осадки смачивают 0,5 мл 0,3%-ного раствора Na_2SO_4 , озонуют и прокалывают при 500° С. Аналитические концентраты анализируют спектральным методом (см с. 341—342).

5. Физико-химические методы анализа

Спектрофотометрическое определение рутения при помощи роданида натрия¹

В разных вариантах этого метода, пригодного для определения 0,25—2,5 мкг/мл Ru, реакцией с NaCNS проводят в растворах комплексных хлоридов, полученных после дистилляции четырехоксида рутения (RuO_4) в соляную кислоту. Можно также поглощать RuO_4 раствором роданида. В этом случае четырехокись рутения (вместе с четырехокисью осмия) отгоняют с помощью HClO_4 в приемник, содержащий по 5 мл 4 М раствора роданида натрия. Содержимое приемника объединяют, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл 0,01 н. раствора HCl , нагревают на кипящей водяной бане 15 мин, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 50 мл и измеряют оптическую плотность при 590 нм на ФЭК-Н-57 в кювете на 50 мл со светофильтром № 6. Если требуется одновременное определение осмия, измеряют также оптическую плотность при 470 нм, в которую вносят поправку по формуле $D_{0,470} = D_{470} - D_{590}$. Концентрацию рутения и осмия определяют по калибровочным графикам, построенным отдельно для рутения ($\lambda = 590$ нм) и осмия ($\lambda = 470$ нм).

Определение платины при помощи хлористого олова [239]

Раствор комплексных хлоридов платины выпаривают до влажных солей, соли растворяют в 2 мл воды и переносят в колориметрическую пробирку емкостью 5 мл, добавляют 0,5 мл HCl (1 : 10) и 1 мл раствора SnCl_2 (10% SnCl_2 в 2 н. растворе HCl), доводят водой до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 403 нм в кюветах длиной 10 мм. В качестве раствора сравнения используют соляную кислоту (1 : 10). Содержание платины определяют по калибровочному графику.

Определение палладия при помощи роданида калия [240]

Солянокислый раствор палладия выпаривают до получения влажных солей, растворяют соли в 2 мл воды и переносят в колориметрическую пробирку емкостью 10 мл. Прибавляют 2 мл 10%-ного раствора KCNS , доводят до метки водой и

измеряют оптическую плотность при длине волны 310 нм в микрокюветах длиной 10 мм. Раствор сравнения — вода. Содержание палладия определяют по калибровочному графику.

Определение иридия при помощи бромистого олова [152]

Раствор комплексных хлоридов выпаривают с 2 мл 20%-ного раствора NaCl до получения влажных солей. Соли растворяют и переносят в колориметрическую пробирку с помощью 3 мл HBr (1 : 1).

Спектрофотометрическое определение палладия в виде комплекса хлористым оловом [241]

К раствору комплексного хлорида палладия в колбе емкостью 25 мл добавляют 10 мл смеси кислот (2,4 М раствор HCl и 2,3 М раствор HClO_4). Затем добавляют 2 мл 0,5 М раствора SnCl_2 в 1 М растворе HCl . Смесь разбавляют до метки водой, выдерживают 30 мин и измеряют оптическую плотность при 635 нм. Важна последовательность сливания реагентов: раствор палладия, смесь кислот, раствор хлористого олова. При измерении оптической плотности в кювете толщиной слоя 1 см оптимальный интервал концентраций палладия составляет 8—32 мкг/мл.

После отделения палладия и платины в водной фазе разделяют и определяют иридий и родий. Водный раствор, содержащий родий и иридий, выпаривают с NaCl и HCl до получения влажных солей, обрабатывают несколько раз 30%-ной H_2O_2 (2—3 мл), переводят в хлориды повторным выпариванием с концентрированной HCl . Затем добавляют 1 мл 40%-ной HBr и 4 мл воды, 5 мл 6%-ного раствора SnBr_2 и 5 мл 40—42%-ной HClO_4 . Полученный раствор оставляют на 30 мин до получения постоянной окраски комплекса родия с бромидом олова (II) и затем экстрагируют изодиметрическим спиртом два раза по 15 мл в течение 1 мин. Органическую фазу отделяют и определяют в ней родий спектрофотометрическим методом — разбавляют до 25 мл изоамиловым спиртом и фотометрируют на ФЭК-Н-57 со светофильтром № 2 в кювете длиной 10 мм. Водную фазу сливают в стакан, добавляют 5—6 мл смеси (8% ная HBr , 42%-ная HClO_4 и 6%-ный SnBr_2 в соотношении 1 : 1 : 1), раствор фильтруют в градуированную пробирку, смывают стакан и фильтр 6 мл 3% ного раствора SnBr_2 . Пробирки помещают в кипящую баню, нагревают до 89—90° С 2—3 мин, охлаждают 5 мин на воздухе, а затем в холодной воде. Доводят объем до 25 мл водой и измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 2 в кювете длиной 50 мм. Для построения калибровочных графиков на родий и иридий отбирают стандартные растворы с содержанием 20—150 мкг для родия и 5—40 мкг для иридия в стаканчики на 50 мл и раствор проводят через все ранее указанные операции, включая экстракцию. Оптическую плотность стандартных растворов измеряют в таких условиях.

Пробирку помещают в кипящую водяную баню на 10—15 мин, затем ее охлаждают в холодной воде до 15° С, добавляют 2,5 мл смеси раствора SnCl_2 и HBr . Жидкость перемешивают, опускают пробирку в горячую воду (90° С) на 2 мин, затем раствор охлаждают, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность при длине волны 402 нм в кювете длиной 10 см. Раствор сравнения — реагенты. Содержание иридия определяют по калибровочному графику.

Определение родия при помощи бромистого олова [242]

Раствор комплексного хлорида родия переносят в колориметрическую пробирку емкостью 10 мл, прибавляют 1 мл 57%-ной HBr , затем 2 мл SnBr_2 , разбавляют водой до метки и после перемешивания измеряют через 20 мин оптическую плотность при длине волны 427 нм в кювете длиной 10 см. Раствор сравнения — реагенты. Содержание родия определяют по калибровочному графику.

Анализ пробирных медных и медноникелевых коллекторов от плавки руд и промышленных продуктов

При определении платины, палладия, родия, рутения и золота в пробирных медных и медноникелевых коллекторах в процессе анализа стандартных образцов руд использована методика анализа, приведенная на рис. 132. Медноникеле-

¹ Коостова В. П. Изучение состояния рутения и осмия в водных растворах и определение этих элементов в природных и промышленных объектах. Автореф. канд. дисс. М., 1974.

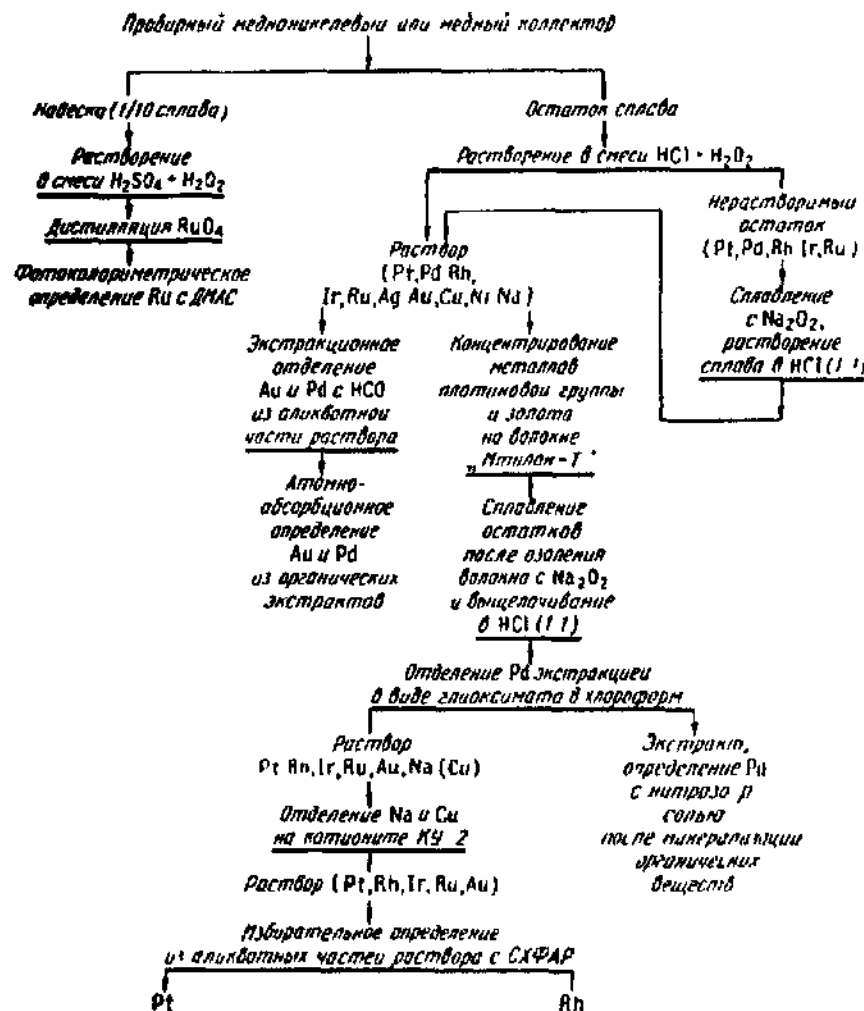


Рис 132 Схема определения платины, палладия родия, золота в пробирных медных и медно-никелевых коллекторах

вые коллекторы массой 5—15 г, полученные от плавки навесок руды массой 50—100 г, осторожно рассверливают. Определение рутения производят из 1/10 части сплава, из остальной части определяют платину, палладий, родий и золото. Навеску сплава (для определения рутения) растворяют в 10 мл H_2SO_4 с добавлением H_2O_2 . Из полученных сульфатов рутений отделяют дистилляцией при окислении его броматом натрия до RuO_4 . Поглощение производят в $HCl (1:1)$ с восемью-десятью каплями этанола. По окончании дистилляции растворы из пружинков объединяют и оставляют на ночь. После этого добавляют три-четыре капли 10%-ного раствора $NaCl$ и выпаривают до получения сухих солей.

Фотоколориметрическое определение рутения производят на основе реакции его со смесью сульфаниловой кислоты и диметиланилина (ДМАС) в азотнокислой среде [213]. Состав смеси ДМАС, 6 г сульфаниловой кислоты, 4 мл диметиланилина и 10 мл HNO_3 в 1 л бидистиллята

Сухие соли растворяют в 20 мл ДМАС и нагревают под часовым стеклом на водяной бане в течение 1 ч, раствор охлаждают и переносят в мерные колбы емкостью 25 мл, доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность раствора, используя в качестве раствора сравнения «холодную» пробу.

Навеску для определения Pt, Pd, Rh и Ag растворяют в смеси HCl и H_2O_2 . Из одной аликвотной части раствора определяют золото и палладий атомно-абсорбционным методом после экстракции их нефтяными сульфоксидами из 1 н раствора HNO_3 .

Металлы платиновой группы отделяют из остатка раствора сорбцией на волокне «Мтилон-Г». Из концентрата платиновых металлов, полученного после сжигания волокна и сплавления остатка с Na_2O_2 , палладий отделяют экстракцией в виде глиоксимата в хлороформе, и после минерализации органических веществ определяют палладий. Раствор очищают от ионов натрия, остатков меди и никеля пропусканием его через катионит КУ-2 и избирательно определяют платину и родий с СХФАР (см с 336).

Фотоколориметрическое определение родия в сернокислых электролитах родирования¹

Метод основан на определении родия по окрашенному в желто-коричневый цвет комплексному нитриду родия фотоколориметрическим методом.

Ход анализа В стаканы емкостью 100 мл вносят по 3—10 мл родиевого электролита (в зависимости от концентрации раствора) и 10 мл стандартного раствора хлористого родия (1,8 г/л), приливают по 5 мл концентрированной HCl и добавляют по 0,2 г $NaCl$. Раствор упаривают на песчаной бане до получения сухих солей с последующим методическим переводом их в хлориды. Полученный сухой остаток растворяют в воде, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. От испытуемых и стандартного растворов отбирают аликвоты по 1 мл и переносят в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют по 20 мл 15%-ного раствора KI . Растворы перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Окрашенные охлажденные растворы доводят до 50 мл дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов в кюветках с толщиной слоя 1 см на фотоколориметре ФЭК-56М с синим светофильтром № 4 ($\lambda = 480$ нм). Раствор сравнения — дистиллированная вода.

Содержание родия в электролите X, г/л, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{b \cdot 0,0018 D_{эл} \cdot 1000}{D_{ст} A} \quad (225)$$

где A — количество родиевого электролита, взятого на анализ, мл,
 b — количество стандартного раствора хлористого родия, взятого на определение, мл,
 0,0018 — количество родия, содержащееся в 1 мл стандартного раствора (с содержанием 1,8 г/л), г,
 $D_{эл}$ — оптическая плотность окрашенного раствора электролита,
 $D_{ст}$ — оптическая плотность окрашенного стандартного раствора

Фотоколориметрическое определение пробы золотоникелевого покрытия с применением родиевого «свидетеля»²

Метод основан на осаждении золота из электролитов на родневый контрольный «свидетель» с последующим растворением осадка в царской водке и определении содержания золота фотоколориметрическим методом по желто-оранжевой окраске бромидного комплекса.

Желто-оранжевый ион бромидного комплекса золота $[AuBr_4]^-$ имеет максимум светопоглощения при $\lambda = 380$ нм. Закон Бера соблюдается для 0,25—40 мкг/мл Au. Определению 1 мкг золота не мешают по 10 мкг Ni, Cu, Co, Al, Zn; мешают определению Cr (III), Fe (III), Pd (II), Pt (IV), Rh (III).

¹ Метод проверен Свердловской инспекцией пробирного надзора

² Метод проверен Свердловской инспекцией пробирного надзора

Для уменьшения погрешностей при определении золота желательнее производить толстослойное золочение родиевого «свидетеля»

Ход анализа. Родиевый «свидетель», покрытый сплавом золото—никель, массу которого устанавливают на аналитических весах, помещают в стакане емкостью 100 мл и растворяют покрывая в 5 мл свежеприготовленной царской водки. Раствор золота обрабатывают по стандартной схеме для перевода в хлориды, переносят полученный раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой (раствор А).

Отбирают аликваты анализируемого и стандартного (0,18 г/мл) растворов, содержащие до 1,5 мг Au, и переносят в мерные колбы емкостью 50 мл. Приливают по 20 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой (раствор Б). Фотокolorиметрируют в кюветках с толщиной слоя 1 см относительно холостой пробы ($\lambda = 338$ нм, фиолетовый светофильтр № 2) на колориметре-нефелометре ФЭК 56 М. Холостую пробу готовят из 20 мл концентрированной бромистоводородной кислоты доведением до метки дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 50 мл. Применение холостой пробы необходимо, так как бромистоводородная кислота содержит свободный бром, поглощающий ионы $[AuBr_4]^-$ вблизи максимума светопоглощения. Содержание золота в золотоникелевом покрытии (раствор А) X, мг, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{D_{ан.р} C_{ст} V}{D_{ст} V_1} \quad (226)$$

где $D_{ан.р}$ — оптическая плотность анализируемого раствора Б;
 $C_{ст}$ — содержание золота в стандартном растворе, мг;
 $D_{ст}$ — оптическая плотность стандартного раствора;
 V — объем колбы с раствором А (раствор золотоникелевого покрытия), мл;
 V_1 — объем раствора А, взятого для колориметрирования, мл.
Пробу золотоникелевого покрытия рассчитывают по формуле

$$\Pi = \frac{B \cdot 1000}{A} \quad (227)$$

где B — содержание золота в растворе А, мг;
A — привес золотоникелевого покрытия на родиевом свидетеле, мг

Экстракционно-фотометрическое определение палладия в электролите¹

Метод основан на фотометрировании экстракта палладиево-нитронидидного дихлорэтанового комплекса из анализируемого электролита, содержащего 20—30 г/л палладия.

Ход анализа. Пробу исходного электролита в количестве 10 мл переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и обрабатывают концентрированной HCl для разложения аммиачного комплекса. Выпаривание производят до получения сухого остатка, который растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 мл.

На анализ отбирают пробу объемом 1 мл (в зависимости от концентрации палладия в электролите объем пробы может быть и другим, но таким, чтобы оптическая плотность дихлорэтанового экстракта не превышала 0,5—1,0).

Пробы с содержанием палладия от 16,0 до 62,5 мг отбирают в мерные цилиндры (десятилитровые) с притертыми пробками емкостью 50 мл, добавляют 1 мл 0,1 н. HCl, 1 мл водистого калия и доводят объем раствора дистиллированной водой до 10 мл, затем прибавляют 0,5 мл нитрона и 5 мл дихлорэтана и экстрагируют. Продолжительность экстракции при взбалтывании 3 мин.

После разделения фаз дихлорэтановый экстракт комплекса фильтруют через ватный тампон в кювету толщиной слоя 1 см.

¹ Метод проверен Харьковской инспекцией пробирного надзора совместно с кафедрой аналитической химии Харьковского политехнического института

Фотометрирование производят на приборе ФЭК-56-М с синим светофильтром ($\lambda = 400$ нм).

Измерение оптической плотности производят через 30 мин после окончания экстракции комплекса на фоне экстракта контрольного опыта, полученного аналогично, но без хлористого палладия

Содержание палладия в пробе находят по калибровочному графику с учетом количества взятого исходного электролита, его разведения и количества раствора

Пример расчета. Найденная оптическая плотность исследуемого электролита составляет 0,380. По калибровочному графику это соответствует 54 мг палладия. Тогда содержание палладия, г/л, составит $\frac{54 \cdot 500}{1000} = 27$, где 500 — разведение

Экстракционно-фотометрическое определение палладия в золотом сплаве 375-й пробы

Ход анализа. Навеску сплава массой 200 мг купелируют с металлическим серебром (165 мг) в свинцовом пакетике. Королек разбивают и прокатывают на валках. Разваривание короточки ведут в HNO₃ (1 : 1 и 4 : 1).

Кислоту, в которой производилось разваривание, и промывные воды собирают в конические колбы от каждой навески отдельно. Серебро осаждают HCl (1 : 1), осадок хлористого серебра отфильтровывают и промывают. Фильтраты упаривают до получения влажных солей и обрабатывают трижды HCl для удаления HNO₃ с целью перевода в хлориды

К остатку влажных солей добавляют несколько капель HCl, 10—20 мл дистиллированной воды и переводят количественно в мерную колбу емкостью 200 мл. Для фотометрирования отбирают пробу раствора объемом 1 мл. Далее анализ ведут аналогично определению палладия в электролитах.

Экстракционно-фотометрический метод определения палладия является экспрессным методом анализа. Затрата времени на определение палладия сокращается по сравнению с диметилглиоксиматным методом в пять-семь раз.

Метод надежен и специфичен. Нитронидидный комплекс палладия весьма устойчив. Оптическая плотность дихлорэтановых экстрактов комплекса остается практически неизменной в течение суток. Закон Бера соблюдается в широком диапазоне концентраций палладия.

Фотометрический анализ отходов, содержащих золото, палладий и платину в малых количествах¹

Указанные отходы образуются упариванием досуха весьма бедных по содержанию драгоценных металлов растворов, получаемых при колориметрических реакциях. Сухие соли прокалывают в муфеле при 600—700° С в течение 2—3 ч.

Ход анализа. Пробу отходов массой 100—200 мг помещают в свинцовую фольгу, добавляют 30—40 г свинца, 0,5 г плавленой буры и подвергают шерберованию в предварительно отглазованном шербере. Шерберование ведут до получения свинцового сплава массой 2—3 г. Сплав растворяют в небольшом количестве HNO₃ (1 : 1). В растворе остаются свинец и палладий, в осадке — золото и платина. Раствор разбавляют водой до 100 мл, осаждают палладий горячим водным раствором диметилглиоксима, отфильтровывают и промывают несколько раз водой.

Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором велось осаждение, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 3 г тиомочевины и тщательно перемешивают до полного растворения осадка. Полученный раствор желтого цвета отфильтровывают от избытка диметилглиоксима в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность палладиевого раствора со светофильтром № 3 в кювете такого размера, чтобы

¹ Метод проверен в Ленинградской инспекции пробирного надзора.

оптическая плотность раствора была в пределах 0,3—0,4. В этих же условиях измеряют оптическую плотность стандартного раствора.

Осадок, содержащий золото и платину, растворяют в царской водке. Полученный раствор упаривают с концентрированной HCl. Для отделения платины от золота раствор пропускают через хроматографическую колонку с трибутилфосфатом, при этом платина проходит через колонку, а золото остается. Для полного вымывания платины из колонки через нее пропускают концентрированную соляную кислоту.

Солянокислый раствор хлорида платины переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл 10%-ного раствора SnCl₂ в 6 н растворе HCl, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и определяют оптическую плотность раствора с светофильтром № 3. В таких же условиях определяют оптическую плотность стандартного раствора.

Золото из колонки вымывают концентрированной HNO₃ и полученный раствор упаривают с концентрированной HCl. Хлорид золота переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мл бромистоводородной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают и определяют оптическую плотность со светофильтром № 3. В таких же условиях определяют оптическую плотность стандартного раствора.

Расчет содержания определяемого элемента X, %, производят по формуле

$$X = \frac{C_{ст} D_x V}{D_{ст} a} \cdot 100, \quad (228)$$

где $C_{ст}$ — концентрация определяемого элемента в 1 мл стандартного раствора, %;
 $D_x, D_{ст}$ — оптическая плотность исследуемого и стандартного растворов;
 V — объем, в котором произведена колориметрическая реакция, мл;
 a — навеска откодов, мг

Контроль полноты разделения и осаждения благородных металлов методом хроматографии

При химических анализах благородных металлов для повышения точности необходимо контролировать полноту отделения одного компонента от другого, а также полноту осаждения соответствующего металла.

Хорошим методом контроля является капельный, заключающийся в действии на пробу испытуемого раствора (помещенную на фильтровальную бумагу) капли реагента, при котором получается цветное пятно. Цвет и интенсивность окрашивания пятна указывают на присутствие в растворе того или иного компонента. Анализ облегчается, если предварительно известны содержащиеся в анализируемой пробе компоненты.

При использовании капельного метода маленькую стружку металла или крупянку материала растворяют в царской водке, которую затем выпаривают. К оставшейся массе приливают две-три капли дистиллированной воды и смачивают этим раствором фильтровальную бумагу, после чего определяют необходимые компоненты.

При нанесении капли раствора на фильтровальную бумагу необходимо соблюдать следующие условия

- 1) капля раствора не должна срисать с кончика капилляра и падать на бумагу; пятно небольшого размера следует получать лишь за счет прикосновения капилляра к бумаге;
- 2) величина пятна не должна быть слишком большой, иначе реакция теряет свою чувствительность и отчетливость;
- 3) первое пятно реагента должно быть по возможности круглым, тогда при наложении капли испытуемого раствора она равномерно покрывает пятно и окраска проявляется более отчетливо.

Открытие золота, платины и палладия раствором хлористого олова. На фильтровальную бумагу опускают из капилляра каплю хлористого олова, затем в центр образовавшегося пятна наносят другим капилляром каплю испытуемого

раствора. При наличии золота появляется темно-коричневое или бурое пятно (в зависимости от содержания) металлического золота.

Платину открывают аналогично золоту. В присутствии платины появляется желто-оранжевое пятно H₂PtCl₆, интенсивность окраски которого пропорциональна количеству содержанию платины.

Палладий с хлористым оловом дает желтовато-бурое пятно металлического палладия, спустя несколько минут появляется зеленая каемка.

Сплав золота с примесью платины. На фильтровальную бумагу наносят каплю хлористого олова, затем в центр образовавшегося влажного пятна наносят каплю испытуемого раствора и снова каплю хлористого олова (медленно выпуская ее из капилляра). При постепенном всасывании второй порции хлористого олова платина отщесывается на периферию пятна в виде желто-оранжевого кольца, а в центре пятна остается темно-коричневое пятно золота.

Сплав золота с примесью палладия. Определение ведут так же, как и при анализе сплава золота с платиной. В центре пятна появляется темно-коричневое пятно золота, на периферии — желто-бурое, переходящее в грязно-зеленое кольцо палладия.

При незначительном содержании платины и палладия в золотом сплаве с помощью хлористого олова трудно установить, какой компонент находится в сплаве, так как оба металла дают желтизну. Чтобы убедиться, какой из этих сплавов присутствует, нужно образовавшееся пятно обработать парами аммиака, поднеся фильтр к горлышку склянки с аммиаком. Если в сплаве присутствует платина, пятно не меняется, при наличии палладия желтизна обесцвечивается (при незначительном количестве палладия) или приобретает грязно-розовый цвет.

Сплав платины с палладием. При нанесении капли испытуемого раствора на влажное пятно SnCl₂ образуется оранжево-желтое пятно; при обработке пятна парами аммиака в центре пятна появляется грязно-желтый или грязно-оранжевый оттенок платины, а по краям пятна — палладия грязно-розового цвета.

Более характерную реакцию с палладием дают диметилглиоксим или β-нитрозо-α-нафтол.

Открытие палладия в сплавах Au—Pd и Au—Pd—Pt диметилглиоксимом. На фильтровальную бумагу наносят каплю диметилглиоксима, а в центр образовавшегося влажного пятна вносят каплю испытуемого раствора. В присутствии палладия пятно становится желтым. Золото и платина в этих условиях не дают с диметилглиоксимом окрашивания, поэтому даже присутствие в сплаве следов палладия легко обнаруживается. Если при нанесении испытуемого раствора на влажное пятно диметилглиоксима желтое пятно не образуется, то в центр этого влажного пятна вносят каплю SnCl₂, давая ей медленно всосаться в бумагу. При этом образуется пятно или кольцо с центром коричневого цвета, а при наличии в сплаве платины — пятно по краям желто-оранжевого цвета.

Открытие палладия реактивом β-нитрозо-α-нафтолом. На фильтровальную бумагу вносят каплю реактива (по возможности небольшую), в центр образовавшегося желтого пятна (от реактива) медленно опускают каплю испытуемого раствора.

Золото в присутствии палладия дает пятно, в центре окрашенное в серый или темно-серый цвет с расходящимися лучами восстановившегося палладия, а по краям выступает кольцо золота темно-бурого или коричневого цвета.

Платина с этим реактивом дает незначительный желтый осадок, который трудно уловить, так как сам реактив дает пятно желтого цвета.

Присутствие платины в сплаве не мешает открытию палладия.

Открытие золота, платины и палладия в присутствии никеля. Золото. На фильтровальную бумагу наносят капилляром каплю диметилглиоксима, в центр влажного пятна помещают каплю испытуемого раствора при медленном всасывании его в бумагу, после чего пятно обрабатывают парами аммиака; в присутствии никеля появляется розовое пятно. В центр образовавшегося пятна медленно вносят из капилляра каплю SnCl₂, при этом появляется в центре коричневое кольцо, указывающее на присутствие в сплаве золота; на периферии остается

розовое кольцо, которое спустя некоторое время бледнеет или исчезает совсем.

Платину в присутствии никеля определяют аналогично золоту. В присутствии платины после наложения SnCl_2 в центре появляется оранжевое кольцо платины, никель оттесняется к периферии с постепенно исчезающей окраской.

Палладий обнаруживается сразу после наложения испытуемого раствора на влажное пятно диметилглиоксима — образуется желтое пятно палладия, после обработки пятна парами аммиака на периферии появляется розовое кольцо никеля.

Полрографический метод

Определение иридия [243] Иридий определяют в виде $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ при помощи платинового электрода. Раствор, содержащий иридий, выпаривают досуха на водяной бане с 0,1—0,5 г NaCl и 2—3 мл HCl . К сухому остатку приливают 5 мл HCl (1:1), несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане, прикрыв стаканчик часовым стеклом, до тех пор, пока выделение пузырьков хлора, образовавшегося при взаимодействии HCl и H_2O_2 , почти прекратится. Затем кипятят раствор на плитке 5—7 мин для удаления из раствора хлора и разрушения избытка H_2O_2 . Более длительное кипячение способствует восстановлению четырехвалентного иридия до трехвалентного. Раствор быстро охлаждают, затем переводят в мерную колбу емкостью 10 или 25 мл и разбавляют до метки 0,1 н раствором HCl .

Полярограмму снимают при анодной поляризации от +0,9 до +0,5 В. Электродами служат вращающийся платиновый и насыщенный хлоромельный. Сернистые растворы иридия необходимо весьма тщательно переводить в хлориды. Метод пригоден для определения от 0,7 до 450 мкг/мл иридия.

Радиоактивационный метод

Определение золота и палладия в рудах и концентратах Произведенными наблюдениями [244] установлено, что золото и палладий хорошо экстрагируются 10%-ным раствором хинолина в хлороформе (до 95%). В то же время примеси, присутствующие в указанных материалах (Cu , Fe , As , Sb и др.), почти не экстрагируются этим реагентом, что позволяет использовать метод экстракции в качестве селективного для предварительного отделения золота и палладия.

Для анализа берут навеску медного концентрата или руды массой 0,1 г. В пробу вводят радиоактивные изотопы золота и палладия с известной удельной активностью. В качестве неактивного носителя добавляют по 1 мг каждого элемента. Образцы растворяют в тefлоновой чашке смесью HF и HNO_3 при нагревании. Растворы упаривают дважды с HCl до получения влажных солей. Остаток растворяют в 5 мл дистиллированной воды и путем нитритной обработки отделяют золото от палладия. Влажный осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, несколько раз промывают дистиллированной водой и растворяют в карской воде. Раствор упаривают с HCl для удаления окислов азота. После установления 1 н. среды по HCl золото экстрагируют 5 мл 10%-ного раствора хинолина в хлороформе.¹

Фильтрат, содержащий палладий, подкисляют раствором соляной кислоты и затем осаждают Pd 1%-ным раствором диметилглиоксима. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр. Диметилглиоксимат палладия растворяют в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор дважды упаривают с HCl до получения влажных солей, создавая 1 н. среду по HCl , и экстрагируют с 5 мл раствора хинолина в хлороформе.

После отделения органических фаз золота и палладия измеряют γ -активность на анализаторе Au-100 с кристаллом $\text{NaI}(\text{Te})$ размером 40×40 мм. Сравнением полученных импульсов до и после химической операции определяют химический выход анализируемых компонентов.

¹ Образование комплексов хинолина с Pd и Au протекает по следующей схеме:
 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{R})_2\text{Cl}_2] + 2\text{HCl}$.

Рекомендуется следующая рабочая схема проведения анализа [244] Навеску руды (или концентрата) массой 0,2 г с эталонами палладия $1 \cdot 10^{-6}$ и золота $1 \cdot 10^{-2}$ облучают в потоке $1,8 \cdot 10^{12}$ нейтр./см²/с в течение 10 мин. После охлаждения в течение 30 мин осуществляют разложение образцов и радиохимическую очистку по разработанной схеме.

Полученные результаты характеризуются следующими данными

	Палладий	Золото
Содержание элемента, %		
в руде	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
в медном концентрате	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
Среднее отклонение из трех опытов, %	8	10

Достижимая чувствительность при определении золота и палладия составляет $2 \cdot 10^{-6}$ и $2,1 \cdot 10^{-4}$ % соответственно.

Определение благородных металлов в медных и никелевых шлаках Медно-никелевые шламы представляют собою сложную смесь, состоящую из большого числа высокоактивирующихся элементов. Вследствие этого химические операции обработки облученных нейтронами образцов должны гарантировать высокие коэффициенты очистки (10^{-4} — 10^{-3}) при высоких коэффициентах разделения благородных металлов (10^2 — 10^3). Для указанных проб в начальной стадии химической обработки необходимо осуществить операции, позволяющие сбросить мешающую активность меди, никеля.

Для отделения последних от платиновых металлов применяют сорбцию их на катионите типа КУ 2, при которой достигается высокое извлечение благородных металлов (Pt , Pd , Ir , Au , Rh).

Осмий и рутений отделяют от остальной группы благородных металлов последовательной дистилляцией их из азотнокислой среды (вначале осмий, затем с помощью бромата натрия рутений) в виде четыреххлористых с поглощением их спиртовым раствором щелочи, перекиси водорода или соляной кислоты (1:1), насыщенной сернистым газом. Сочетание методов дистилляции с одновременной экстракцией четыреххлористой значительно повышает селективность выделения этих металлов.

В качестве экстрагента для четыреххлористой осмия и рутения используют толуол. Четыреххлористый осмий экстрагируют из 8 н раствора HNO_3 . После отгонки органическую фазу один два раза промывают 8 н раствором HNO_3 . Осмий и рутений реэкстрагируют 1—2 н раствором NaOH (коэффициент очистки 10^4 — 10^6).

Для отделения платины, палладия, иридия от золота применяют экстракцию золота диэтиловым эфиром. Платину и палладий отделяют от иридия экстракцией их нитридных комплексов 15%-ным раствором трибутилфосфата в гексане. Коэффициент разделения составляет (2—6) 10^4 . Палладий отделяют от платины экстракцией его соединений с диэтилдитиофосфатом натрия четыреххлористым углеводородом.

Высокое содержание благородных металлов в медных и никелевых шлаках при облучении сравнительно малых навесок (0,1 г) в течение 4 ч потоком нейтронов $1,8 \cdot 10^{12}$ нейтр./см²/с позволяет получить необходимую чувствительность их определения.

Упаковочным материалом для проб и стандартных образцов служат алюминевая фольга и кварцевые ампулы. После облучения образцы «охлаждают» в течение 4 ч. Разложение облученных образцов осуществляют спеканием их с перекисью бария при температуре 800—1000°С в течение 30—40 мин. Спек растворяют в 20 мл HCl (1:1), раствор упаривают до получения влажных солей, растворяют в 20 мл дистиллированной воды и снова нагревают. После отделения бария в форме BaSO_4 раствор переносят в дистилляционный аппарат и отгоняют осмий в виде четыреххлористого из 14 н раствора HNO_3 с экстрагированием последнего толуолом. Продолжительность дистилляции равна 15—20 мин. По окончании отгонки осмия раствор обрабатывают броматом натрия. Четыреххлористый рутений экстрагируют также толуолом. Оставшийся в колбе раствор обрабатывают HCl для разложения избытка бромата натрия. Сернистую кислоту отделяют с помощью хлористого бария. Раствор выпаривают с HNO_3 , доводя ее кон-

нейтрально до 8 н, после чего золото экстрагируют дважды диэтиловым эфиром (каждый раз по 10 мл). Эфирные фракции объединяют и промывают 8 н. раствором HNO_3 . Промывные растворы объединяют с неорганической фазой и упаривают дважды с HCl почти досуха.

Остаток растворяют в 0,1—0,3 н. растворе HCl и пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в H^+ -форме со скоростью 1 мл/мин. Элюат выпаривают с HNO_3 и HCl в присутствии хлорида $Fe(III)$ и удерживающих носителей As, Sb, Se, Te, As, Cu и Ni (по 5 мг). Осадок растворяют в 20 мл воды и обрабатывают нитритом натрия, после чего отфильтровывают. Фильтрат упаривают с HCl , остаток растворяют в 2 н. растворе HCl , добавляют KI и оставляют на 10 мин. Платину и палладий экстрагируют 15%-ным раствором трибутилфосфата в гексане.

Резэкстракцию осуществляют 14 н. раствором HNO_3 . Резэкстракт упаривают с HCl , добавляют 0,1—0,2 г кристаллической тиомочевны, 1—2 мл 0,04%-ного раствора динитридофосфата натрия и затем экстрагируют палладий четыреххлористым углеродом с последующей резэкстракцией азотной кислотой. Остаток растворяют в 10 мл 2 н. раствора HCl и осаждают палладий 1%-ным раствором динитридоксида. Получаемый осадок служит весовой формой для определения химического выхода. Неорганическую фазу, содержащую платину, выпаривают с HCl и HNO_3 . Остаток растворяют в 20 мл воды и восстанавливают платину муравьиной кислотой. Массу осадка используют для определения химического выхода.

Неорганическую фазу, содержащую иридий, выпаривают с HCl почти досуха. Остаток растворяют в 10 мл воды и осаждают четырехвалентный иридий в виде гидроксида иридия с помощью раствора бромата натрия. Осадок фильтруют на мишень и сушат.

В эфирный экстракт, содержащий золото, добавляют 10—15 мл воды и отгоняют эфир. Раствор выпаривают с HCl почти досуха. Остаток растворяют в 10 мл воды и восстанавливают золото солянокислым гидразином. Массу осадка используют для определения химического выхода.

Толуол из приемников, содержащий четырехокись осмия, промывают два раза 8 н. раствором HNO_3 , после чего осмий резэкстрагируется гидроокисью натрия. Резэкстракт нейтрализуют H_2SO_4 . Осадок гидроокиси осмия фильтруют на мишень и сушат.

Щелочной резэкстракт рутения выпаривают с HCl почти досуха. Остаток растворяют в 10 мл воды и осаждают рутений в виде $Ru_2O_3 \cdot 2H_2O$ нейтральной реакцией раствором бикарбоната натрия. Массу осадка используют для определения химического выхода.

Таблица 85. Содержание благородных металлов в анализируемых пробах и величина средних квадратичных ошибок

Элемент	Содержание, %, в шламe		Квадратичная ошибка, %	
	медном., ²	никелевом	относительная	вероятная
Pt	$1,5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^3$	$\pm (3-11,6)$	$\pm (7,5-15)$
Pd	$4,2 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$\pm (8,8-10,6)$	$\pm (11-15)$
Ir	$1,8 \cdot 10^3$	$9,7 \cdot 10^1$	$\pm (2-16,6)$	$\pm (12-27)$
Os	$2,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^1$	$\pm (2,2-8,3)$	$\pm (30-50)$
Ru	$2,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^2$	$\pm (10,8-11,8)$	$\pm (35-55)$
Au	$3,7 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^2$	$\pm (6-8,5)$	$\pm (18-30)$
Ag	$3,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$\pm (6-20)$	$\pm (18-60)$

Примечание. Химический выход иридия и осмия определяли повторным облучением. Идентификацию и измерение активности проводили на γ -спектрометре АИ-181-1 с кристаллом $NaI(Tl)$ размером 40×40 мм

Осадок хлорида серебра (ранее полученный) растворяют на фильтре в 5—10 мл горячего раствора $NaOH$. Раствор выпаривают с HNO_3 , добавляют 2—3 капли HCl и нагревают. Масса осадка $AgCl$ служит для определения химического выхода.

Стандартные образцы определяемых элементов готовят в соответствующих формах. Платину и палладий осаждают в виде элементарных; родий в виде диметилглиоксимата, рутений, осмий, иридий — в виде гидроксидов, серебро — в форме хлорида. Химический выход образцов устанавливают в пределах 60—80%, эталонов 90—95%.

Сводные результаты анализа приведены в табл. 85.

Рентгеноспектральный анализ шламов и концентратов медноникелевого производства

В последние годы широкое распространение получил рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа состава вещества. Сущность метода заключается в возбуждении рентгеновского флуоресцентного излучения элементов поликомпонентной пробы при облучении ее потоком первичного рентгеновского излучения. Интенсивность флуоресценции определяемого элемента в первом приближении пропорциональна содержанию его в пробе и зависит сложным образом от валового состава анализируемой пробы.

В практической работе используют два варианта рентгеноспектрального анализа.

Вариант 1 [245] — определение группы благородных металлов и сопутствующих элементов (Te, Pb, Se) в порошкообразных промпродуктах при содержании элементов от границы обнаружения до максимальных (см. ниже)

Элемент	Граница обнаружения, %	Максимальное содержание, %	Элемент	Граница обнаружения, %	Максимальное содержание, %
Te	0,1	5	Ir	0,01	1
Ag	0,01	70	Au	0,01	1
Pd	0,005	70	Pt	0,01	3
Rh	0,005	20	Pb	0,03	3
Ru	0,005	20	Se	0,03	1

Работу выполняют на двухканальных рентгеновских спектрометрах ФСР-6 и ФСР-7, по конструкции аналогичных прибору КРФС-2. Напряжение на рентгеновской трубке устанавливают равным 50 кВ при токе 60 мА и 70 кВ при токе 40 мА соответственно для приборов ФСР-6 и ФСР-7. Спектрометры оснащены трубками БХВ-7 (Re), БХВ-8 (Re). Параметры счетно-регистрающей системы и установки гониометра приведены в табл. 86.

При концентрациях, превышающих границу обнаружения приблизительно в десять раз, внутрилабораторная воспроизводимость характеризуется относительным стандартным отклонением менее 0,05 и возрастает до 0,3% при меньших содержаниях. Длительность анализа партии из 10 проб составляет 24 ч.

Для определения истинного содержания определяемых элементов используют соотношение

$$C_i^j = C_i^c \frac{\mu_m^x \lambda_j}{\mu_m^c \lambda_j} \quad (229)$$

где C_i^j — истинная концентрация i -того содержания элемента в пробе;

C_i^c — концентрация, найденная по калибровочному графику;

$\mu_m^x \lambda_j$ и $\mu_m^c \lambda_j$ — массовые коэффициенты ослабления излучения j -того элемента соответственно в пробе и стандартном образце.

Т а б л и ц а 86. Экспериментальные условия измерения интенсивностей

Номер пробы	Излучение	Длина волны нм	Ширина щели детектора мм	Параметры электрононо измерительных приборов, В			Калибровочные препараты
				максимальная амплитуда	нижняя уровень детектирования	ширина окна детектирования	
1	Te $K_{\alpha 1,2}$	450,455	0,35	27	17	20	Te C 10
2	Ag $K_{\alpha 1,2}$	558,563	0,35	22	12	20	Ag C 10
3	Pd $K_{\alpha 1,2}$	584,589	0,35	21	11	20	Pd C-10
4	Rh $K_{\alpha 1,2}$	612,616	0,35	20	10	20	Rh C-5
5	Ru $K_{\alpha 1,2}$	642,646	0,35	19	10	20	Ru C 5
6	Фон	670	0,35	18	10	20	ФПК
7	Ir β_1	1155	0,15	21	11	20	Ir-Г
8	Au $L_{\alpha 1}$	1274	0,15	20	10	20	Au-Г
9	Pt $L_{\alpha 1}$	1310	0,15	19	10	20	Pt-Г
10	Pb $L_{\beta 1}-II$	1960	0,15	27	17	20	Pb C-10
11	Se $K_{\beta 1}-II$	1980	0,15	26	16	20	Se C-10
12	Mo $K_{\alpha 1,2}$	707,711	0,35	17	10	20	Mo C-10

Калибровочные графики строят с использованием искусственных препаратов, имеющих постоянный массовый коэффициент ослабления излучений определяемых элементов

Так как расчет содержаний производят на ЭВМ, то графические зависимости концентраций от отношения интенсивностей флуоресценций, излучаемых препаратами и внешним стандартом, аппроксимируют аналитической зависимостью в форме

$$C_i^j = a_j x_j^2 + b_j x_j + d_j, \quad (230)$$

где a_j ; b_j и d_j — коэффициенты регрессии.

Коэффициенты регрессии для разных излучений приведены в табл. 87. Для определения величины абсорбционного параметра в пробу вводят определенное количество вещества отсутствующего там элемента (Mo) или его соединения (MoO₃). Зная C_x^{Mo} и определив C_i^{Mo} путем регистрации флуоресценции атомов молибдена, находят величину абсорбционной характеристики пробы с использованием соотношения (229). Определение величины относительного массового коэффициента ослабления для излучения всех определяемых элементов осуществляют расчетным путем.

Взаимное расположение аналитических линий и краев поглощения определяемых элементов по спектру таково, что при одновременном их присутствии в одной пробе наблюдается проявление эффектов избирательного подвозбуждения и поглощения флуоресценции одних элементов излучением других, фильтрация первичного излучения взаимно влияющими элементами. Методический учет этих эффектов производят путем введения в схему расчета экспериментально найденных (с использованием искусственных препаратов) поправочных коэффициентов [246].

В порошкообразных материалах определяют Te, Ag, Pd, Rh, Ru, Au, Pt, Ir, Pb и Se

Последовательность операций выполнения анализа заключается в следующем. На анализ поступает не менее 5 г материала крупностью менее 50 мкм. Одновременно анализируют партию из 10 проб, что обусловлено конструкцией кассеты спектрометра, имеющей 12 ячеек для проб и стандартов. После запресовки образцов в кольца их помещают в кюветы лодочках в кассету прибора. Регистрацию интенсивностей флуоресценции каждого из определяемых элементов осуществляют в последовательности, принятой программой съемки (см. табл. 86). Затем анализируемые материалы смешивают с химическим реактивом MoO₃ в соотношении 4 ч пробы и 1 ч реактива. В полученных смесях регистрируют только интенсивность излучения атомов молибдена. Величинами интенсивностей всех аналитических линий выписывают в специальный бланк, который отправляют на вычислительный центр. Объем массива констант, исходной информации для расчета и сложности схемы расчета концентраций предполагают использование ЭВМ класса «Минск 22».

Вариант 2 — определение благородных металлов в медно-никелевых шламах, продуктах их переработки и концентратах

Определение осуществляют на полуавтоматическом рентгеновском спектрометре PW 1220 фирмы Philips и рентгеновском квантометре ARL-72000. Подготовка порошковых проб к анализу заключается в прессовании таблеток в кювете при давлении 70 кгс/см².

В основе применяемой методики лежит способ внешнего стандарта. Эталонирование проводят по реальным пробам с известным химическим составом. Выбор данного способа анализа возможен благодаря малым изменениям содержания благородных металлов характеризуется относительным стандартным отклонением, не превышающим 0,025 при содержании элемента более 0,5%.

Т а б л и ц а 87. Коэффициенты регрессии a_j , b_j , d_j

Излучение	Интервал	a_j	b_j	d_j
Te $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,3$	0	+9,86800	0
	$x \geq 0,3$	+0,69441	+9,06224	+0,19887
Ag $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,3$	0	+9,74030	0
	$x \geq 0,3$	+0,83632	+8,85888	+0,22434
Pd $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,3$	0	+9,64630	0
	$x \geq 0,3$	+0,88141	+8,85206	+0,19160
Rh $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,58$	0	+4,96967	0
	$x \geq 0,58$	+0,25078	+4,57675	+0,17259
Ru $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,58$	0	+4,94252	0
	$x \geq 0,58$	+0,25098	+4,66917	+0,08016
Ir $L_{\beta 1}$	x — любое	0	7,0	0
Au $L_{\alpha 1}$	x — любое	0	2,7	0
Pt $L_{\alpha 1}$	x — любое	0	2,5	0
Pb $L_{\beta 1,2}$	$x < 0,3$	0	+9,90164	0
	$x \geq 0,3$	+0,34385	+9,50838	+0,09163
Se $K_{\beta 1}$	$x < 0,3$	0	+9,31680	0
	$x \geq 0,3$	+1,03590	+9,10200	-0,06577
Mo $K_{\alpha 1,2}$	$x < 0,3$	0	+9,46370	0
	$x \geq 0,3$	+0,92505	+9,14603	-0,01422

Порог обнаружения находится в пределах 0,005—0,01% Время проведения анализа на квантометре с момента поступления пробы до выдачи результата анализа составляет 25—30 мин. Определение иридия, концентрация которого в анализируемых объектах составляет 0,003—0,02%, проводят с предварительным пробирным обогащением через серебряный королек. Пробу подвергают пробирной плавке с шихтой специального состава. Шлаки и капли подвергают переплавке. Полученные королёчки объединяют и обрабатывают азотной кислотой (1:3), нерастворимый остаток отфильтровывают на бумажный фильтр и анализируют на спектрометре после закрепления раствором жидкого стекла и высушивания.

Воспроизводимость при определении иридия характеризуется относительным стандартным отклонением, равным 0,10%.

Калибровочный график для определения иридия строят по методу добавок. В пробы реального образца концентрата ПК 2 с известным содержанием иридия вводят добавки иридия в количестве 60 и 120 мкг. Пробу обогащают пробирным концентрированием через серебряный королек, дальнейшие операции производят так, как описано выше. В качестве аналитических линий при определении палладия, родия и рутения используют $K_{\alpha 1}$, при больших содержаниях палладия $K_{\beta 1}$. Определение платины предпочтительно вести по линии $L_{\alpha 1}$, а золота по линии $L_{\beta 1}$. Для определения иридия выбирают линию $L_{\beta 1}$. Обработку результатов рентгеноспектрального анализа проводят на программируемых электронных калькуляторах.

Глава XVII. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Развитие химических методов анализа платиновых металлов в последние годы осуществлялось главным образом путем сочетания этих методов (вскрытие, концентрирование) с физико-химическими способами разделения и конечного определения металлов — экстракцией, хроматографией, спектрофотометрией, полярографией, атомно-абсорбционной спектроскопией. Методы анализа, основанные только на чисто химических аналитических операциях разделения металлов и их гравиметрического определения, находят применение в настоящее время только при анализе очень «богатых» проб, например сплавов, в которых платиновые металлы являются основными компонентами.

Объектами химического анализа являются 1) геологические пробы минерального сырья — рудоносных пород медно-никелевых сульфидных руд с содержанием платиновых металлов от 10⁻³—10⁻⁷%, различные минералы платиновых металлов (осмистого иридия, лаурита, шиховой платины), 2) продукты металлургической переработки рудного сырья, обогащенные платиновыми металлами, в которых содержание этих элементов колеблется в широких пределах — от 10⁻³ до нескольких десятков процентов (платиновые концентраты, медные и никелевые шлаки и другие промышленные продукты), 3) стандартные образцы (эталоны) для спектрального и других физических методов анализа; 4) пробирные сплавы — коллекторы.

Химические методы определения платиновых металлов на фоне преобладающего количества других элементов чаще всего состоят из следующих аналитических операций:

- разложение и растворение проб;
- концентрация платиновых металлов путем отделения преобладающего количества сопутствующих элементов;
- разделение близких по химическим свойствам платиновых металлов и их определение.

Суммарная ошибка определения отдельных платиновых металлов складывается, в конечном счете, из ошибок каждой из этих отдельных операций, и часто погрешность конечного метода определения металла неизмеримо ниже ошибок, вносящих начальным стадиям анализа и зависящих главным образом от особенностей и состава анализируемых проб.

1. Химические методы вскрытия руд и продуктов их переработки

При определении благородных металлов в рудах, технологических продуктах и других материалах в зависимости от характера анализируемых проб и мин применяют различные варианты вскрытия, в том числе классический пробирный метод и химические способы разложения — растворения проб.

Операция вскрытия проб является вместе с тем и первой стадией концентрирования платиновых металлов, так как во многих случаях неоднородность проб и требования к ее представительности, а также чувствительность методов конечного определения металлов заставляют пользоваться сравнительно большими навесками — 10 г и более.

Эта стадия анализа в значительной степени определяет его точность, поскольку в процессе разложения пробы возможны потери определяемых элементов, например в виде летучих оксидов (RuO_4 , OsO_4), или потери, обусловленные неполным переводением в раствор определяемых металлов и их удалением совместно с сопутствующими примесями.

Выбор метода перевода образцов в растворимое состояние зависит от состава анализируемых материалов. Для вскрытия геологических проб руд, пород, минералов, концентратов обогатительных фабрик, содержащих значительное количество силикатов, используют смеси HF и H_2SO_4 , HF и $HClO_4$, HF и HCl, а также сплавление с гидрофторидом аммония. Для растворения титаномагнетитовых руд применяют также хлорную кислоту, методы сплавления с пиросульфатом калия или со смесью фторида и пиросульфата калия [58; 230]. Предложен также способ разложения навесок минерального сырья (до 10 г) при помощи смеси HCl и HF под давлением [122, с. 32—37].

Для вскрытия основных и ультраосновных пород, медно-никелевых сульфидных руд, содержащих значительную силикатную часть, может быть использована следующая методика [230]. Навеску материала массой 10—50 г помещают в никелевую чашку емкостью 0,3—0,5 л, смешивают с 1,5—2 кратным по массе количеством гидрофторида аммония (NH_4F HF) и осторожно нагревают при 150—170°С на электроплитке с закрытой спиралью до прекращения выделения паров SiF_4 . Разложение ведут медленно с тем, чтобы обеспечить возможно большее время контакта с HF. Гидрофторид постепенно превращается в NH_4F , влажная масса плава затвердевает, после этого температуру повышают до 400—500°С до образования прозрачного плава. Плава охлаждают (Если в пробе содержится значительное количество хромита, добавляют 10 мл концентрированной HF и повторяют сплавление, поднимая температуру до 600°С). После охлаждения плава для удаления ионов фтора добавляют 25 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают смесь при перемешивании. Обработку повторяют пять-шесть раз, добавляя по 5—10 мл HF, и выпаривают реакционную смесь до получения влажных солей. Содержимое чашки переносят в стакан емкостью 1 л, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты, 2 г тиомочевины и нагревают смесь в стакане до 230°С (температуру измеряют термометром). После охлаждения добавляют 500—700 мл воды и при перемешивании нагревают для растворения солей неблагородных металлов. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком высушивают, осторожно осаждают и прокалывают в корундизовом тигле при 600—700°С. Прокаленный осадок переносят в стакан и обрабатывают 20 мл 10% ного раствора $NaHCO_3$ при нагревании (для растворения $CaSO_4$ и солей алюминия). Раствор фильтруют через бумажный фильтр, а осадок промывают несколько раз водой при помощи декантации. К осадку в стакане добавляют 50 мл воды и подкисляют HCl (1:2) до pH = 5. Последовательную обработку раствором $NaHCO_3$ и кислотой повторяют пять-шесть раз до полного растворения сульфата кальция и фторида алюминия. Полученный осадок помещают в корундизовый тигель и прокалывают. К прокаленному осадку добавляют пятишестикратный избыток Na_2O_2 и сплавляют при 600°С. Плава выщелачивают соляной кислотой (1:10) и переносят в стакан. Раствор выпаривают до получения влажных солей, обрабатывают соли смесью HCl + H_2O_2 или HCl + HNO_3 до полного растворения сплава, затем выпаривают раствор до получения влажных солей повторно с HCl для пере-

ведения в хлориды Соли растворяют в горячей воде и раствор фильтруют для отделения AgCl и SiO_2 . Полученный раствор анализируют.

Вскрытие медно-никелевых сульфидных руд и концентратов обогатительных фабрик можно производить по аналогичной методике в тefлоновых чашках, однако в этом случае температуру не поднимают выше 200°C при обработке гидрофторидом аммония (в течение 1—2 ч), после чего добавляют 10—15 мл HF и выпаривают до затвердения сплава, затем выпаривают повторно два-три раза с 15—20 мл H_2SO_4 (1) для удаления HF . Далее анализ проводят по описанной выше методике [58].

Пробы руд, концентратов обогатительной фабрики, анодного никеля, меди и других продуктов переработки рудного сырья могут быть переведены в растворимое состояние при помощи смеси HCl и HF или $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Применение этого метода для разложения проб позволяет перевести платиновые металлы в форму комплексных хлоридов [122, с. 32—37].

Для разложения сульфидов и удаления серы навеску пробы предварительно обжигают при температуре $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Обожженную пробу переносят в стакан из фторопласта, смачивают несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты, прибавляют 20—30 мл концентрированной HF . Выпаривают до получения влажных солей, повторяя обработку несколько раз. Затем удаляют HF путем выпаривания с 30—40 мл концентрированной HCl три-четыре раза до получения влажных солей. Добавляют 100 мл концентрированной HCl , кипятят 20—30 мин и переносят раствор с осадком в стеклянный стакан. Прибавляют 20—25 мл 30%-ной H_2O_2 , доводят объем раствора до 300 мл водой, кипятят 30 мин, выдерживают раствор на водяной бане в течение 1 ч и фильтруют через плотный фильтр. Осадок промывают теплым 1%-ным раствором HCl . Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в алуидовый тигель, подсушивают, сжигают и прокалывают при $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Прокаленный остаток сплавляют в том же тигле с Na_2O_2 при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 15 мин (остаток покрывают слоем Na_2O_2 толщиной ~0,5 см). Сплав растворяют в 6 М растворе HCl и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. Объединенный раствор выпаривают до объема 50—60 мл и используют для последующего анализа.

Существенное сокращение времени разложения минерального сырья медно-никелевых руд, концентратов и хвостов обогатительной фабрики достигают путем растворения анализируемых проб под давлением. Разложение под давлением можно производить в стеклянных запаянных ампулах и в автоклавах [122, с. 32—37].

Навеску руды массой до 10 г или сульфидного концентрата и смесь HF и HCl (1 : 10) помещают в автоклав; разложение производят при температуре 250°C в течение 3 ч. При растворении продуктов, содержащих большие количества алюминия, образуется осадок фторида алюминия, растворимый в концентрированной соляной кислоте или в лимонной кислоте, и осадок (хромшпиделлы), содержащий некоторое количество платиновых металлов. Этот осадок сплавляют с Na_2O_2 , сплав растворяют в соляной кислоте и все солянокислые растворы объединяют. Полученный раствор пригоден для экстракционного концентрирования платиновых металлов.

Переведение в растворимое состояние продуктов переработки минерального сырья, обогащенных платиновыми металлами (концентратов, шламов), обычно производят путем сплавления навески анализируемой пробы с трех-четырехкратным по массе количеством Na_2O_2 при $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Однако, если проба содержит еще значительное количество силикатов, меди, сульфидов, присутствующих металлов, навеску перед сплавлением подвергают дополнительной очистке от примесей. Силикаты удаляют путем обработки навески пробы в корундовом или никелевом тигле с равным по массе количеством бифторида аммония [122, с. 26—31]. Для этого смесь вначале медленно нагревают, затем выдерживают в печи при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ до прекращения выделения белых паров. Последующее сплавление с Na_2O_2 производят в том же тигле. При значительном содержании меди в анализируемом образце навеску пробы смачивают водой и обрабатывают концентрированной H_2SO_4 (на 1 г меди ~5 мл H_2SO_4) при высокой температуре до переведения меди в CuSO_4 . Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой, добавляют 1—2 мл концентрированной HCl и осаждают платиновые ме-

таллы тиомочевинной (1—5 г) при 230°C . После охлаждения и разбавления раствора водой осадок сульфидов отфильтровывают, промывают водой, осторожно сжигают и прокалывают. Полученный осадок сплавляют с Na_2O_2 .

При значительном содержании в анализируемом образце сульфидов металлов, сопутствующих платиновым, навеску перед сплавлением с Na_2O_2 подвергают обжигу при температуре $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ (при этом, однако, возможны потери осмия и рутения).

В результате предварительного химического вскрытия проб в ряде случаев в полученном концентрате (остатке) могут оставаться еще значительные количества примесей, мешающих дальнейшему определению платиновых металлов. Для отделения этих примесей применяют различные методы концентрирования.

2. Методы концентрирования благородных металлов

Методы концентрирования, основанные на реакциях осаждения

Универсальным и широко применяемым реагентом, позволяющим выделить из раствора количественно все элементы платиновой группы, а также золото, является тиомочевина [122, с. 37—41, 140, с. 15—21]. Метод пригоден для количественного осаждения как миллиграммовых, так и микрограммовых концентраций платиновых металлов из сложных смесей, содержащих преобладающее количество неблагородных металлов. Его применяют также в схемах анализа материалов, обогащенных платиновыми металлами, и в природных объектах.

Методика осаждения состоит в следующем. К водному солянокислому раствору смеси платиновых и неблагородных металлов, не содержащему окислителей, добавляют концентрированную H_2SO_4 и нагревают раствор до появления паров SO_2 . Охлаждают, разбавляют водой и добавляют тиомочевину (2—5 г тиомочевины при осаждении около 1 мг платиновых металлов в 50—100 мл H_2SO_4). Раствор осторожно нагревают для удаления воды и повышают температуру до $225\text{--}230^\circ\text{C}$. Температуру контролируют термометром¹. После охлаждения раствор разбавляют водой до концентрации H_2SO_4 , равной ~10% (объемн.). Осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают и проверяют на полноту осаждения, добавляя в раствор еще небольшое количество тиомочевины. Полученный сульфидный концентрат платиновых металлов либо прокалывают и затем растворяют после сплавления с Na_2O_2 , либо (если фильтрование проводили на стеклянный фильтр) растворяют в смеси HCl и HNO_3 .

Осаждение тиомочевинной в разных вариантах широко используют для концентрирования платиновых металлов при анализе многих материалов в сочетании с различными методами разделения и определения этих элементов — хроматографическим [247], атомно-абсорбционным, спектральным [214] и др.

Для избирательного концентрирования платиновых металлов используют также ряд серусодержащих органических соединений: тиоацетамид, двуокись тиомочевины (для миллиграммовых концентраций платиновых металлов) [58], тиобензамид (при содержании в пробах $10^{-6}\text{--}10^{-7}\%$) и др. [230].

Концентрирование с помощью неорганических коллекторов

При анализе бедных материалов в лабораторной практике часто используют метод соосаждения платины, палладия и золота с элементарным теллуrom в качестве способа их предварительного концентрирования². Сведения о соосаждении родия весьма противоречивы [162, 166; с. 56, 231]. Что же касается иридия и рутения, то их извлечение составляет, %, 86Rh, 82Ru и 40Ir [231].

Изучен метод соосаждения микрограммовых концентраций Pt, Pd, Rh, Au, Ir и Ru с элементарным теллуrom в присутствии графитового коллектора [106, с. 41—42]. Показано, что количественное извлечение платины, родия и золота

¹ Нагревание раствора выше 230°C и продолжительное нагревание раствора при высокой температуре приводят к растворению образующегося осадка, особенно сульфид палладия.

² Ершович Т. А. Анализ промышленных материалов на благородные металлы методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Автореф. канд. дисс. Л., 1972.

не зависит от степени их окисления, для иридия и рутения количественное извлечение с теллуром достигается из растворов с высшей степенью их окисления (IV). Это предусматривается при разложении навесок в смеси азотной и соляной кислот (1:3) с неполным удалением азотной кислоты (до ~0,015 н), а также с использованием дополнительного коллектора — графитового порошка.

Концентрирование с осаждением на теллуре осуществляют из 2 н. раствора HCl. В раствор добавляют 1 мл 0,8% ного раствора теллуровой кислоты, нагревают до 50—60° С, добавляют 2,5—10 мл 50%-ного раствора хлористого олова и нагревают до кипения, добавляют 75 мг графитового порошка и выдерживают на водяной бане при 70° С в течение 1 ч. Осадки отфильтровывают через плотный фильтр, тщательно отмывают 2 н. раствором HCl, затем водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, смачивают 0,5 мл 0,3%-ного раствора Na_2SO_4 и озолят при 500° С.

Платиновые металлы в форме их сульфатных комплексов количественно не осаждаются на теллуре. Длительное кипячение с соляной кислотой и хлоридом натрия с целью перевода их в хлоридные комплексы повышает извлечение только платины, палладия и золота. Иридий и рутений количественно не извлекаются.

Концентрирование серебра с осаждением его на свежеевстановленном селене

Несмотря на высокую чувствительность спектрального определения серебра по методу садунания—просыпки (0,005—0,1 мкг) (см с 341), непосредственное его определение при анализе руд и других продуктов из аликвотных частей исходных навесок невозможно из-за высокого фона, создаваемого железом.

Поэтому определению серебра должно предшествовать предварительное его концентрирование. Для концентрирования малых содержаний серебра используют с осаждение его на свежеевстановленном селене в присутствии графитового порошка. Серебро количественно извлекают на селене из растворов железа при соотношении $\text{Fe} : \text{Ag} = 9 \cdot 10^3 : 2 \cdot 10^2$.

Концентрирование осуществляют из 2 н. раствора HCl. Селен вводят в раствор в виде селеновой кислоты (5 мг селена). Растворы нагревают до 50—60° С, добавляют 5 мл 50%-ного раствора SnCl_2 и кипятят, после чего добавляют 75 мг графитового порошка и выдерживают на водяной бане при 70° С в течение 1 ч. Осадки отфильтровывают, тщательно отмывают 2 н. раствором HCl, затем водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, смачивают 0,5 мл 0,3%-ного раствора Na_2SO_4 и озолят при 500° С. Концентраты анализируют спектральным методом. Относительное стандартное отклонение составляет 0,09—0,15.

Концентрирование при помощи метода катионного обмена

Для группового отделения миллиграммовых и микрограммовых концентраций платины, палладия, родия и иридия от благородных металлов (Cu, Ni, Fe, Pb, Co, Te) очень часто применяют метод катионного обмена. Он основан на поглощении катионов благородных металлов, в то время как анионные комплексы платиновых металлов, присутствующие в растворах соляной кислоты, не поглощаются катионитом [140, с 88—102, 248]. В качестве катионитов используют синтетические смолы КУ-1, КУ-2, Дауэкс 50×8 в H- или Na-форме и др. При отделении платиновых металлов в виде анионов необходимо строго соблюдать определенную концентрацию ионов хлора и pH раствора.

Метод используют при анализе различных материалов (руд, шлаков, концентратов, промежуточных продуктов аффинажа и др.). Часто ему предшествует пробная плавка.

Анализируемый раствор, содержащий миллиграммовые или микрограммовые концентрации платиновых металлов, выпаривают на водяной бане до получения слегка влажных солей с концентрированной HCl в присутствии хлорида натрия (на 100 мл раствора 1 г NaCl) для предупреждения гидролиза (особенно солей палладия и иридия). Влажные соли смачивают 1 мл HCl (1:1) и после про-

гревания на кипящей водяной бане растворяют в воде, разбавляя раствор до $\text{pH} = 1+1,5$. При более высоком значении pH наблюдается гидролиз солей некоторых неблагородных металлов и теллур. Раствор пропускают через колонку с катионитом в H-форме со скоростью 4—5 мл/мин. Затем колонку промывают два раза 0,1 н. раствором HCl и водой. Объем промывных вод должен быть в пять раз больше объема колонки. Количество смолы берут в зависимости от содержания в пробе неблагородных металлов и динамической емкости катионита. Диаметр зерен смолы составляет 0,5—1 мм.

Фильтрат перед определением в нем платиновых металлов обрабатывают несколько раз смесью HCl и HNO_3 или смесью концентрированной HCl и 30%-ного раствора H_2O_2 для разрушения органических веществ, смывых с катионита. Затем раствор выпаривают повторно с концентрированной HCl для перевода платиновых металлов в хлориды. Для отделения больших количеств (несколько десятков граммов) меди, никеля и железа применяют две колонки с катионитом. Вначале пропускают раствор через колонку размером 70×4 см, а затем после выпаривания фильтрата до малого объема и создания нужного pH раствор повторно пропускают через маленькую колонку (4×1 см).

В указанных условиях при $\text{pH} = 1,5$ не удается количественно отделить осмий и рутений из-за легкости протекания гидролитических процессов. Установлено, что при $\text{pH} = 0,9—1,1$ и достаточно высоком содержании NaCl удается также отделить на 99% миллиграммовые количества осмия и рутения от неблагородных металлов. Такие же условия должны быть использованы при отделении микроколичества родия от избытка сопутствующих примесей [206].

Катионит Дауэкс 50×8 в Na-форме был применен при анализе железоникелево-медных сплавов и осмистого иридия [116].

Помимо катионообменных смол, для концентрирования платиновых металлов нашло применение модифицированное целлюлозное волокно, содержащее тиоамидные группы (Мтилон-Т), позволяющее отделять преобладающие количества неблагородных металлов от Pt, Pd, Rh, Ir и Ru [22, с. 90—94].

Концентрирование платиновых металлов методом распределительной хроматографии с обращенной фазой

Этим методом может быть выполнено концентрирование Pt, Pd, Rh и Ag. Используют систему HCl—Te— SnCl_2 — изоамилацетат [166, с 128, 249]. Метод основан на том, что благородные металлы образуют устойчивые комплексы с хлористым оловом, количественно экстрагируемые органическими растворителями.

Для осаждения Pt, Pd, Rh и Au используют хроматографические колонки, наполненные в качестве носителя таблетками пористого фторопласта-4 с жесткой структурой, со следующими параметрами: диаметр колонки 20 мм, высота таблеток фторопласта 6—7 мм, зерна фторопласта фракции 0,16—0,25 мм. Через колонку пропускают 20 мл изоамилацетата и его избыток удаляют 40—50 мл 0,5 М раствора SnCl_2 в 6 М растворе HCl (первые 20 мл пропускают под давлением, создаваемом резиновой грушей). Сверху колонки устанавливают воронку с фильтром, промывают 10 мл 0,5 М раствора SnCl_2 в 6 М растворе HCl. К анализируемому солянокислому раствору, содержащему хлориды благородных металлов, прибавляют теллур в виде хлорида (1—2 мг) и избыток двуххлористого олова (12—24) в виде соли $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для восстановления Fe (III) и Cu (II). Реакционную смесь переносят в мерные колбы емкостью 100—200 мл, стакан смачивают и доводят до метки 6 М раствором HCl. Колбы помещают в кипящую водяную баню и выдерживают 1—1,5 ч. Охлажденный раствор пропускают через фильтр в колонку. Фильтр и колонку промывают два три раза 0,5 М раствором SnCl_2 в 6 М растворе HCl и два три раза 6 М раствором HCl. Элюат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 25—30 мл смеси HCl + 30% H_2O_2 (1:1) (смесь готовят порциями по 40—60 мл непосредственно перед применением). Мерные колбы тоже промывают этой смесью.

Осажденные на колонке благородные металлы смывают с колонки 0,5 М раствором HCl, насыщенным хлором (30—40 мл). Элюат из колонки присоединяют к раствору, полученному при растворении осадка на фильтре смесью HCl и H_2O_2 . Объединенный раствор выпаривают до объема 10—15 мл и анализируют.

Концентрирование металлов платиновой группы на графитовом коллекторе в виде ионных ассоциатов

Концентрирование с бензидином. Для концентрирования микроколичества металлов платиновой группы и золота при анализе медь- и никельсодержащих материалов применяют метод сорбционного извлечения ионных ассоциатов хлоридных анионных комплексов этих элементов на графитовом коллекторе с бензидином [106, с. 41—42]

Концентрирование осуществляют из 0,5 л раствора HCl. Растворы нагревают с 2,5—5 мл 2%-ного спиртового раствора бензидина для образования ионных ассоциатов этих элементов с бензидином в течение 10 мин, затем добавляют 75 мг угля и тщательно перемешивают в течение 10 мин. Растворы охлаждают, поместив колбы под струю водопроводной воды. Осадки отфильтровывают через плотный фильтр, помещают в фарфоровый тигель, смачивают 0,5 мл 0,3%-ного раствора сульфата натрия, озоляют и прокалывают при 500°С. В этих условиях из растворов количественно извлекают платину, палладий, золото и осмий. Извлечение иридия составляет 90%, родия и рутения 45 и 58% соответственно.

Групповое концентрирование металлов платиновой группы и золота осуществляют из 1 л раствора CH_3COOH при тех же условиях осаждения. Положительной особенностью метода является извлечение осмия совместно с остальными металлами платиновой группы, что позволяет включить его определение в схему химико-спектрального анализа беднейших продуктов после пробирного коллектирования этих элементов в медном или медно-никелевом коллекторах.

Концентрирование иридия и рутения из сложных растворов. Для извлечения микроколичеств (1—2 мкг) иридия и рутения из растворов с 50 г/л меди, никеля или железа используют концентрирование этих элементов в виде их ионных ассоциатов с алкиланилином.

Высокая сорбционная способность образующихся при 80—100°С ионных ассоциатов по отношению к активированному углю, малая растворимость реагента, простота операции концентрирования и его высокая избирательность — основные достоинства этого метода. Концентрирование производят из 3 л раствора HCl. Алкиланилин добавляют в анализируемый раствор в виде смеси с углем при их соотношении 1 : 10.

3. Химические и некоторые физико-химические методы разделения платиновых металлов и их конечного определения

В связи с тем, что химические свойства платиновых металлов близки, количественное определение их при совместном присутствии затруднено, поэтому необходимо их разделение. По этой причине в методиках и общих схемах анализа ряда продуктов, содержащих все благородные металлы, редко удается избежать аналитической стадии разделения элементов. В первую очередь обычно отделяют рутений и осмий от других платиновых металлов, так как в дальнейшем ходе анализа возможны их потери в виде летучих четырехокисей. По этой причине рутений и осмий чаще определяют вообще из отдельной навески, однако при определении других платиновых металлов рутений и осмий должны быть отделены в первых стадиях анализа.

Отделение рутения и осмия от других платиновых металлов

Химические методы отделения рутения и осмия от других платиновых металлов и друг от друга основаны на их способности образовывать летучие четырехокиси. Путем подбора соответствующих окислителей и поглотителей можно отгонять обе четырехокиси совместно, а потом их разделить или сразу отделить от других металлов последовательно — сначала OsO_4 , затем RuO_4 . Для совместной отгонки рутения и осмия используют следующие окислители: бромат натрия, бромоватую кислоту, хлорную кислоту, висмутат натрия, бихромат натрия, хлор и т. д. [116]. Отгонку чаще всего производят из растворов сульфатов, так

как комплексные хлориды этих элементов труднее окисляются. Окисление хлором возможно только в щелочной среде из растворов рутенатов и осматов. При использовании хлорной кислоты в качестве окислителя, отгонку можно проводить из солянокислых растворов¹.

Методы разделения четырехвалентных осмия и рутения основаны на различии в условиях окисления их соединений: четырехвалентный осмий окисляется до восьмивалентного легче. Он окисляется, например, азотной кислотой и перекисью водорода в солянокислых растворах. В этих условиях рутений не переходит в летучую четырехокись. Разделение этих элементов основано также и на различной скорости поглощения OsO_4 и RuO_4 растворами соляной кислоты. RuO_4 поглощается ею, восстанавливаясь до трех- и четырехвалентного рутения, в то время как OsO_4 поглощается очень мало. Нагревание таких дистиллятов приводит к улетучиванию OsO_4 , которую затем поглощают раствором NaOH в присутствии этанола.

Выбор поглотителя четырехокисей весьма важен как для избирательного поглощения осмия и рутения, так и для последующих методов их определения. Часто в качестве поглотителей применяют HCl в присутствии восстановителей SO_2 , этанола, гидроксилamina, а также реагентов, образующих с осмием и рутением или с одним из них окрашенные соединения, используемые для спектрофотометрического их определения. К таким реагентам относятся, например, раствор тиомочевины в соляной кислоте, в котором определяют осмий [250], и раствор роданида натрия, в котором осмий и рутений определяют при их совместном присутствии [122, с. 149—154].

Методы отгонки Ru и Os и их разделение подробно описаны в работе [116].

Методы разделения Pt, Pd, Rh и Ir

Разделение платины, палладия, родия и иридия — одна из наиболее трудных задач аналитической химии платиновых металлов. Методы разделения этих металлов определяются абсолютным их содержанием, а также имеющимися в распоряжении аналитика инструментальной базой и набором реагентов. Большинство методов основано на групповом разделении этих элементов (на Pt + Pd и Rh + Ir) с последующим отделением этих металлов друг от друга или на их определении при совместном присутствии.

Для разделения и определения платины и палладия, родия и иридия из навесок (5—10 г) руд и горных пород, в которых содержание платиновых металлов колеблется от 10^{-3} до $10^{-6}\%$, могут быть использованы хроматографические варианты разделения этих элементов.

Экстракционно-хроматографическое разделение Pt, Pd, Rh и Ir на колонке с целлюлозой

Метод пригоден для разделения миллиграммовых (75—100 мг) [251] и микрограммовых количеств этих элементов [252]. Он сочетает групповое разделение металлов экстракцией с последующим их отделением друг от друга на колонке с целлюлозой. Через колонку пропускают смесь солей металлов в органическом растворителе. Хорошо различимые на колонке зоны отдельных элементов последовательно смывают растворителем. В качестве растворителя используют метилэтилкетон. Четырехвалентную платину и двухвалентный палладий отделяют от трехвалентных родия и иридия экстракцией метилэтилкетонем, содержащим восстановитель — гидрохинон. Органическую фазу (восстанавливающий раствор) пропускают через колонку и последовательно элюируют с колонки платину и палладий. Водный раствор, содержащий родий и иридий, обрабатывают метилэтилкетонем, содержащим окислитель — перхлорат натрия (окисляющий раствор).

Для разделения микроколичества металлов к раствору хлоридов прибавляют небольшое количество твердого гидрохинона и 10 мл восстанавливающего раствора. Смесь перемешивают до полного восстановления четырехвалентного иридия, затем сливают органическую фазу (Pt + Pd) в колонку. Эту операцию

¹ Для окисления этих элементов в сернокислых растворах применяют бромат натрия.

повторяют несколько раз, избегая перенесения на колонку водной фазы. Полоса платины продвигается быстрее, чем полоса палладия. Поскольку полоса платины очень слаба, во избежание потерь сразу после заполнения колонки органическим экстрактом подставляют приемник и мялчаткой собирают платиновую фракцию. Когда полоса платины достигнет конца колонки, между ней и полосой палладия должен образоваться просвет.

После того, как платина смыта, меняют приемник и собирают палладий, подливая в колонку по мере надобности восстанавливающий раствор. После элюирования палладия через колонку пропускают две три порции солянокислого раствора для удаления гидрохинона. Из водного раствора, оставшегося после экстракции платины и палладия, экстрагируют иридий. Для этого вводят 10 мл окисляющего раствора, встряхивают и отделяют органическую фазу, перенося ее на колонку, по которой иридий передвигается в виде коричневой полосы. Элюируют иридий окисляющим раствором. Оставшийся в стакане водный раствор, содержащий родий, переносят на колонку после разбавления водой. Когда весь родий адсорбируется, колонку наполняют водой и смывают родий в отдельный приемник.

Фракции, содержащие платину и палладий, выпаривают до получения влажных солей с добавлением 1 г Li_2CO_3 на 100 мл метилэтилкетона; во фракции, содержащие родий и иридий, добавляют перед выпариванием по 5 мл 10%-ного раствора LiCl . Соли растворяют в 10 мл воды и 25 мл HNO_3 и осторожно нагревают на водяной бане до прекращения бурной реакции, затем разложение заканчивают на плитке при кипячении с HNO_3 до прекращения выделения бурных паров. В каждую фракцию добавляют по 15 мл HCl и выпаривают растворы по крайней мере пять-шесть раз с 5 мл HCl до получения влажных солей, полного удаления HNO_3 , и перевода определяемых элементов в хлориды.

Отделенные друг от друга элементы в полученных растворах определяют спектрофотометрическими методами палладий — при помощи роданнда калия [240], родий и иридий — при помощи бромистого олова

Разделение Pt, Pd, Rh и Ir методом бумажной хроматографии [247, 253]

Метод отличается большой чувствительностью и простотой выполнения. Пригоден для определения Pt, Pd, Rh и Ir в рудах и минералах. Для лучшего разделения металлов в качестве высаливателя используют хлорид лития, который вводят в неподвижную фазу. В качестве подвижной зоны применяют 10%-ный (по объему) раствор соляной кислоты в метилэтилкетоне.

К смеси комплексных хлоридов, выделенных из анализируемых руд и минералов и очищенных от примесей, а также к стандартным растворам комплексных хлоридов платиновых металлов близкой концентрации, помещенным в фарфоровые тигля емкостью 2—3 мл, добавляют 2 н раствор HCl в таком количестве (от 0,03—3 мл), чтобы в аликвотной части этого раствора объемом 0,003 мл суммарное содержание платиновых металлов составляло 0,01—200 мкг. Из этого раствора при помощи градуированного (на 0,003—0,03 мл) капилляра отбирают аликвотную часть (0,003 мл) и наносят в точку линии старта на полоску хроматографической бумаги размером 5×25 см (марки С и М Ленинградской фабрики им. Володарского) или бумаги ватман № 3, 40, 20, 542, или бумаги марки FN-1 (ГДР), предварительно обработанную 6—8%-ным водным раствором LiCl и высушенной на воздухе. Оптимальное положение линии старта — 2,5 см от края бумажной полосы.

Для развития хроматограммы используют цилиндрические стеклянные камеры диаметром 9 см и высотой 13—14 см, оборудованные стеклянными стойками высотой 11—13 см (в качестве камер для хроматографии можно использовать эксикаторы высотой 18 см и диаметром 17,5 см). Камеры предварительно насыщают парами подвижного растворителя, для чего на дно камеры помещают 70—100 мл 10%-ного (по объему) раствора соляной кислоты в метилэтилкетоне, перегретого при 78—79°С.

Развитие хроматограмм осуществляют по способу восходяще-нисходящей хроматографии. Высота восходящей части равна 11—13 см. Экспозиция состав-

ляет около 1,5 ч. Обязательным условием успешного хроматографического разделения является тщательная герметизация камеры при помощи пластилина.

Ввиду того, что зона золота мигрирует на бумаге вблизи фронта растворителя, процесс развития хроматограммы заканчивается, когда фронт растворителя еще не достигает края бумажной полосы и находится приблизительно на 15—20 см от линии старта.

Полученные хроматограммы высушивают на воздухе, а затем проявляют, опрыскивая из пульверизатора горячим раствором проявляющего реагента — смесью (2:1) 0,5%-ного этанольного раствора п-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора (для приготовления буферного раствора к 50 мл 4 М раствора CH_3COONa добавляют 53 мл 4 М раствора HCl , $\text{pH} = 2,2 \pm 0,2$).

Образовавшиеся после проявления хроматограммы окрашенные продукты реакции легко обнаруживаются на желтом фоне бумаги. Зоны родия и платины окрашены в пурпурный цвет, зона палладия — в ярко-красный (зона золота, тоже ярко-красная, быстро выцветает и становится бледно-сиреневой или серо-голубой). Чувствительность обнаружения родия и палладия составляет 0,07—0,1 мкг в зоне, платины и золота 0,5—0,7 мкг.

Около 80% иридия локализуется в области значений R_f от 0,03—0,40, т. е. между зонами родия и палладия. Этот участок хроматограммы целесообразно вырезать (из параллельных проб) для последующего определения иридия кинетическим методом [254].

Количественное определение элементов в зонах может быть выполнено визуальным методом для концентраций определяемых металлов в зоне от 0,2—0,5 до 3—5 мкг (точность 10—30%) путем сравнения интенсивностей окраски зон соответствующих элементов на эталонных хроматограммах с полученной хроматограммой после ее проявления и 12—24 ч экспозиции. Мешает родию никель, платине — теллур.

Разделенные платиновые металлы в зонах хроматограмм могут быть определены также спектрофотометрическим методом после предварительного извлечения элементов из зон.

Родий и платину элюируют из зон раствором реагента, используемым для их последующего спектрофотометрического определения — раствором п-нитрозодиметиланилина в ацетатном буферном растворе.

Участок хроматограммы помещают в стакан, добавляют 3 мл ацетатного буферного раствора, 1—2 мл воды и 0,5 мл 0,5%-ного этанольного раствора п-нитрозодиметиланилина. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане для родия 30 мин, для платины 45 мин. После этого раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, споласкивают стакан водой, доводят до метки этанолом. Измеряют оптическую плотность при 525 нм по отношению к холостому опыту (все растворы, кроме платиновых металлов) в кюветках длиной 10 мм (для концентраций 1—15 мкг). Содержание элементов определяют по калибровочным графикам, построенным элюированием зон эталонных хроматограмм или их имитаций. Чувствительность спектрофотометрического определения родия равна 1—2 мкг, платины 5 мкг в 25 мл раствора.

Для определения палладия сжигают целлюлозную основу зоны при 600°С, восстанавливают окислы палладия муравьиной кислотой, растворяют металлический палладий в нескольких каплях царской водки, выпаривают раствор с концентрированной соляной кислотой для перевода в хлориды и определяют палладий спектрофотометрическим методом, используя чувствительную реакцию с сульфонитрофенолом-М [247].

Раствор хлорида палладия переносят при помощи 10—15 мл 5—7%-ного раствора H_2SO_4 в мерную колбу емкостью 25 мл. Добавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора сульфонитрофенола М, доводят до метки 5—7%-ным раствором H_2SO_4 , перемешивают и нагревают на водяной бане (85°С) в течение 15 мин. После охлаждения определяют оптическую плотность раствора по отношению к раствору, содержащему все реагенты, кроме палладия, при $\lambda = 625$ нм в кюветках длиной 30 мм в интервале концентраций от 0,2 до 10—15 мкг. Содержание палладия определяют по калибровочным графикам, полученным после соответствующей обработки зон палладия эталонных хроматограмм или их имитаций. Чувствительность определения палладия равна 0,2 мкг в 25 мл раствора. Палладий может

быть определен и любым другим спектрофотометрическим методом, обладающим необходимой чувствительностью

Определение иридия в зонах хроматограмм выполняют кинетическим методом. В качестве индикаторной реакции используют восстановление четырехвалентного церия нитратом закиси ртути [254]. Для определения иридия при очень малом исходном количестве благородных металлов, когда в ходе анализа можно получить лишь одну хроматограмму, вырезают участок от линии старта до зоны палладия. При содержании благородных металлов более 50—80 мкг используют участок от линии старта вплоть до зоны платины. Важно не включать в определение зоны золота ($R_f = 0,95$), мешающего определению иридия кинетическим методом

Участок хроматограммы помещают в стакан емкостью 50—100 мл и разрушают целлюлозу смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании с последующей двукратной обработкой H_2SO_4 и упаривании до получения влажных солей. Остаток растворяют в 4 мл воды и определяют содержание иридия. Скорость индикаторной реакции восстановления церия (IV) нитратом ртути (I) линейно зависит от концентрации иридия в растворе независимо от его валентности

Определение иридия проводят при комнатной температуре (18—23°С). Скорость реакции определяют при помощи фотоколориметра по уменьшению концентрации четырехвалентного церия, что вызывает соответствующее изменение оптической плотности реакционной смеси. Согласно методике [255], к анализируемому раствору добавляют 2 мл 0,01 М раствора $Ce(SO_4)_2$, 3 мл воды, 1 мл 0,01 М раствора $Hg_2(NO_3)_2$ и точно через 2 мин после добавления последнего реагента измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭКН-57 со светофильтром № 3 в кювете длиной 5 мм. Замеры оптической плотности повторяют через каждые 2 мин. Построение калибровочного графика и определение концентрации иридия проводят методом тангенсов [260]. Калибровочный график строят в координатах скорость реакции ($lg \alpha$) — количество иридия в зоне (в мкг). Метод позволяет определить от $2,6 \cdot 10^{-8}$ М до $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл иридия в сульфатных растворах с относительной ошибкой до 20%

Для построения калибровочных графиков, кроме эталонных хроматограмм, используют имитации хроматограмм, что проще и удобнее. В этом случае на бумагу, предварительно смоченную раствором хлористого лития, наносят с помощью капилляра 0,01 мл раствора $Na_2[PtCl_6]$, содержащего от 0,005 до 5 мкг иридия. После высушивания зон на воздухе вырезают, помещают в стакан емкостью 50—100 мл и сжигают целлюлозу мокрым способом

Разделение Pt, Pd, Rh и Ag методом колоночной распределительной хроматографии с обращенной фазой [249]

Разделение основано на различии в поведении комплексных соединений платиновых металлов и золота с хлористым оловом (II) при введении в систему органических растворителей. Для разделения используют системы HCl —ТБФ и HCl — $SnCl_4$ — изоамилацетат. Последний служит неподвижной фазой для отделения Pt и Rh от Pd и Au в среде 6 М раствора HCl — 0,5 М раствора $SnCl_4$.

Разделение выполняют на хроматографических колонках высотой 4—5 см, запечатанных таблетками из пористого фторопласта-4. Зерна фторопласта — фракция 0,6—0,25 мм. Через колонку пропускают 5 мл трибутилфосфата и избыток его удаляют 10—15 мл раствора 11 М HCl под давлением воздуха, создаваемом резиновой грушей. Анализируемый раствор переводят в мерную колбу и отбирают аликвотную часть для определения палладия. Остаток раствора переводят в стакан и выпаривают повторно с 10 мл концентрированной HCl до небольшого объема. К остатку прибавляют 10—15 мл 11 М раствора HCl , кипятят раствор 10—15 мин, охлаждают и пропускают через колонку. Стакан и колонку промывают три-четыре раза 11 М раствором HCl порциями по 5 мл. Собранный элюат содержит платину и родий. На колонке остаются золото и палладий (теллур). Колонку вначале промывают двумя порциями по 5 мл 0,5 М раствора HCl для удаления теллура. Затем смывают с колонки золото двумя порциями по 5 мл концентрированной HBr и элюат используют для определения золота.

Элюат, содержащий платину и родий, очищают от следов трибутилфосфата и селена. Раствор переносят в делительную воронку и доводят объем до 40 мл

11 М раствора HCl . Прибавляют 40 мл бензола и экстрагируют. Отделяют водный слой. Органический слой встряхивают с 20 мл 11 М раствора HCl . Водные растворы объединяют, выпаривают несколько раз с концентрированной HCl и после выпаривания досуха на водяной бане остаток растворяют в 5 мл 6 М раствора HCl с добавлением нескольких капель 30% ной H_2O_2 .

К раствору после удаления селена прибавляют 10—15 мл 0,5 М раствора $SnCl_4$ в 6 М растворе HCl , выдерживают 3—3,5 ч при комнатной температуре и пропускают через колонку с фторопластом 4 (высота таблеток 4—5 см, зерна фторопласта — фракции 0,10—0,6 мм), предварительно пропустив через нее 5 мл изоамилацетата. Избыток последнего удаляют 0,5 М раствором $SnCl_4$ в 6 М растворе HCl . Стакан и колонку после осаждения платиновых металлов промывают 0,5 М раствором $SnCl_4$ в 6 М растворе HCl и два три раза 0,05 М раствором $SnCl_4$ в 6 М растворе HCl порциями по 5 мл. Родий элюируют из колонки 0,05 М раствором $SnCl_4$ в 3,5 М растворе HCl двумя порциями по 5 мл. Платину элюируют из колонки 1 М раствором HCl (2 порции по 5 мл).

Определение отделенных друг от друга элементов производят спектрофотометрическими методами, выбор которых определяется концентрацией металла. Палладий определяют в присутствии других платиновых металлов любым из избирательных реагентов

Разделение Pt, Pd, Rh и Ir методом экстракции [256, 134, с 24—33]

Метод используют для разделения миллиграммовых и микрограммовых количеств платиновых металлов. Он основан на экстракции иодидных комплексов платины, палладия и золота трибутилфосфатом (ТБФ) из 6 М раствора HCl . Из водной фазы родий экстрагируют изоамиловым спиртом в виде комплекса с бромистым оловом в присутствии HBr и $HClO_4$. Иридий остается в водной фазе. Раствор комплексных хлоридов платиновых металлов в 10 мл 6 М HCl переносят в делительную воронку. Стакан смывают 10 мл 6 М раствора HCl . Добавляют 5 мл 4%-ного раствора NaI , встряхивают 1 мин и оставляют стоять смесь 10 мин. Экстрагируют иодидные комплексы платины и палладия ТБФ (два раза по 15 мл) в течение 1 мин. Платину и палладий из органической фазы экстрагируют концентрированной HNO_3 три раза по 15 мл. Азотнокислый раствор несколько раз выпаривают с концентрированной HCl для переведения в хлориды.

Разделение палладия и платины производят путем экстракции палладия из раствора хлоридов в виде комплекса с п-нитрозодиметиланилином [257]. К раствору добавляют ацетатный буфер ($pH = 2-5$), 0,5 мл этанольного раствора паранитрозодиметиланилина (5 мг/мл) и 5 мл 95%-ного этанола. Экстрагируют комплекс палладия 10 мл хлороформа повторно до обесцвечивания водного слоя. В органической фазе определяют палладий, а в водной фазе после разрушения органических веществ смесью HCl и HNO_3 или HCl и H_2O_2 определяют платину любым спектрофотометрическим методом.

Экстракционное разделение палладия и платины может быть выполнено при помощи других методов. Так, можно отделить палладий в виде соединения с диметилглиоксимом [258], растворимого в хлороформе. Метод пригоден для определения миллиграммовых и микрограммовых количеств палладия.

50 мл 3%-ного (по объему) солянокислого раствора, содержащего палладий и платину, помещают в делительную воронку, добавляют 2 мл 1%-ного водного раствора натриевой соли диметилглиоксима, несколько капель HNO_3 для окисления платины и экстрагируют двумя порциями хлороформа по 5 мл. В органической фазе определяют палладий, в водной после разрушения органических веществ — платину. Выбор спектрофотометрических методов определения палладия и платины определяется их содержанием. Часто используют методы, основанные на образовании окрашенных комплексов с хлористым оловом.

Химические методы отделения палладия и платины от родия и иридия путем последовательного осаждения избирательными реагентами [122, с 26—31]

При анализе материалов, содержащих свыше 1% благородных металлов (медных и никелевых шламов, огарков, платиновых концентратов и т. д.), при

значительном преобладании содержания палладия и платины над содержанием родия и иридия часто прибегают к последовательному выделению металлов из растворов избирательными реагентами. Вначале обычно определяют палладий. Для его осаждения чаще всего используют диметилглиоксим.

Отделение преобладающего количества платины от родия и иридия в подобных материалах может быть выполнено при помощи различных реагентов. Для осаждения платины используют реакции восстановления ее до металла различными органическими и неорганическими восстановителями (каломеллю, одноклористой медью, теллуrom) и выделения в виде внутрикомплексных соединений [116, 152]. Однако часто эти реакции, особенно реакции восстановления, неспецифичны, и с платиной увлекаются малые количества родия и иридия. Кроме того, необходимость удаления избытка реагента, примененного при осаждении платины, часто осложняет дальнейший анализ.

Отделение платины от родия и иридия при помощи сульфида алюминия в окислительной среде [122, 200] ход анализа. Анализируемый раствор, содержащий 0,2—60 мг Pt, осторожно нагревают с 5—10 мл концентрированной H_2SO_4 до 270—300° C. Затем раствор охлаждают, осторожно при перемешивании разбавляют 50—100 мл воды и добавляют сернистый аммоний в некотором избытке по сравнению с предполагаемым содержанием платины. Для полного осаждения платины раствор выдерживают 1 ч на кипящей водяной бане и оставляют на 14—15 ч при комнатной температуре. Осадок сульфида платины отфильтровывают на плотный бумажный фильтр, промывают водой, подкисленной серной кислотой, сушат, прокалывают и взвешивают. При малом содержании платины осадок растворяют в смеси HCl и HNO_3 и определяют платину любым спектрофотометрическим методом.

При содержании родия и иридия в количествах, сопоставимых с содержанием платины, необходимо пересаживание осадка сульфидов, при этом платина полностью освобождается от соосажденных металлов. При малом их содержании пересаживание не требуется. Сернистый аммоний осаждает также золото и палладий, его можно применять в качестве группового реагента.

Родий и иридий в подобных материалах могут быть определены без разделения. Иридий обычно определяют полярографическим методом перед осаждением платины, а родий — после осаждения, спектрофотометрическим методом на основе реакции с хлоридом олова (II) см с. 368), полярографическим [259] или атомно-абсорбционным методом [58].

4. Схема полного химического анализа благородных металлов в различных природных и промышленных продуктах

Полный химический анализ материалов на все благородные металлы включает следующие обязательные стадии: разложение проб, концентрирование благородных металлов (очистка от примесей), их разделение и определение. Построение наиболее рациональной схемы анализа не означает простого суммирования методов, применяемых на разных стадиях анализа, а требует специального исследования, так как реагенты, аналитические приемы и среда, в которой проводятся реакции, в той или иной стадии анализа могут оказаться непригодными и помешать проведению реакций на следующих стадиях. Схемы анализа различаются по составу продуктов различаются обычно начальными стадиями анализа — способами получения концентратов благородных металлов, почти не содержащих примесей. Последующие методы анализа концентратов определяются главным образом абсолютным содержанием и соотношением в них определяемых металлов.

Одна из общих схем анализа материалов, характеризующихся широким диапазоном концентраций определяемых благородных металлов, приведена на рис. 133. Схема основана на методе концентрирования всех платиновых металлов тиомочевной, позволяющей концентрировать эти элементы при их содержании в пробе до десятых долей микрограммов [122, с. 28—31].

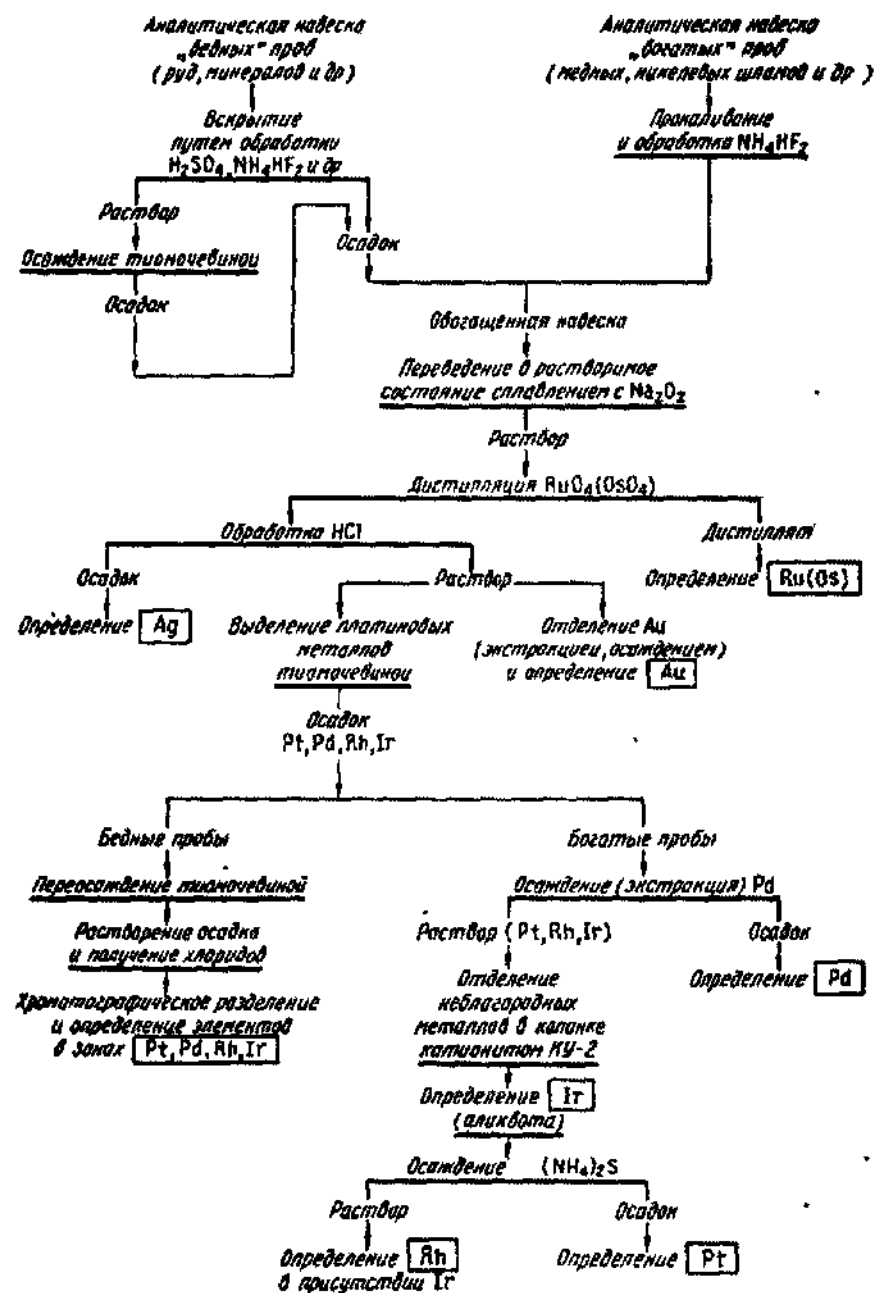


Рис. 133. Общая схема химического анализа различных природных и промышленных материалов

Структура построения схемы позволяет включать на различных стадиях анализа разные методы разделения и определения благородных металлов в зависимости от их содержания и соотношения и использовать ее при анализе руд, концентратов обогатительной фабрики и продуктов их переработки, медных и никелевых шламов, платиновых концентратов и т. д. Рекомендуемая схема позволяет в известной степени унифицировать методы анализа широкого круга различных материалов и продуктов

Полный химический анализ материалов, содержащих менее 1% благородных металлов [58] Навеску материала массой от 0,3 до 1 г смешивают с равным количеством бифторида аммония в никелевом тигле (для удаления SiO_2) и нагревают сначала на электрической плитке, затем в муфельной печи, постепенно повышая температуру до $600-700^\circ\text{C}$ (до полного прекращения выделения белых паров). Остаток сплавляют с трех-четырёхкратным избытком Na_2O_2 при $650-700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Сплав охлаждают, растворяют в небольшом количестве горячей воды и осторожно переносят содержимое тигля в перегонную колбу для отгонки рутения (осмия). Раствор нейтрализуют концентрированной H_2SO_4 (количество необходимой для нейтрализации щелочи и 5 мл избытка), приливая ее из капельной воронки в перегонную колбу, соединенную с приемниками. Приемники заполняют 15 мл HCl (1 : 1), во второй приемник добавляют 2,5 мл, в третий 1,5 мл 30% ной H_2O_2 . Включают в схему вакуум и просасывают через систему воздух (с помощью водоструйного насоса). Затем небольшими порциями из капельной воронки добавляют 10 мл 10% ного раствора бромата натрия в три приема (1—2 мл на 1 мг рутения). Перегонку проводят сначала на холоду, затем при нагревании. Доводят раствор до кипения и выдерживают при этой температуре 15—20 мин.

Полноту отгонки проверяют обновлением поглощающей жидкости в первом приемнике. Если четырехокись рутения отогнана полностью, жидкость не должна окрашиваться в красно-коричневый цвет. Содержимое трех приемников после окончания отгонки объединяют и выпаривают на водяной бане до небольшого объема. При выпаривании с HCl добавляют небольшое количество хлористого натрия. В полученном растворе в зависимости от его содержания определяют рутений весовым или спектрофотометрическим методами¹.

Раствор из перегонной колбы переносят в стакан, добавляя концентрированную HCl и нагревают до разрушения бромата натрия, добавляя HCl небольшими порциями (1—2 мл). Затем раствор выпаривают с H_2SO_4 до появления паров SO_2 . Выпаривание с HCl , а затем до появления паров SO_2 повторяют. Полученный раствор разбавляют водой (10—20 мл), добавляют 1—2 мл HCl в тиомочевину (0,5—1 г) и выпаривают раствор, повышая его температуру до 230°C (с термометром). После достижения этой температуры нагревание прекращают, раствор охлаждают, разбавляют водой и отфильтровывают осадок на плотный бумажный фильтр. Фильтр с осадком осторожно озоляют, прокалывают в корундовом тигле при $600-700^\circ\text{C}$. Затем после охлаждения тигля содержимое его перемешивают с трехкратным избытком по массе перекиси натрия и сплавляют. Сплав вначале смачивают водой и переносят в стакан. Обмыляют тигель соляной кислотой (р 1), приливают в раствор концентрированную H_2SO_4 по каплям до разложения сплава, затем раствор нагревают, выпаривают на водяной бане с концентрированной HCl до получения влажных солей. При этом платиновые металлы и золото должны полностью перейти в раствор. Если в нерастворимом осадке остаются темные включения, прибавляют 1—2 мл H_2O_2 и снова нагревают с концентрированной HCl до получения влажных солей на водяной бане. Соли растворяют в воде, содержащей хлор, раствор разбавляют (объем раствора при растворении зависит от содержания серебра), при этом выделяется хлористое серебро и некоторые продукты гидролиза присутствующих в растворе неблагородных металлов (Se , Fe и др.)¹. Если содержание серебра

¹ Данная обработка раствора в приемниках после отгонки рутения (осмия) не предусматривает определение осмия (содержание его обычно меньше содержащий рутения). Если требуется определить осмий, а также рутений, их определяют из отдельной навески пробы сразу после разложения образца, а в схеме анализа пробы на другие благородные металлы проводят операцию удаления осмия и рутения путем окисления их броматом натрия не в перегонной колбе, а в открытом стакане.

достаточно велико и требуется его определение, выделившийся осадок после его отделения растворяют в аммиаке и пересаживают AgCl * (Фильтраты присоединяют к основному раствору после выпаривания с H_2SO_4 до появления паров SO_2 и удаления аммонийных солей). Фильтрат после осаждения серебра выпаривают до малого объема, создают необходимую кислотность (10% н. по HCl) и экстрагируют золото изоваллеацетатом. В экстракте после разрушения органических веществ повторным кипячением со смесью HCl и HNO_3 (5—10 мл) и перевода в хлориды обычным методом в присутствии хлорной воды определяют золото методом атомной абсорбции или любым другим методом.

Раствор после отделения золота выпаривают до получения влажных солей, разбавляют водой и осаждают палладий спиртовым раствором диметилглиоксима из 2%-ного HCl . Осадок отфильтровывают, промывают два три раза водой, смывают с фильтра обратно в стакан, растворяют в 10—20 мл царской водки при нагревании, удаляют HNO_3 повторным выпариванием с HCl до получения влажных солей, растворяют их в воде, повторно осаждают палладий диметилглиоксимом, после чего определяют его весовым или спектрофотометрическим методом. Фильтрат присоединяют к первому фильтрату. Если содержание палладия очень мало (микроколичества), глиоксима палладия экстрагируют хлороформом. Хлороформный экстракт выпаривают, осадок растворяют в царской водке и определяют палладий спектрофотометрическим или атомно-абсорбционным методом.

В фильтрате после отделения палладия разрушают органические вещества кипячением раствора с царской водкой и выпариванием с HCl повторно до получения сухих солей для перевода их в хлориды. Соли растворяют в воде, создают нужное значение pH раствора между 1—1,5 кратным разбавлением водой и пропускают раствор через колонку с катионитом в H-форме (КУ-2) для отделения примесей неблагородных металлов. В фильтрате после обработки смесью HCl и H_2O_2 для разрушения органических веществ и перевода их в хлориды получают раствор, содержащий платину, иридий и родий. Разделение и определение этих элементов могут быть выполнены при помощи различных методов.

По одному из методов иридий определяют полярографическим методом (см с 352) из всего раствора или из его алиquotной части. Затем выделяют из раствора платину при помощи сернистого аммония (см с 370). Осадок сульфиды платины отфильтровывают на плотный фильтр, промывают водой, подкисляют HCl , сушат, сжигают фильтр с осадком, прокалывают до металла и взвешивают. В зависимости от содержания платины ее определяют либо весовым методом, либо растворяют металл в царской водке и анализируют любым спектрофотометрическим методом. Для определения родия в сернистый раствор добавляют NaCl (0,05 г) и выпаривают раствор на плитке почти досуха. Остаток H_2SO_4 удаляют осторожным нагреванием до прекращения выделения паров SO_2 . Сухие соли растворяют в нескольких миллилитрах воды, добавляют концентрированную HCl (3—5 мл) и 0,1—0,3 г NaCl и повторно выпаривают с HCl до получения влажных солей. Растворяют соли в HCl (1 : 1) и определяют родий колориметрическим методом в виде комплекса со SnBr_2 (см с 345).

Можно также определить платину, родий и иридий в растворе без их разделения. Для этого определяют иридий полярографически, затем платину и родий в алиquotных частях раствора — атомно абсорбционным методом.

Анализ материалов, содержащих от 10^{-3} до 10^{-6} благородных металлов (руды, породы, концентраты и др.) [247] Навеску пробы массой 5—20 г разлагают химическим методом. После удаления из пробы силикатов и выделения тиомочевинной платиновых металлов, перешедших в раствор, осадки объединяют и полученный обогащенный материал сплавляют с перекисью натрия и далее

¹ Серебро может быть выделено также перед осаждением платиновых металлов тиомочевинной после отгонки рутения. Раствор из перегонной колбы нейтрализуют раствором NaHCO_3 , выпаривают с HCl до минимального объема, разбавляют водой. В осадке определяют AgCl .

² Если нерастворимый в H_2O осадок содержит темные включения, его прокалывают и сплавляют с Na_2O_2 . Раствор плава в соляной кислоте присоединяют к основному раствору перед экстракцией золота.

получают сумму Pt + Pd + Rh + Ir, очищенную от преобладающего количества примесей, по схеме анализа, приведенной выше

После осаждения тиомочевинной осадок, содержащий данные металлы, отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр № 4 и промывают несколько раз водой. Тигель с осадком помещают в тот же стакан, где проводилось осаждение тиомочевинной, покрывают его часовым стеклом и растворяют осадок в 50 мл царской водки при кипячении. После растворения осадка тигель вынимают и обмывают его водой. Стакан прикрывают часовым стеклом, тигель ставят на стекло и вновь промывают водой таким образом, чтобы вода с часового стекла попадала в стакан. Раствор в стакане выпаривают и вновь повторяют операцию осаждения тиомочевинной для полной очистки от примесей. Осадок растворяют в смеси HCl + HNO₃ и раствор помещают в стакан емкостью 25—50 мл.

После выпаривания раствора добавляют 0,5—1 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревают до температуры кипения H₂SO₄ и полного удаления паров SO₂.

Сухой остаток смачивают водой, выпаривают досуха, снова добавляют несколько капель воды и нейтрализуют раствор одной-двумя каплями 5%-ного раствора NaHCO₃. После выпаривания до получения влажных солей добавляют две-три капли концентрированной HCl, одну-две капли 20%-ного раствора HClO₄ и снова выпаривают раствор досуха. Перхлораты разрушают бромистоводородной кислотой, добавляя ее по каплям до прекращения выделения паров брома. Бромиды в свою очередь разрушают обработкой солей несколькими каплями царской водки. Затем к влажным солям добавляют одну каплю 5%-ного раствора NaCl, несколько капель HCl и выпаривают раствор до получения влажных солей на водяной бане. Обработку соляной кислотой повторяют несколько раз. Проведение всех этих операций необходимо для разрушения комплексных сульфатов, образующихся при растворении сульфидов в смеси HNO₃ и HCl. В результате получают чистую сумму комплексных хлоридов платиновых металлов, свободную от примесей и пригодную для дальнейшего разделения элементов и их определения методом распределительной хроматографии на бумаге (см с 366).

5. Анализ шлиховой платины¹

Самородная платина, добываемая при промывке россыпей алювиальных месторождений, представляет собой сложный природный сплав высокой твердости, трудно поддающийся измельчению.

Состав шлиховой платины непостоянен и меняется в зависимости от типа месторождений, на которых она добывается, и от степени чистоты извлекаемого металла.

В тяжелых песках, сопровождающих самородную платину, обычно присутствуют кварц, магнетит, хромит, циркон, другие породообразующие минералы, а также примеси некоторых тяжелых металлов (свинца, меди, железа, олова и др.) в форме металлов или сернистых соединений.

Содержание основных компонентов в шлиховой платине характеризуется следующими данными, %: 60—66% Pt, 0,4—0,5 Pd, 0,04—0,15 Rh, 3—12 Ir, 0,1—0,14 Ru (иногда до 1,5), от 0,6 до 7 Os и 5—15 Au [30, с. 199—206].

Для анализа платины в связи с неоднородностью ее состава обычно берут большие навески исходного материала (от 20 до 100 г и более) с тем, чтобы при последующем растворении пробы (по схеме «мокрого» химического анализа) получить в растворе не менее 2 г осмистого иридия, обычно входящего в состав анализируемой пробы.

Анализ шлиховой платины чаще всего осуществляют комбинированными методами с переводом большей части платиновых металлов в раствор многократной обработкой царской водкой с последующим промежуточным упариванием фракций раствора примерно на 1/2 до получения желтого или почти бесцветного раствора².

¹ Редан написан И. Ф. Барышевским.

² На растворение 100 г шлиховой платины обычно расходуется до 1 л свежеприготовленного раствора царской водки. Для успешного осуществления последующих операций анализа необходимо, чтобы в растворе комплексных хлоридов не оставалось следов азотной кислоты, нитросоединений и органических веществ.

Одна из первых методик анализа шлиховой платины была подробно описана в 1945 г. в работе О. Е. Звягинцева [261]. К недостаткам этой методики при проведении массовых анализов следует отнести

1. Никелевые тигли, применяемые при сплавлении нерастворимого остатка с перекисью натрия, быстро разбейаются плавом, а при дальнейшем зашлеачивании плава водой требуется особая предосторожность для предупреждения разбрызгивания пробы.

2. Осаждение осмия сернистым натром и последующее прокалывание сульфид осмия являются сложной и трудоемкой операцией.

3. Цементация иридиевых растворов, содержащих большое количество солей, не создает должной гарантии полноты перехода иридия в осадок. Полученные растворы, кроме того, плохо фильтруются вследствие большого избытка в них солей натрия и цинка.

Следует также отметить, что при малом содержании родия и больших количествах иридия в пробе их разделение с помощью пиросульфата калия не обеспечивает надежных результатов. Указанный метод связан, кроме того, с большой затратой времени на его выполнение.

Более подходящей оказалась схема, предложенная группой исследователей [30, с. 199—206] (рис 134).

При осуществлении этой схемы было установлено, что в стадии растворения в царской водке шлиховой платины в раствор переходит 96—98% Pt, 100% Pd; 90—98% Rh, 2—50% Ir, 100% Au.

По данной схеме аликвотную часть раствора царской водки обрабатывают каломелью для группового осаждения платины, палладия и золота, после чего иридий и родий выделяют из раствора гидролитическим путем.

Разделение золота, палладия и платины осуществляют методом «нитрования». Золото получается при этом в металлическом виде, в то время как палладий и платина восстанавливаются лишь до низших степеней окисления с образованием комплексных нитритов типа $[Me(NO)_2]^{2-}$, а иридий и родий — до комплексных соединений типа $[Me(NO)_2]^{2-}$, легко растворимых в воде.

Избыток NaNO₂ в слабосильных растворах хлоридата восстанавливает четырехвалентный иридий до трехвалентного с замещением атомов хлора на нитрогруппу $Na_2[Ir(NO)_2]_3$. Аналогично образуется и комплексный гексанитрит родия. Комплексные хлориды Ru (III) и Os (IV) при взаимодействии с NaNO₂ образуют нитрозонитриты типа $[Me(NO)(NO)_2OH]^-$ [58].

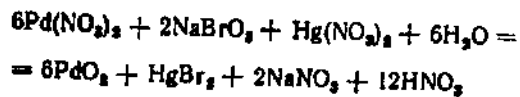
Все полученные таким способом комплексные нитриты обладают большой устойчивостью по отношению к гидролизу и не разлагаются даже при кипячении раствора.

Этим свойством пользуются для отделения суммы платиновых металлов от неблагородных металлов, осаждающихся в этих условиях в виде гидроксидов, легко растворимых в минеральных кислотах.

По описанной схеме палладий из нитритного раствора выделяют осаждением диметилглиоксимом. Платину определяют по разности между массой «каломельной суммы» и массой осадков золота и палладия либо прямым осаждением платины из раствора NH₄Cl или Hg₂Cl₂ после разложения иридийного раствора HCl. Родий с иридием переводят в раствор спеканием с BaO₂ и далее анализ ведут по схеме.

В схеме, предложенной В. Р. Шеллером и А. Р. Поуэллом (рис. 135) [205], для отделения иридия, родия, палладия и группы неблагородных металлов от платины используют метод броматного гидролиза, позволяющего выделить в условиях pH = 6—8 платиновые металлы в форме гидратированных двуокисей совместно с гидратами неблагородных металлов в нерастворимый осадок в отличие от платины, не образующей такого осадка.

Применительно к схеме выделения палладия эта реакция может быть представлена в следующем виде.



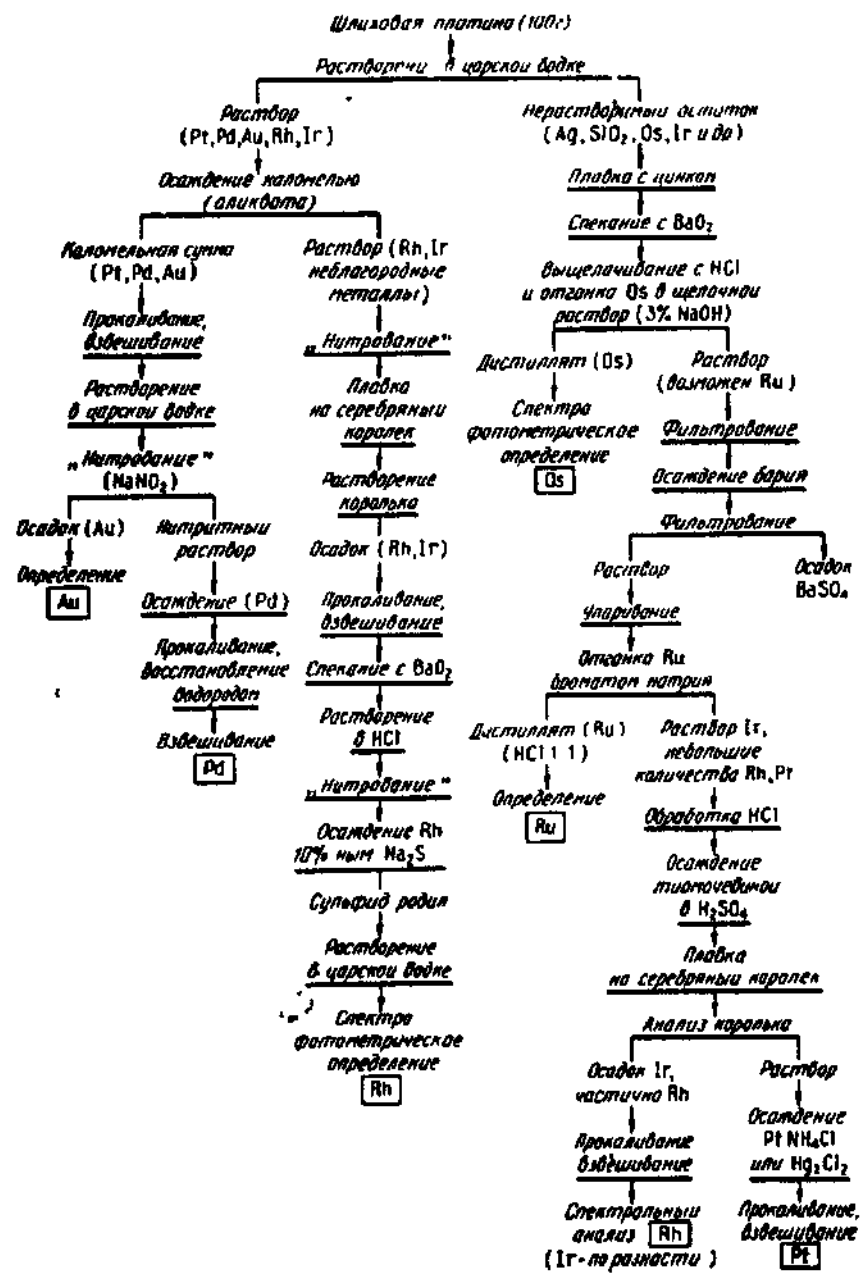
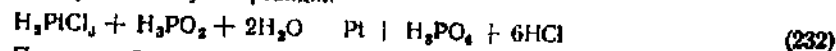


Рис. 134. Схема анализа шлиховой платины

Для выделения платины, оставшейся в растворе, используют фосфорноватистую кислоту (H₃PO₂), которая в присутствии хлорной ртути осаждает металлическую платину по реакции



Полученный осадок металлической платины содержит избыток ртути, благодаря чему при последующем растворении его в бромсодержащей соляной кислоте он сравнительно легко растворяется

Отделение родия от иридия рекомендуется осуществлять гипофосфатом натрия в присутствии сулемы

Указанный метод основан на избирательном восстановлении трехвалентного родия до металла, в то время как четырехвалентный иридий восстанавливается при этом только до трехвалентного и остается в растворе

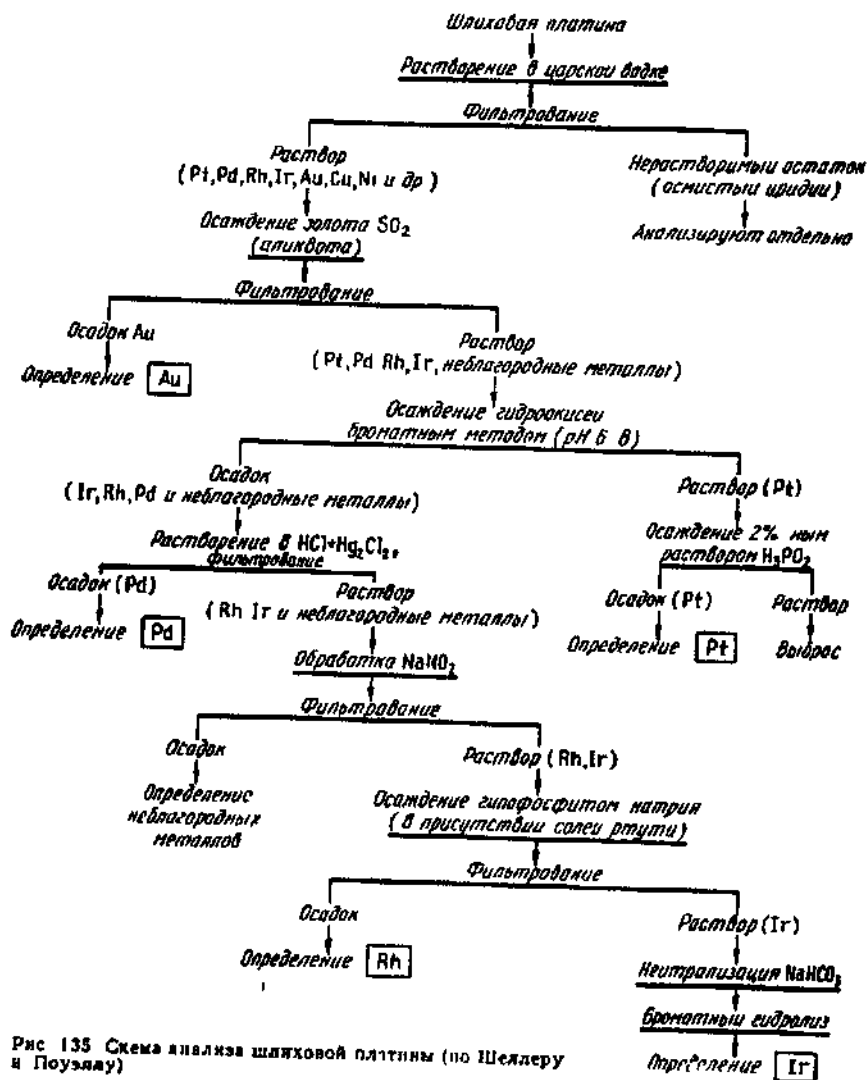


Рис. 135. Схема анализа шлиховой платины (по Шеллеру и Поуэялу)

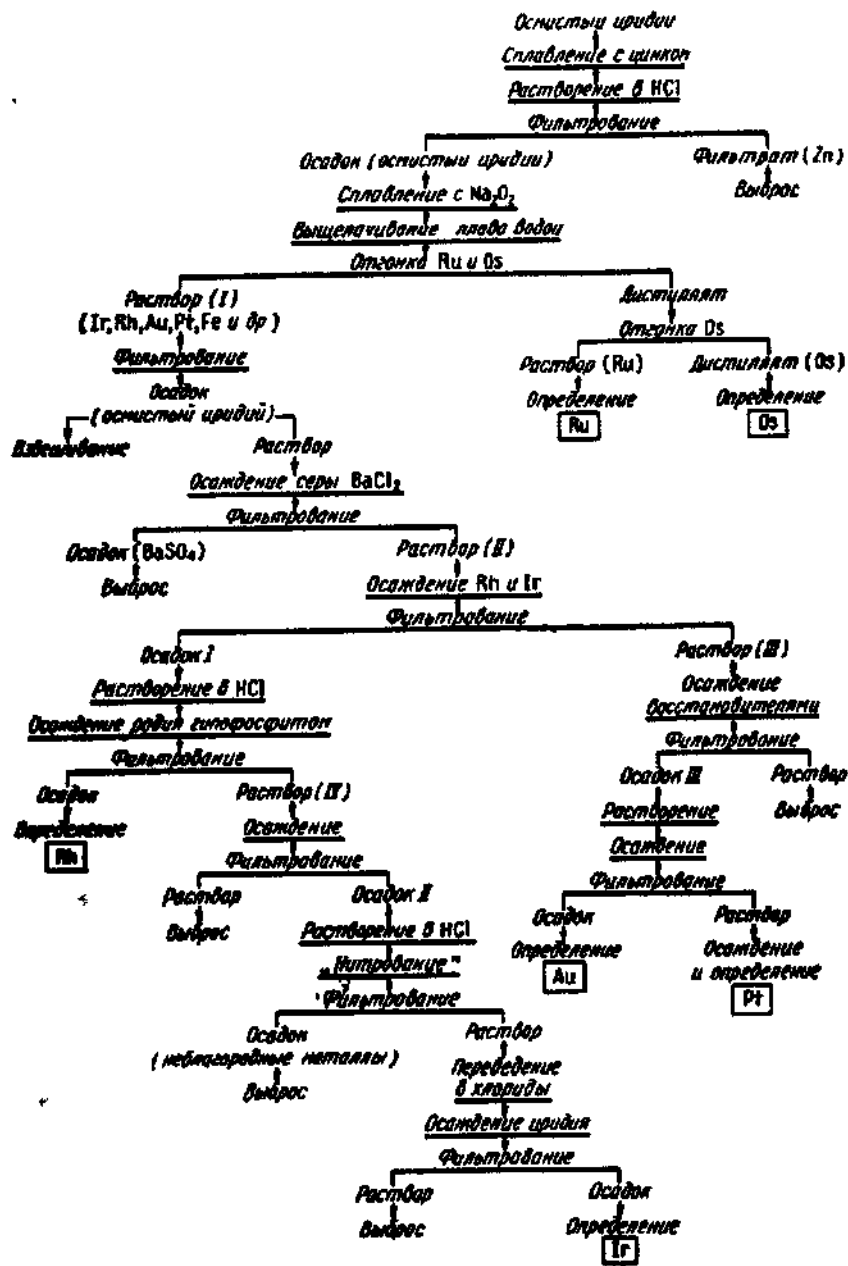


Рис. 136. Схема химического анализа осмистого иридия

Выделяемые металлы после соответствующей подготовки могут быть определены современными физико-химическими методами (спектральным, фотоколориметрическим, экстракционным, ионообменным и т. д.).

В работе [205] приводится интересная схема обработки нерастворимого осадка (тяжелого песка), остающегося после растворения в царской водке исходной пробы для определения в нем осмистого иридия. Высушенный и предварительно взвешенный осадок смешивают с пяти-шестикратным по массе количеством химически чистого серебра (не менее 10 г) и помещают в небольшой по размеру прокаленный тигель, внутреннюю поверхность которого предварительно покрывают глазурью из плавленой буры. Смесь покрывают 10 г плавленой буры и нагревают в муфеле в течение 30 мин при 1000° С. После охлаждения плава серебряный королек извлекают из тигля, очищают с поверхности разбавленной HCl и HF, сушат и взвешивают.

Разность в массе полученного королька и взятого для сплавления серебра представляет собой массу лигатурной части исходного материала. Количество «чешка» (пустой породы) также определяют по разности. При дальнейшей обработке серебряного королька в HNO₃ может быть выделен чистый осмистый иридий.

При наличии в осмистом иридии примесей других платиновых металлов (например, платины и палладия) часть их при растворении в HNO₃ может переходить в раствор, нерастворившийся остаток при этом сильно загрязняется серебром.

Одна из схем полного химического анализа осмистого иридия приведена на рис. 136 [152, с. 271].

При использовании в качестве коллекторов благородных металлов железомедноникелевых сплавов (плавка на королек), Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au и Ag могут быть подвергнуты одновременному спектральному или рентгеноспектральному анализу с целью их количественного определения.

Подробное описание ряда методик химического анализа осмистого иридия приводится в работе [58, с. 527—528].

Глава XVIII. АНАЛИЗ ЗАВОДСКИХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

1. Химические и комбинированные методы анализа

Анализ сплавов Pt—Ir, Pt—Rh и Pd—Ir

Промышленные сплавы этого типа могут быть бинарными и тройными. К бинарным сплавам относятся платиноиридиевые (от 5 до 30% Ir), платинородиевые (от 7 до 20% Rh), платинопалладиевые (10—20% Pd); палладиевоиридиевые (от 5 до 25% Ir) и палладиевородиевые (от 7 до 20% Rh); палладиево-серебряные и др.

К тройным сплавам относятся платинопалладиевородиевые с 80% Pt, 15% Pd и 5% Rh соответственно и др.

Химический анализ сплавов обычно производят в две стадии: а) подготовка (растворение) проб; б) анализ полученного раствора.

Подготовка проб. Платиноиридиевые и платинородиевые сплавы с содержанием иридия и родия до 15% растворяют в царской водке (1/3).

Сплавы этого же типа, но с содержанием иридия и родия свыше 15% в царской водке не растворяются. Для перевода их в раствор применяют дезинтеграцию сплавов в расплавленном алюминии или электролитическое растворение.

По первому способу анализируемую пробу сплавают в фарфоровом тигле с шестикратным количеством алюминия под слоем флюса, состоящего из 2 ч. NaCl и 1 ч. CaCl₂. Тигель закрывают крышкой, помещают в шамотный тигель и плавят в муфеле при 1100° С в течение 40—50 мин при периодическом перемешивании.

По окончании плавки охлажденный тигель разбивают на наковальне и металлический королек тщательно очищают щеткой, а затем промывают водой. Очищенный королек помещают в стакан емкостью 750—1000 мл, заливают 200 мл горячей HCl (1 : 10) и растворяют при нагревании. При этом алюминий переходит в раствор, а в осадке остается мелкодробленый осадок сплава. Хорошо отстоявшийся осадок промывают декантацией, а затем переносят на фильтр. Осадок на фильтре вновь промывают горячей водой, подкисленной HCl, и затем только горячей водой до полного удаления алюминия.

Промытый осадок смывают с фильтра небольшим количеством воды в стакан или колбу емкостью 250 мл и заливают 80—100 мл царской водки (1 : 3). Фильтр с оставшимся осадком обрабатывают также царской водкой в отдельном стакане, после чего оба раствора фильтруют, фильтраты объединяют и анализируют. Этот метод переведения сплава в раствор используют также и при анализе трудно-растворимых отходов производства.

По другому способу для переведения в раствор труднорастворимых платиновых сплавов с суммарным содержанием родия и иридия до 45% используют один из металлов растворителей — палладий, платину или никель. Сущность метода переведения в раствор этих сплавов заключается в получении однофазного соединения металлов платиновой группы с металлом-растворителем и последующим растворением сплава в царской водке. Сплавление с платиной или палладием ведут в индукционной печи при 2000° С под защитой аргона с последующей закалкой в воде. Присадку платины проводят в соотношении 1 : 2, палладия 1 : 0,5.

При сплавлении с палладием скорость растворения сплава повышается в два-три раза. При использовании в качестве растворителя никеля (в соотношении 1 : 6) плавку проводят на высокочастотной установке с двойным переплавом и с последующей закалкой в воде. Продолжительность плавки 1—2 мин, температура 1800° С.

Данный метод может быть также использован для переведения в раствор богатых некондиционных отходов производства, в которых наряду с высоким содержанием родия и иридия частично находится кремневая кислота.

Полученный королек тщательно очищают от шлака и промывают горячей водой. Затем помещают в колбу емкостью 250 мл, заливают царской водкой (1 : 3) и растворяют при нагревании. В растворе определяют иридий и родий.

Сущность метода электролитического растворения состоит в растворении сплава под действием переменного тока в солянокислом электролите. В качестве электродов используют анализируемый сплав. В литературе отсутствует единое мнение о механизме растворения металлов при электролизе с переменным током.

В работе [262] указывается, что растворение металлов под действием переменного тока возможно лишь тогда, когда в электролите образуются устойчивые комплексные ионы, не диссоциирующие при пропускании тока.

По данным работы [262], при электролизе с переменным током, кроме растворения и комплексообразования, происходит выделение металла из раствора, газов, а также другие процессы.

Последние исследования показали, что при растворении сплавов платины с иридием в родием в HCl с помощью переменного тока явления пассивирования анодов, присущего платиновым металлам, не наблюдается. Это объясняется, очевидно, депассивирующим действием ионов хлора, которые, по мнению исследователя [264], препятствуют образованию оксидной пленки на электродах.

При электролитическом переведении платиноиридиевых и платинородиевых сплавов в раствор компоненты сплава переходят в раствор в заданных соотношениях, что объясняется незначительной разницей в величине потенциалов указанных металлов. Нормальные потенциалы платины, иридия и родия очень близки ($E_{Pt} = +1,0$ В, $E_{Ir} = 1,2$ В, $E_{Rh} = +1,1$ В).

Скорость растворения сплавов зависит от плотности тока, активной поверхности электродов, концентрации электролитов, расстояния между электродами и ряда других факторов.

Проба сплава поступает на анализ в виде двух пластинок со следующими размерами: длина 90—100, ширина 30—40 и толщина 0,5—0,3 мм*.

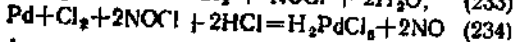
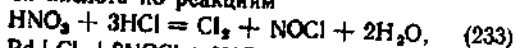
Для удаления загрязнений с поверхности пластинок их предварительно протирают спиртом и кипятят в HCl. Затем промывают дистиллированной водой, обезживают с помощью фильтровальной бумаги и взвешивают.

Растворение сплава осуществляют следующим образом [140, с. 176—180]. В стеклянный стакан емкостью 250 мл наливают 200 мл электролита (20%-ный раствор HCl). Обе пластины из анализируемого сплава закрепляют в зажимы и погружают в электролит (рис 137). Растворение производят переменным током при силе тока не менее 50 А и плотности тока 1,0 А/см². Напряжение на зажимах уменьшается, поэтому к нему периодически добавляют свежие порции электролита (горячий 20%-ный раствор HCl) до первоначального объема. Продолжительность растворения пробы составляет 1—1,5 ч. В течение этого времени в раствор переходит около 2 г сплава, что вполне достаточно для определения иридия весовым методом.

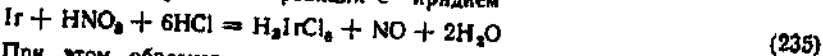
Затем ток выключают, отвинчивают пластины, хорошо обмывают их дистиллированной водой, обезживают фильтровальной бумагой и взвешивают. Разность в массе пластинок до и после электролиза дает представление о количестве растворившегося сплава.

Полученные после электролиза растворы выпаривают до объема 10,0—15 мм, охлаждают и фильтруют. Нерастворимый остаток подсушивают, прокалывают, восстанавливают в токе водорода, взвешивают и его массу вычитают из массы навески.

Растворение сплава Pd—Ir. Палладиевоиридиевые сплавы растворяют в царской водке (1 : 3). При растворении образуется палладохлористоводородная кислота по реакции



Аналогично протекает реакция с иридием

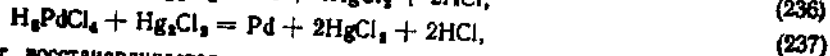
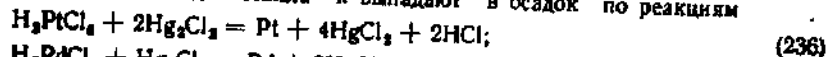


При этом образуется иридиохлористоводородная кислота (H_2IrCl_6) и иридеохлористоводородная кислота (H_2PdCl_4) в различном соотношении в зависимости от температуры раствора [261].

Гравиметрические методы

Анализ сплавов Pt—Pd и Pt—Ir. Определение иридия в сплавах с платиной и палладием определяют весовым и фотоколориметрическим методами. При определении иридия весовым методом платину и палладий отделяют каломелью

При действии каломели на подогретый до температуры 90—95° С раствор от разложения сплава и тщательном его перемешивании платина и палладий восстанавливаются до металла и выпадают в осадок по реакциям



а Ir восстанавливается до трехвалентного состояния и остается в растворе.

* Размеры пластинок могут быть и другими, но плотность тока всегда должна быть равной 1,0 А/см².

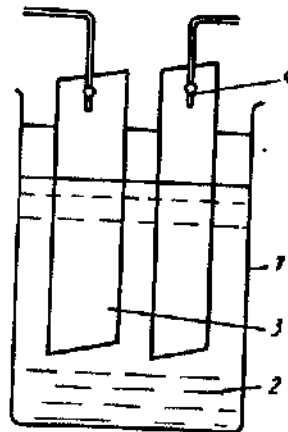


Рис 137. Установка для электролитического растворения сплавов

1 — стеклянный стакан; 2 — раствор электролита; 3 — электроды; 4 — зажимы

Далее иридий осаждают в виде гидроксида $\text{Ir}(\text{OH})_3$ углекислым натрием в присутствии окислителя. Часть углекислого натрия при этом расходуется на нейтрализацию свободной кислоты и на образование основной соли ртути переменного состава, которая служит ко-текстуром, способствующим более полному переходу иридия в осадок.

Для отделения иридия от платины фильтрат переводят в стакан емкостью 1 л, разбавляют горячей водой до 800 мл и нагревают до $90-95^\circ\text{C}$. Затем в раствор вводят каломель из расчета 7—8 г на 1 г платины и перемешивают механической мешалкой в течение 1,5—2 ч при $90-95^\circ\text{C}$ до полного осаждения платины. Объем жидкости поддерживают постоянным путем периодического добавления воды.

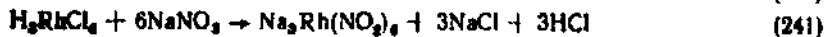
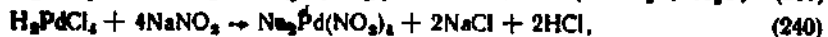
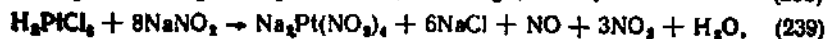
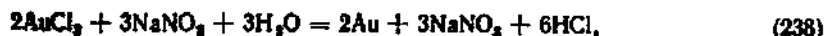
Конец реакции определяют по изменению цвета раствора (из оранжево-красноватого в зеленовато-желтый) и появлению белого осадка непрореагировавшей каломели на дне стакана и на поверхности раствора.

Осадок платины отфильтровывают, промывают горячей водой, подсушивают и прокалывают. Прокаливание необходимо вести при постоянном повышении температуры под хорошей тягой во избежание отравления парами ртути.

В фильтрате после отделения платины осаждают иридий при помощи углекислого натрия в присутствии хлорной воды. Вначале добавляют 15—20 мл хлорной воды, затем насыщенный раствор углекислого натрия до появления осадка гидроксида иридия, после чего добавляют еще 15—20 мл хлорной воды, небольшой избыток насыщенного раствора углекислого натрия и кипятят в течение 40 мин. Полноту осаждения иридия проверяют добавлением 10—15 мл хлорной воды и в случае сохранения окраски раствор снова кипятят в течение 10—15 мин.

Осадок отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой, подсушивают, прокалывают при постепенном повышении температуры, восстанавливают в струе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают иридий. После взвешивания осадок промывают горячей водой, подкисленной HCl (четыре-пять капель концентрированной HCl на 40 мл воды), снова подсушивают, прокалывают, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают. Операцию промывания осадка и последующего взвешивания повторяют до получения постоянной массы иридия.

Определение примесей золота и палладия. Золото и палладий в сплавах этого типа при содержании 0,01% и выше определяют гравиметрическим методом. Сущность метода состоит в том, что при кипячении с избытком раствора нитрата натрия растворов хлоридов платиновых металлов последние переходят в растворимые комплексные нитраты, при этом золото осаждается в виде металлического, а железо — в виде гидрата окиси. В процессе «нитрования» растворов протекают следующие реакции:



В отфильтрованном растворе палладий осаждают раствором диметилглиоксима.

Ход анализа. Взвешенные пластины сплава помещают в стаканы емкостью 500 мл, к ним добавляют 400—500 мл электролита и производят растворение электролитическим методом. Для определения примесей берут две навески по 5 г в виде aliquотных порций отфильтрованного раствора.

Испытуемый раствор выпаривают до 50 мл, затем переводят в колбу емкостью 750 мл, разбавляют водой до 300 мл, нагревают до 80°C и вводят осторожно небольшими порциями (во избежание потерь от вскипания) 100 мл 50%-ного раствора нитрита натрия.

Раствор кипятят в течение 1,5 ч до удаления запаха окислов азота, сохраняя первоначальный объем постоянным путем добавления горячей воды.

Осадок золота и гидрата окиси железа отфильтровывают (фильтрат I) и промывают горячей водой для удаления натриевых солей. Воронку с осадком переносят в колбу емкостью 50 мл, и осадок на фильтре растворяют нагретым раствором царской водки (HNO_3 , HCl , $\text{H}_2\text{O} = 1:4:10$). Фильтр тщательно промывают горячей водой.

Фильтрат выпаривают до получения влажных солей и затем дважды выпаривают с 5,0 мл воды и 5,0 мл HCl до сиропообразного состояния. Полученные хлориды растворяют в 100 мл горячей воды, после чего к ним добавляют небольшие порции 50 мл 50%-ного раствора нитрита натрия. После кипячения в течение 1 ч осадок золота и гидрата окиси железа вновь отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой от натриевых солей и сохраняют. Фильтрат II присоединяют к фильтрату I, полученному от первой порции «нитрования».

Определение палладия. Для осаждения палладия к объединенному фильтрату приливают 60 мл насыщенного водного раствора диметилглиоксима. По окончании коагуляции осадка его отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой, подсушивают и прокалывают при постепенном повышении температуры, затем сушат, прокалывают и восстанавливают в токе водорода.

Для отделения палладия от возможной примеси платины осадок переносят в стакан емкостью 25 мл и снова растворяют в 15 мл разбавленной царской водки. Раствор переводят в хлориды по обычной схеме. Хлориды растворяют в 5—6 мл горячей воды и раствор фильтруют в колбу емкостью 250 мл. К фильтрату осторожно добавляют 50 мл 50%-ного раствора нитрита натрия и кипятят в течение 1 ч.

К охлажденному раствору добавляют 20—30 мл горячего водного раствора диметилглиоксима. Спустя 1 ч осадок глиоксимины палладия фильтруют и промывают горячей водой для удаления натриевых солей. Дальнейшую обработку осадка производят по ранее указанной схеме.

Допустимое расхождение между результатами определения палладия для параллельных навесок составляет 0,01%.

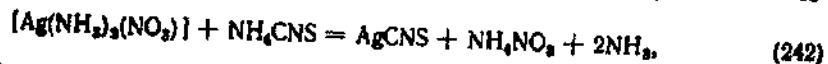
Определение золота. Осадок, содержащий золото, промывают на фильтре четыре-пять раз горячей разбавленной H_2SO_4 (1:4) и несколько раз горячей водой. При этом железо переходит в раствор. Осадок золота подсушивают, прокалывают при $600-700^\circ\text{C}$ и взвешивают.

Расхождения результатов определения золота для параллельных навесок не должны превышать 0,01%.

Анализ сплавов на палладиевой основе. Определение серебра. Серебро в присутствии палладия определяют титриметрическим методом, переводя его в бесцветный аммиачный комплекс, не разрушающийся при последующем действии роданистого аммония.

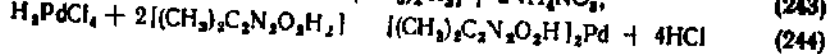
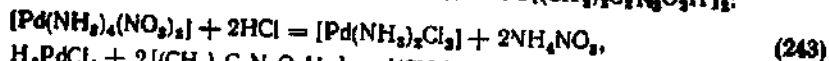
При взаимодействии азотнокислого палладия с аммиаком вначале выделяется красный осадок диаминдинитрата палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, который растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного комплекса нитрата тетрамина палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$. Азотнокислое серебро при действии аммиака переходит в раствор в форме $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)$.

При титровании аммиачных растворов серебра роданистым аммонием аммиачносеребряная соль разрушается с образованием осадка роданистого серебра:



в то время как комплексное соединение палладия при титровании серебра не разрушается.

После отделения роданистого серебра палладий в растворе определяют в форме палладоаммиака с последующим количественным осаждением остатка его в растворе в виде глиоксимины палладия $[\text{Pd}[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}]_2]$:



Ход анализа. Навеску сплава массой 1 г помещают в колбу емкостью 250 мл и растворяют в 50 мл HNO_3 (1 : 1), не содержащей хлора. По окончании растворения сплава раствор выпаривают до 20—25 мл и добавляют 20 мл воды. Затем вводят раствор аммиака до образования бесцветного комплекса серебра и палладия (раствор должен иметь слабый запах аммиака).

Для определения серебра аммиачный раствор титруют 0,1 н. раствором роданистого аммония с внешним индикатором. В качестве индикатора применяют раствор соли трехвалентного железа.

Содержание серебра в сплаве X , %, рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{TV}{A} 100, \quad (245)$$

где V — объем раствора роданистого аммония, израсходованного на титрование, мл,

T — титр раствора роданистого аммония по серебру, г/мл,

A — навеска анализируемого сплава, г.

Определение палладия. Осадок роданистого серебра отфильтровывают и хорошо промывают холодной водой. В фильтрат вводят 5 мл концентрированной HCl до слабокислой реакции и тщательно перемешивают до выпадения осадка палладозаминна. Осадок фильтруют через 1 ч, хорошо промывают 12%-ным раствором NH_4Cl . Из фильтрата после отделения палладозаминна остатки палладия осаждают 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксимна.

Полученный осадок глиоксимина палладия фильтруют и промывают горячей водой. Осадки палладозаминна и глиоксимина палладия объединяют, подсушивают и прокачивают при постепенном повышении температуры. Полученную губку восстанавливают в токе водорода, охлаждают в струе углекислого газа и взвешивают.

Анализ сплава с 85% Pd, 13% Ag, 2% Ni Сплав переводят в раствор электролитическим методом. Электролитом служит 20%-ная HNO_3 . Сила тока равна 20—25 А, напряжение на ванне 12—15 В, плотность тока 0,65 А/см², продолжительность растворения 2 ч. За указанный период растворится до 2 г сплава. Серебро в сплаве определяют титриметрическим методом в виде AgCNS , а палладий — гравитационным методом.

Метод определения никеля изложен в работе [51].

Анализ сплавов на серебряной основе. Серебро в сплавах определяют гравитационным методом, медь — нодометрическим способом или колориметрически, никель — по известной реакции Л. А. Чугасва или титриметрическим методом (титрованием трилоном Б).

Анализ сплава с 72% Au, 23,5% Ag, 4,5% Pt Определение серебра в этом сплаве основано на образовании нерастворимого хромистого серебра при действии HCl . Осадок AgCl легко коагулирует.

Определение золота в присутствии платины производится осаждением его в виде металлического при помощи нитрита натрия. Платина при этом образует растворимое нитритное соединение.

Определение серебра. Навеску сплава массой 1 г помещают в колбу емкостью 250 мл и заливают 50—60 мл царской водки (1 : 5). Растворение проводят при нагревании в течение 4—5 ч. По истечении этого времени раствор сливают в отдельную колбу, оставшийся нерастворимый осадок вновь заливают царской водкой (1 : 5). После полного растворения сплава раствор выпаривают до объема 15—20 мл, приливают 200—250 мл горячей воды и кипятят до просветления. Затем раствор охлаждают и фильтруют.

Осадок на фильтре обрабатывают раствором аммиака и пересаживают серебро. Осадок AgCl фильтруют через тарированный тигель Шотта. Тигель с осадком сушат при 120°С до постоянной массы и взвешивают. Хлористое серебро пересчитывают на металлическое с учетом коэффициента 0,7526.

Определение золота. В фильтрате после определения серебра золото осаждают 50%-ным раствором нитрита натрия. Осадок фильтруют, про-

мывают горячей водой, затем H_2SO_4 (1 : 5) для удаления железа и вновь горячей водой. Осадок сушат, прокачивают и взвешивают металлическое золото.

Титриметрический метод определения палладия в сплавах [117, 265—267]

Метод основан на связывании палладия в комплексное соединение с дивалентной натриевой солью этилендиаминатетрауксусной кислотой (трилон Б) при pH = 5 на холоду. Избыток не вошедшего в реакцию комплексона оттитровывают уксуснокислым цинком или ацетатом свинца в присутствии кислородного оранжевого до перехода окраски от желтой в ярко-красную.

Величина навески, необходимой для анализа, зависит от содержания палладия в сплаве. При содержании палладия в сплаве 60—80% достаточно взять 0,25 г, а при содержании 15—30% 0,4—0,5 г.

Раствор трилона Б добавляют в таком количестве, чтобы обеспечить достаточный его избыток, позволяющий проводить обратное титрование с удовлетворительной точностью. Так, для сплавов, содержащих 60—80% Pd, добавляют 40 мл 0,15 н. раствора трилона Б.

Определение палладия не мешают родий, иридий и рутений. Конечную точку титрования с индикатором можно определять визуальным методом или с помощью фотоэлектрического титриметра ТФЛ 46 с автоматической фиксацией.

Содержание палладия X , %, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a - bcT}{A}, \quad (246)$$

где a — количество прилитого 0,15 н. трилона Б, мл;

b — количество 0,1 н. раствора уксуснокислого цинка, пошедшее на титрование избытка трилона Б, мл;

c — соотношение концентрации раствора трилона Б и раствора уксуснокислого цинка,

T — титр раствора уксуснокислого цинка, г палладия,

A — навеска, г.

Абсолютная ошибка определения колеблется в пределах $\pm 0,2\%$.

Комбинированные физико-химические методы анализа богатых отходов

К богатым отходам относятся продукты, которые содержат не менее 5% Ag, 1% Au и не менее 1% металлов платиновой группы.

Разнообразный состав промышленных отходов, различные абсолютные содержания и соотношения в них благородных металлов (Pt, Pd, Rh и Ir) и неблагородных элементов не позволяют использовать для анализа этих материалов единую методику.

С целью унификации методики, применимой к анализу разнообразных материалов, их разделяют на несколько групп, отличающихся растворимостью в царской водке:

I группа — отходы, растворимые нацело в царской водке (1 : 3);

II группа — отходы, которые после растворения в царской водке дают небольшой нерастворимый остаток (до 0,5 г),

III группа — отходы, оставляющие после растворения в царской водке большой нерастворимый остаток (от 0,5 г и выше).

Полученные растворы анализируют по единой схеме. Нерастворимые в царской водке остатки массой до 0,5 г подвергают спектральному анализу. В том случае, когда осадок загрязнен неблагородными металлами, его предварительно очищают плавкой на серебряный король, который растворяют в HNO_3 . Раствор выпаривают и методом термической диссоциации отделяют серебро от платиновых металлов [140, с. 176—180]. Если масса нерастворимого остатка, содержащего главным образом родий и иридий, превышает 0,3 г, его сплав-

ляют с металлом-растворителем (никелем) в магнетитовых тиглях на высокочастотной установке ЛП-67 в атмосфере аргона. Полученный сплав растворяют в царской водке. Иридий в растворе определяют потенциометрическим или биамперометрическими методами, а родий — спектрофотометрическим в присутствии никеля в качестве растворителя.

Схема анализа основного раствора, полученного при растворении проб в царской водке, заключается в отделении благородных металлов на катодите КУ-2 и отделении суммы платины, палладия, золота от суммы родия и иридия каломелью. После прокалывания, взвешивания и растворения каломельной суммы в царской водке в аликвотных частях раствора определяют сумму платины и палладия и отдельно палладий. Золото определяют гравиметрическим методом — «нитрованием». Платину определяют по разности Палладий в присутствии платины определяют объемным трилонометрическим методом.

Комплексопат платины образуется лишь при нагревании в уксусноникелем растворе в присутствии двух-трехкратного избытка комплексона III при pH = 5-5,5. В связи с этим из другой аликвотной части раствора в указанных условиях определяют сумму платины и палладия титриметрическим методом [268].

В фильтрате после осаждения каломельной суммы определяют родий и иридий. Из раствора их выделяют в виде гидроксидов. Затем эти гидроксиды растворяют в определенном количестве соляной кислоты и из аликвотных частей раствора определяют иридий фотоколориметрическим методом по фиолетовой окраске окисленного иридия хлорной кислотой [140, с. 176-180]. В другой аликвотной части раствора определяют родий в присутствии иридия фотоколориметрическим методом с применением реакции с SnCl₂ и KI [140, с. 37]. Результаты определения суммарного содержания платины, палладия, золота и палладия, родия и иридия в различных пробах по описанной выше схеме анализа приведены в табл. 88.

Таблица 88. Результаты определения благородных металлов в пробах сплавов

Σ Pt, Pd, Au	Состав пробы, %			Найдено, %			
	Pt	Pd	Au	Σ Pt, Pd, Au	Pt	Pd	Au
56,61	36,34	20,08	0,19	56,52	36,30	20,03	0,19
81,93	67,24	14,05	0,64	81,99	67,30	14,05	0,64
99,17	40,45	58,17	0,55	99,22	40,45	58,22	0,55
14,67	2,67	1,62	0,38	4,73	2,73	1,62	0,58
43,23	29,37	12,84	1,02	43,37	29,43	12,88	1,06
62,69	19,63	42,44	0,62	62,79	19,68	42,49	0,62
92,76	92,06	0,70	Her	92,88	92,10	0,74	0,04
93,48	92,36	1,00	0,12	93,52	92,40	1,00	0,12
91,01	87,52	3,35	0,14	90,89	87,40	3,35	0,14

Фотоколориметрическое определение иридия в сплавах Pt-Ir

* В основу фотоколориметрического определения иридия в сплавах с платиной положено образование окрашенных растворов, получающихся при окислении соединений этих металлов при помощи окислителей, обладающих высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В качестве окислителя при-

меняют хлорную кислоту HClO₄ с окислительно-восстановительным потенциалом $E_0 = 1,6$ В. Фиолетовая окраска раствора, содержащего иридий, подчиняется закону Бера. Пробы сплава поступают на анализ в виде двух пластинок Длннз каждой из пластинок равна 105-110 мм, ширина 19-20 мм и толщина 0,3-0,4 мм.

Растворение анализируемого и эталонного сплавов производят электролитическим методом при плотности тока 1,3 А/см². Продолжительность растворения составляет 1 ч, при этом в раствор переходит до 1,2 г сплава. Полученный раствор выпаривают до 150 мл и охлаждают. Затем фильтруют для отделения мелких частиц сплава и механических примесей в мерную колбу емкостью 250 мл. Доводят до метки, хорошо перемешивают, отбирают аликвотную часть, из которой готовят новый стандартный раствор с содержанием сплава 2 мг/мл.

Объем аликвотной части, необходимой для приготовления анализируемого и стандартного растворов, рассчитывают следующим образом. Определяют количество сплава A , г/мл

$$A = p/250, \quad (247)$$

где p — навеска сплава, г. Исходя из концентрации сплава в 1 мл раствора, рассчитывают необходимый объем раствора для приготовления 100 мл указанного сплава по формуле

$$V = \frac{0,002 \cdot 100}{A}, \quad (248)$$

где V — объем, необходимый для приготовления раствора, мл, A — количество сплава, г/мл.

Рассчитанное количество раствора переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки и хорошо перемешивают. Из растворов анализируемого сплава и стандартного раствора отбирают в стаканы емкостью 150 мл по четыре аликвотных части для сплава Pt + 10% Ir по 25 мл (что составляет по массе 0,05 г) и для сплава Pt + 25% Ir 20 мл (0,04 г).

Растворы выпаривают до объема 0,5 мл. Для окисления иридия в раствор вводят хлорную кислоту (1,26 г/см³) для сплава Pt + 10% Ir 15 мл, для сплава Pt + 25% Ir 30 мл.

Растворы выпаривают до выделения паров хлорной кислоты и выдерживают при нагревании каждую аликвотную часть для сплава Pt + 10% Ir 10 мин, для сплава Pt + 25% Ir 15 мин.

Охлажденные растворы разбавляют 20 мл воды и переносят в мерные колбы емкостью 50 мл для сплава Pt + 10% Ir и емкостью 100 мл для сплава Pt + 25% Ir. Растворы доводят до метки, перемешивают, переносят в кюветы с толщиной слоя жидкости 10 мм и фотоколориметрируют с зеленым светом-фильтром.

Содержание иридия X , %, в сплаве рассчитывают по следующей формуле.

$$X = \frac{D_{Ir} C_{Ст}}{D_{Cp}}, \quad (249)$$

где D_{Ir} — оптическая плотность испытуемого раствора (средняя из трех-четырех навесок),

D_{Cp} — оптическая плотность стандартного раствора (из четырех навесок), $C_{Ст}$ — содержание иридия в эталонном сплаве, %.

Среднюю оптическую плотность рассчитывают лишь в том случае, если расхождение между параллельными пробями D_1 и D_2 превышает 0,015. В качестве эталонного сплава берут сплав, близкий по содержанию металлов к номиналу, тщательно проанализированный химическим и фотоколориметрическими методами.

Спектрофотометрический метод определения Ir и Rh в сплавах

Метод определения иридия и родия основан на светопоглощении окраски комплексного хлорида иридия $[IrCl_6]^{4-}$ и родия $[RhCl_6]^{3-}$ в присутствии платины и палладия (родия, иридия).

Для перевода хлоридов иридия и платины в бесцветные комплексы Ir(III) и Pt(II) применяют слабый восстановитель — солянокислый гидроксилламин. При этом окраска комплексного хлорида родия не изменяется.

Спектрофотометрическому определению родия в виде $[RhCl_6]^{3-}$ мешают 0,6% Pd, 4% Ru, 20% Cu, 25% Fe и 100% Ni по отношению к содержанию родия.

Ход анализа. Для перевода сплава в раствор его разбавляют палладием. Для этого берут навеску сплава массой 1 г и 0,5 г х. ч. палладия, помещают в магнетитовый тигель (вначале 0,25 г палладия, затем навеску сплава) и покрывают оставшимся палладием. Навеску плавят в высокочастотной печи в атмосфере аргона с последующей закалкой в воде. Полученный королек тщательно очищают и промывают в горячей воде. Затем корольки прокатывают в ленту толщиной до 0,3 мм.

Для определения иридия и родия берут три навески по 0,15 г анализируемого и стандартного сплава (неоднократно проанализированного другими методами) и растворяют в 50 мл царской водки (1 : 3).

Определение иридия. Раствор анализируемого и стандартного сплавов в царской водке выпаривают до 10 мл. Затем добавляют по 3 мл свежеприготовленной царской водки (1 : 3), прогревают раствор до 60° С, охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для спектрофотометрического определения иридия применяют компенсационную жидкость, которая состоит из смеси растворов (платины, палладия и родия), соответствующей процентному содержанию иридия в анализируемом сплаве.

Расчет содержания иридия X, %, ведут по формуле

$$X = \frac{D_{\text{всп}} C_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}}} \quad (250)$$

где $D_{\text{всп}}$ — средняя оптическая плотность испытуемого раствора;

$C_{\text{ст}}$ — содержание иридия в стандартном сплаве, %;

$D_{\text{ст}}$ — средняя оптическая плотность стандартного раствора

Определение родия. Для определения родия из мерной колбы берут aliquоту — 50 мл раствора царской водки и выпаривают до сиропообразного состояния. Затем раствор переводят в хлориды двукратным выпариванием с 10 мл соляной кислоты. После повторного выпаривания растворы разбавляют 30 мл 2 н. раствором HCl. Раствор нагревают до 60—70° С и приливают по 3 мл 10%-ного солянокислого гидроксилламина для восстановления иридия и платины. Растворы охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерные колбы емкостью 100 мл, доводят до метки 2 н. раствором HCl. Растворы тщательно перемешивают и спектрофотометрируют. В компенсационный раствор и стандарт вводят все применяемые реактивы и проводят все операции в идентичных условиях. Процентное содержание родия определяют по той же формуле, что и для иридия.

2. Спектральные методы анализа [269]

Анализ платины

При определении примесей в металлах платиновой группы спектральным анализом обычно применяют корольковый метод [153, с. 208—217] и метод глобулярной дуги [270, 271]. В первом случае в качестве электродов используют корольки из анализируемого металла или сплава, во втором создают

дуговой разряд между электродами, одним из которых служит капля расплавленного металла, находящаяся в кратере нижнего угольного электрода.

Корольковый метод определения примесей в платине. Вид пробы — губка, лента, стружка или проволока

Методика обеспечивает возможность определения примесей в следующих диапазонах концентраций Pd, Rh, Ir, Ru, Fe — от 0,005 до 0,2%, Ni, Cu, Au — от 0,002 до 0,05%

При определении концентраций примесей используют метод трех эталонов

Подготовка образцов. От каждой пробы отбирают шесть навесок из расчета трех пар корольков массой по 1,5 г каждая. Взятые навески переносят в графитовые тигли (рис. 138), куда добавляют по 0,5 г спектрально чистого электролитического серебра. Далее проводят плавку в дуговой или в высокочастотной печи. Концы плавки определяют по появлению точки в центре расплавленного металла. Затвердевший королек охлаждают в воде.

Охлажденные корольки обжимают на прессе или проковывают на наковальне до толщины 3—4 мм, кипятят в слабой царской водке (1 : 4—10) и далее применяют в качестве электродов [272]

Фотографирование спектров. Электроды вставляют в зажимы, охлаждаемые проточной водой (рис. 139). Спектры фотографируют при следующих средних условиях: ширина щели 0,010—0,015 мм, освещение щели с помощью трехлинзовой системы с промежуточной диафрагмой, дуговой промежуток 2,5 мм, сила тока 6,0—6,5 А, экспозиция 30 с.

Спектры фотографируют на фотопластинку «спектральная» типа 11 чувствительностью 10—15 ед или на позитивную киноплёнку МЭ-35. Фотоплёнку наклеивают на чистую стеклянную пластинку стоярным клеем. При погружении ее в проявитель плёнка отклеивается от пластинки.

Для усреднения ошибки от неравномерности эмульсионной фотоматериала и изменения температуры внешней среды в процессе съемки рекомендуется вначале сфотографировать два-три спектра эталонов и проб, затем повторить съемку в том же порядке.

При фотографировании спектров следует обращать внимание на степень охлаждения электродов. Если электроды интенсивно разогреваются, фотографирование следует прекратить, а электроды установить так, чтобы они имели плотный контакт со стенками зажимов.

Глобулярный метод определения примесей в платине. Вид пробы — тот же, что и в случае королькового метода. Глобулярный метод обеспечивает возможность определения примесей в следующих диапазонах концентраций, % 0,0005—0,005 Ag; 0,001—0,01 Mg, 0,001—0,05 Si, 0,003—0,05 Al, Sn, Sb, 0,005—0,03 Zn; 0,005—0,05 Pb.

Одновременно с указанными примесями возможно вести определение Pd, Au, Rh, Ni, Fe.

При спектральном анализе примесей используют метод трех эталонов.

Подготовка образцов. Для анализа пробы берут не менее трех навесок по 200 мг каждая. В случае анализа платины повышенной чистоты количество навесок увеличивают до десяти.

Для удаления поверхностных загрязнений пробы кипятят в разбавленной HCl (1 : 1) в течение 2 мин. Затем их промывают в дистиллированной воде и сушат.

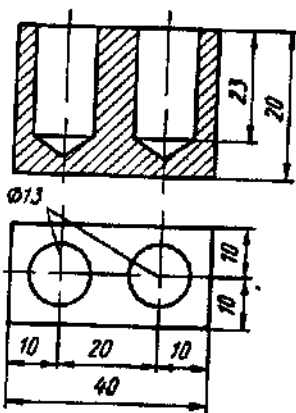


Рис. 138. Графитовый тигель

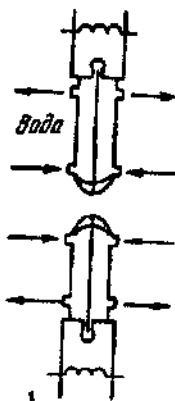


Рис. 139. Водоохлаждаемые зажимы с серебряными наконечниками

При анализе губчатой платины навески металла прессуют в стальной матрице (из стали ШХ15) с диаметром внутреннего отверстия 4 мм (рис. 140).

В качестве электродов применяют спектральные угли диаметром 6 мм. Нижний электрод — фигурный с небольшим углублением, куда помещают пробу (рис. 141). Противозлектродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус.

Фотографирование спектров. Спектры фотографируют при следующих средних условиях: ширина щели спектрографа 0,025 мм, барабан для волн устанавливается на 291 мм. Освещенные щели — трехлинзовым конденсором, высота промежуточной диафрагмы 5 мм, межэлектродный промежуток корректируют непрерывно в течение всей экспозиции по увеличенному

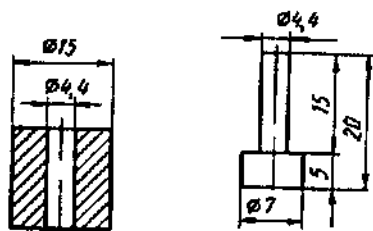


Рис. 140 Стальная матрица



Рис. 141 Расположение и форма электродов при использовании углей с углублением дуги

изображению дуги на экране промежуточной диафрагмы. Спектры фотографируют через трехступенчатый ослабитель со ступенями пропускания 10, 50 и 100%.

Коротковолновую часть спектра фотографируют на фотопластинку «спектральная» типа II, а длинноволновую — на фотопластинку «спектральная» типа I. Источником возбуждения спектров служит дуга постоянного тока 8—9 А. Пробу подключают к положительному полюсу источника тока. Анализ можно проводить и с помощью дуги переменного тока, однако абсолютная чувствительность определения примесей в этом случае будет несколько ниже, чем для дуги постоянного тока.

Продолжительность экспозиции 90—120 с. Фотопластинку с длинноволновой частью спектра проявляют в течение 3 мин, а с коротковолновой — в течение 4 мин при 18—20° С.

Точность определения примесей в платине характеризуется коэффициентом вариации v , равным 25—50% для концентраций примесей до 0,01% и 10—25% для концентраций примесей свыше 0,01%. Используемые аналитические линии приведены в работе [38, с. 378]. Внутренним стандартом служат линии платины.

Анализ палладия

Определение примесей в палладии осуществляют корольковым методом. Методика обеспечивает возможность определения примесей в различных видах проб (губка, лента, стружка, проволока) в следующих диапазонах концентраций, %: от 0,005 до 0,1% Pt, Rh; от 0,002 до 0,05% Ir, Ru, Au, Fe, Cu, Ni.

Реактивы и аппаратура, применяемые при анализе, те же, что и при определении корольковым методом.

Подготовка образцов. От каждой пробы отбирают шесть навесок (из расчета получения трех пар корольков) массой 1,5 г каждая. Взятые навески переносят в графитовые тигли, куда добавляют по 0,5 г электролитического серебра, свободного от определяемых примесей.

Пробы плавят в дуговой или высокочастотной печи и доводят по схеме, приведенной на с. 390.

Фотографирование спектров. Электроды вставляют в зажимы с серебряными наконечниками. Спектры снимают при следующих средних условиях: ширина щели 0,010—0,015 мм, освещение щели трехлинзовым конденсором с высотой промежуточной диафрагмы 5 мм, дуговой промежуток 2,5 мм, сила тока дуги переменного тока 6,0—6,5 А, экспозиция 30 с. Спектры фотографируют на фотопластинку «спектральная» типа II или на позитивную кинолентку МЭ-35.

Точность определения примесей в палладии характеризуется коэффициентом вариации v , равным 15—25% для концентраций до 0,01% и 10—25% для концентраций свыше 0,1%. Используемые аналитические линии приведены в табл. 89. Внутренним стандартом служат линии палладия.

Таблица 89 Аналитические линии, применяемые при анализе

Определяемый элемент	Длина волн, нм		Определяемый элемент	Длина волн, нм	
	линии примесей	внутренний стандарт		линии примесей	внутренний стандарт
Pt	265,94	268,63	Cu	324,75	321,90
Rh	332,31	332,10	Ni	341,48	332,10
Ru	336,11	356,66	Pb	283,31	302,18
Ir	266,48	268,63	Si	288,16	302,18
Au	287,60	268,63	Sn	286,33	302,18
Fe	259,94	268,63			

Определение примесей свинца, кремния и олова производят глобульным методом при следующих средних условиях: спектрограф средней дисперсии, генератор активизированной дуги переменного тока, ширина щели спектрографа 0,01 мм, дуговой промежуток 1,5 мм, сила тока дуги 5 А, экспозиция 50 с.

Образцы массой 100 мг помещают в миллиметровое углубление нижнего угольного электрода. Противозлектродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус (рис. 147). Определяемые концентрации указанных компонентов равны от 0,002 до 0,03%.

Анализ губчатого иридия и родия

Методики определения примесей в иридии и родии схожи. Ниже приводится методика определения примесей в иридии. При анализе проб используют аналитические линии, приведенные в работе [33, с. 379].

Вид пробы — губчатый аффинированный иридий. Количественный спектральный анализ аффинированного иридия основан на принципе испарения небольшой навески металла, предварительно смешанной с графитовым порошком в отношении 2:1, с поверхности нижнего графитового электрода.

При определении концентраций примесей применяют метод трех эталонов. Методика обеспечивает определение примесей в иридии в следующих диапазонах концентраций: Pt, Pd, Ru, Au, Fe, Cu, Ni, Pb, Si, Mg, Al, Ba — от 0,005 до 0,1%, Rh — от 0,01 до 0,1%; в родии Pd, Au, Fe, Ni, Al — от 0,005 до 0,1%, Cu — от 0,001 до 0,01%, Pt, Pb, Ir, Ru, Si — от 0,01 до 0,1%, Ba — от 0,005 до 0,02%.

Подготовка образцов. От каждой поступающей на анализ пробы, представляющей собой мелкодисперсный порошок, отбирают на аналитических весах не менее трех навесок массой по 100 мг. Навески тщательно растягивают в течение 10—15 мин с 50 мг спектрально чистого угольного порошка до получения однородной смеси. Смесь прессуют в стальной матрице

диаметром 4 мм под давлением 40—50 кг/мм². На нижний угольный электрод помещают брикет анализируемой пробы. Противозлектродом служит спектральный уголь диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус.

Анализ иридия можно проводить и без смешивания с угольным порошком. Фотографирование спектра. Спектры снимают спектрографом КС-55 при установке барабана длин волн по шкале «кварц» на 285 и 425 нм, ширине щели 0,010—0,017 мм, освещении щели трехлинзовым конденсором с высотой промежуточной диафрагмы 5 мм, межэлектродном расстоянии 2,5 мм, силе тока 7—8 А, экспозиции 60 с.

Межэлектродное расстояние непрерывно регулируют по промежуточному изображению. Длинноволновую часть спектра фотографируют на фотопластинку «спектральная» типа I, а коротковолновую — на фотопластинку «спектральная» типа II.

Аналитические пары линий, применяемые при анализе родия, приведены в работе [33, с. 380]. В качестве внутреннего стандарта служат линии родия.

Точность метода определения примесей в иридии и родии характеризуется коэффициентом вариации v , равным 10% для концентраций до 0,01% и 20% для концентраций свыше 0,01%.

Определение примесей в сплавах Pt—Ir и Pt—Rh

Сплавы Pt—Ir с 3—40% Ir и сплавы Pt—Rh с 5—20% Rh анализируют спектральным методом. Вид пробы — кусок металла массой 40—70 г с площадью 300—400 мм² для обсыривания.

Методика обеспечивает определение примесей Pd, Rh, Ir, Au и Fe в диапазонах концентраций от 0,01 до 0,2%.

Подготовка образцов. Площадку для обсыривания слегка зачищают наждачком. Для удаления поверхностных загрязнений пробу кипятят в течение 2 мин в соляной кислоте (1:1).

Фотографирование спектров. Спектры снимают при следующих средних условиях: ширина щели 0,02 мм, дуговой промежуток 1,5 мм, сила тока 5 А, экспозиция 30 с. Фотографируют не менее трех спектров проб и эталонов. Фотопластинки проявляют в течение 2 мин при 18—20° С.

Точность метода определения примесей в сплавах Pt—Ir и Pt—Rh характеризуется коэффициентом вариаций v , равным 10% для концентраций до 0,01% и 20% свыше 0,01%.

При анализе сплавов Pt—Rh и Pt—Ir пользуются аналитическими парами линий, приведенными в работе [33, с. 380]. При необходимости определения в сплавах примесей Pb, Si, Sb, Al, Ni, Zn, Cu, Sn и др. применяют глобульный метод. Анализ выполняют на спектрографе большой дисперсии типа ДФС-В. Условия анализа — те же, что и при глобульном методе определения примесей в платине.

Стандартные образцы благородных металлов и сплавов

Количественную оценку содержания определяемых элементов при спектральном анализе проводят при помощи стандартных образцов.

В спектрально-аналитической практике чаще всего применяют внутриаудиторские стандартные образцы.

Стандартные образцы благородных металлов и сплавов можно подобрать из производственных проб. Однако чаще всего их готовят специальными приемами, применяя в основном два способа приготовления: выплавкой соответствующего сплава, или синтетически, при помощи операций, позволяющих рассчитать их химический состав (смешением порошков или смешением растворов).

Выплавить однородные стандартные образцы с дозированным количеством ряда элементов, обладающих высокой летучестью, низкой растворимостью или высокой температурой плавления, весьма трудно и зачастую невозможно. В таких случаях синтетические образцы незаменимы. В лабораторной практике наиболее широко распространены металлокерамические эталоны, технология

изготовления которых основана на приемах порошковой металлургии. Достоинством таких эталонов является то, что их можно приготовить с любым сочетанием элементов и силами лаборатории, непосредственно выполняющей анализ химического состава соответствующих металлов и сплавов.

Изготовление металлокерамических стандартных образцов. Сущность метода изготовления стандартных образцов заключается в смешении мелкодисперсных металлических порошков, опрессовывании проб и проведении гомогенизирующих диффузионных отжигов.

Основная задача при изготовлении образцов заключается в получении материала, однородного по химическому составу, когда в каждом равном объеме образца содержится одно и то же количество примесного элемента. Для получения однородных смесей из частиц размером 20—30 мкм при концентрациях примесей до тысячных долей процента достаточно лишь перемешивание смесей. При более низких концентрациях необходимо применение более мелких частиц примесей, кроме того, необходима гомогенизация образцов спеканием.

Исходными материалами для изготовления стандартных образцов служат чистые, однородные, мелкодисперсные восстановленные порошки.

Эталонируемые примеси вводят в основу в виде металлических порошков или в виде растворов. Введение примесей в виде растворов обеспечивает лучшую однородность эталонов, но опасно внесением загрязнений от реактивов, воды и т. д.

Полученную смесь вначале высушивают, прокалывают в токе водорода, перетирают и затем перемешивают в механическом смесителе в течение 20 ч со скоростью вращения 60 об/мин.

Готовые смеси прессуют в брикеты и спекают в трубчатой печи в атмосфере сухого водорода. Первое спекание — ступенчатое, производится при 300 и 600° С в течение 2 ч, второе спекание — при температуре, близкой к температуре плавления, или более высокой, чем 0,5_{пл} основы. Каждый образец спекают отдельно.

Между отжигами образцы подпрессовывают с нагрузкой, возрастающей от 1 до 5 т/см². Для удобства в работе и возможности взятия навесок эталонные брикеты прокатывают до толщины 0,10—0,15 мм.

В случае изготовления стандартных образцов в виде порошков (иридий, родий) процесс изготовления ограничивают операцией перемешивания. В этом случае стандартные образцы представляют собой металлические порошки, в которых примеси в виде металлов, солей, окислов равномерно распределены на поверхности частиц и между ними.

При применении синтетических стандартных образцов могут иметь место систематические ошибки, поэтому образцы тщательно исследуют и проверяют всеми доступными средствами.

Определяются загрязнения основы методом добавок В. К. Прокофьева [143], на основании чего вносят поправки в расчетные концентрации примесей, взятые за основу химического состава.

Проверяют взаимную согласованность образцов путем построения градуировочных графиков по большому числу параллельных значений. Отклонившиеся точки корректируют смесением на прямолинейный градуировочный график.

Оценивают химическую однородность стандартных образцов по всему объему материала проведением дисперсионного анализа. Химическая однородность состава стандартных образцов является одним из основных свойств, гарантирующих метрологическую правомерность их применения.

Мерой однородности материала является отношение

$$j = \sigma_n / \sigma_c \leq 0,5, \quad (251)$$

где σ_n — среднеквадратичное отклонение, характеризующее изменчивость концентрации контролируемого элемента,

σ_c — среднеквадратичное отклонение, характеризующее сходимость (точность) метода анализа, для которого предназначен образец.

При анализе продукции по металлокерамическим образцам проверяют соответствие их производственным пробам. Для этого сопоставляют результаты анализа проб, полученные с помощью металлокерамических эталонов, с резуль-

татами анализа, установленными атомно-абсорбционным, колориметрическим или другими методами.

Оценку соответствия проб и синтетических образцов можно проводить также спектрографическим методом [273].

Приготовленные стандартные образцы снабжают паспортом, в котором указывают номера образцов и точный химический состав.

Следует учесть, что применение металлокерамических стандартных образцов предусматривается только при использовании глобульных методов, позволяющих устранять влияние микроструктуры.

3. Анализ бинарных сплавов методом т. э. д. с.

Сущность метода и условия его проведения

Сущность анализа бинарных сплавов методом т. э. д. с. заключается в том, что с изменением процентного содержания одного из компонентов в сплаве изменяется т. э. д. с. его относительно образца сравнения при определенной температуре. При этом для каждой системы сплавов существует характерная ей зависимость т. э. д. с. от соотношения между компонентами.

Анализ методом т. э. д. с. может быть применен в определенной концентрации для всех бинарных сплавов на основе благородных, цветных и черных металлов: Pt—Ir, Pt—Rh, Ir—R, Ir—Pd, Au—Ag, Cu—Ni, Cu—Zn, Ni—Cr, Nb—Zr, W—Re и т. д.

Метод определения химического состава сплавов по т. э. д. с. является высокопроизводительным, точным и несложным. При хорошей организации труда один аналитик за смену может проанализировать до 100 проб, в то время как при анализе некоторых труднорастворимых сплавов благородных металлов химическим методом (например, платиноиридиевых, платинородиевых и др.) требуется несколько рабочих смен, а спектральным методом — несколько часов на одну пробу.

Проведенными исследованиями при анализе платиноиридиевых сплавов установлено [33, с. 383], что между содержанием иридия в сплаве и величиной т. э. д. с. сплава имеется определенная зависимость, которая подтверждается также температурным коэффициентом электросопротивления¹.

При больших концентрациях одного из компонентов в сплаве точность анализа по т. э. д. с. не уступает химическому и спектральному методам, а в большинстве случаев этот метод является более точным.

Одним из основных недостатков этого метода при анализе сплавов заключается в том, что он не позволяет качественно определять примеси и примеси в сплаве. Однако в сочетании с другими методами анализа, например спектральным, его использование позволяет улучшить точность, повысить производительность труда и снизить стоимость аналитических определений.

Спектральным методом устанавливаются количественно примеси и качественно подтверждают определяемый компонент в сплаве, а методом т. э. д. с. определяют количественное содержание компонента.

На точность анализа методом т. э. д. с. влияют следующие факторы: процентное содержание компонентов в сплаве; температура горячего спая; природа сплавов; подготовка проб (пластическая деформация и термическая обработка проб перед анализом); выбор образца сравнения, его однородность и стабильность; наличие примесей в сплаве; точность измерительной аппаратуры.

Изменение т. э. д. с. в зависимости от процентного содержания компонентов в бинарных сплавах, образующих непрерывный ряд твердых растворов, показано на рис. 142. График можно разбить на три области. В области 1 на участке кривой *ab* с увеличением компонентов чувствительность анализа

методом т. э. д. с. постепенно уменьшается и характеризуется тангенсом угла наклона между касательной и кривой в данной точке и осью абсцисс.

Так, для сплавов Pt—Ir, Pt—Rh и Pt—Pd чувствительность анализа методом т. э. д. с. уменьшается с увеличением процентного содержания иридия, палладия [33, с. 385].

Область 2 на рис. 142 ничем не отличается от области 1, за исключением того, что определяется не компонент В, а компонент А. В области 2 на участке кривой анализ сплавов методом т. э. д. с. практически не может быть произведен из-за низкой точности. Однако, как показала практика, эта область в отдельных случаях может быть сужена за счет повышения температуры горячего спая.

Исследованиями установлено, что с повышением температуры горячего спая сплавов при определении т. э. д. с. увеличивается чувствительность и точность анализа (возрастает тангенс угла наклона касательной к кривой). Общий случай данной закономерности для бинарных сплавов демонстрируется кривыми, приведенными в работе [33, с. 385].

Природа сплавов и тип диаграммы состояния оказывают существенное влияние на результаты анализа методом т. э. д. с. В первую очередь это относится к сплавам, претерпевающим превращения в твердом состоянии (упорядочение, старение, аллотропические изменения и т. д.) В связи с этим необходимо добиваться, чтобы образец анализируемой пробы при испытании был в таком же состоянии, как и образец сравнения. Поэтому в процессе подготовки проб регламентируется степень пластической деформации и условия термической обработки.

При выборе образца сравнения необходимо следить, чтобы т. э. д. с. его была близка по своему значению к величине т. э. д. с. анализируемого сплава и чтобы образец давал постоянные показания и был однородным. Образцы сравнения могут быть выбраны и из других бинарных систем, если они отвечают требованиям стабильности и однородности по т. э. д. с.

При проведении анализа методом т. э. д. с. необходимо строго учитывать точность электронизмерительной аппаратуры. Для указанных целей рекомендуется пользоваться потенциометрами типа Р-306, Р-308, Р-330, с помощью которых можно измерять т. э. д. с. с точностью соответственно 0,1 и 0,01 мкВ. Для более грубого анализа можно пользоваться переносным потенциометром типа ПП с точностью до 50 мкВ.

При разработке методики анализа сплавов по т. э. д. с. рекомендуется следующий порядок работы. Готовят три сплава массой по 50—100 г, из которых один шихтуют по номинальному содержанию одного из компонентов, второе — по минимальному, а третий — по максимальному (на 0,5—1%). В процессе плавки принимают меры предосторожности по устранению улетучивания компонентов и потерь (плавку следует вести в защитных средах, не перегревать металл, тигель закрывать крышкой).

Из слитков путем ковки, прокатки и волочения готовят проволоку диаметром 0,5 мм, которую подвергают отжигу при температуре несколько выше температуры рекристаллизации. Однородность проволоки определяют по т. э. д. с. через каждый 1 м в паре с отрезком проволоки этого же сплава. При получении однородной проволоки часть проволоки используют для химического анализа данного сплава, а оставшуюся проволоку — для экспериментальной определяемого компонента величины т. э. д. с. от процентного содержания сплава сваривают с х. ч. платиной и измеряют т. э. д. с. образцов относительно х. ч. платины при различных температурах. Температуру печи измеряют разовым термоэлектрическим термометром. Слай термометра должен находиться вместе со спаем испытуемых образцов и образцом х. ч. платины. Холодные

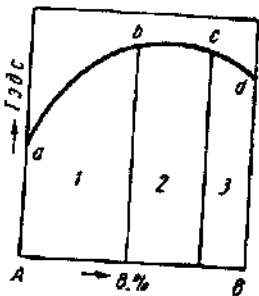


Рис. 142. Изменение т. э. д. с. в зависимости от процентного содержания компонентов в бинарных сплавах

¹ Температурный коэффициент электросопротивления (т. к. э. с.) означает изменение электросопротивления образцов на 1° С. В литературе при т. к. э. с. обычно указываются диапазоны температур (например, 0—100° С). Наиболее часто при определении т. к. э. с. используются температуры 0 и 100, 25 и 100° С. В таких случаях обозначения т. к. э. с. соответственно будут 0—100 и 25—100.

шюпки термостатируются в нулевой ванне. Т. э. д. с. измеряют потенциометром с точностью до 1 мкВ.

По полученным данным рассчитывают т. э. д. с. сплавов, имеющих отклонение относительно сплава с номинальным содержанием. Для наглядности строят график в координатах процентное содержание компонента в сплаве — т. э. д. с., а для удобства работы и повышения точности составляют таблицы.

По окончании указанных работ от проволоки, изготовленной из сплавов с номинальным значением компонентов, отбирают два образца, из которых один служит образцом сравнения при анализе производственных проб, а второй — контрольным образцом.

На каждый образец сравнения составляют паспорт, где указывают основные характеристики сплава: химический состав, т. э. д. с. в паре с х. ч. платиной при определенной температуре горячего и холодного спая, однородность по т. э. д. с., предел расхождения рабочего образца сравнения с контрольным по термоэлектродвижущей силе и температурный коэффициент электросопротивления.

Контрольный образец сравнения служит для периодической проверки рабочего образца сравнения. В качестве образца сравнения можно использовать х. ч. платину или другие сплавы, если они соответствуют ранее установленным требованиям по т. э. д. с.

В инструкции по применению метода анализа образца по т. э. д. с. следует предусматривать наименование сплава; режим термической обработки проб перед анализом (температура и время отжига); характеристику образца сравнения; условия испытания проб, величину допустимого расхождения между параллельными пробами (две пробы) в процентах одного из компонентов; содержание примесей в анализируемом сплаве, зависимость процентного содержания одного из компонентов сплава от т. э. д. с. при определенной температуре, расчет процентного содержания основного компонента.

В характеристику образца сравнения входят: материал образца; т. э. д. с. образца сравнения в паре с х. ч. платиной с определенным температурным коэффициентом электросопротивления (α_{0-100}) при определенных температурах горячего и холодного спая, значение температурного коэффициента электросопротивления образца сравнения (α_{0-100}); допустимая неоднородность по т. э. д. с. образца сравнения при определенной температуре горячего спая, условия испытания проб — температура горячего спая, при которой определяют т. э. д. с. пробы относительно образца сравнения и температура холодного спая пробы и образца сравнения при изменении т. э. д. с.

Характеристика образцов сравнения и условия испытания проб для разработанных методов изложены в работе [33, с. 387].

При разработке методики анализа по т. э. д. с. можно пользоваться литературными данными [274, 275, 276], поскольку по многим системам определена величина т. э. д. с. сплавов относительно х. ч. платины.

В работе [33, с. 388] приведены значения величины т. э. д. с. некоторых сплавов относительно х. ч. платины в зависимости от процентного содержания компонентов в сплаве.

Ниже дается краткая методика определения температурного коэффициента электросопротивления (α_{0-100}). Более подробно этот вопрос изложен в работах [279—280].

При изменении электросопротивления при 0 и 100° С образец помещают последовательно в нулевую ванну и паровой термостат на глубину 250 мм.

Измерение на потенциометре состоит из двух пар отсчетов — падения напряжения на образце и катушке, выполняемых в следующем порядке: отсчет на образце, отсчет на катушке. При обратном направлении тока — отсчет на катушке, отсчет на образце.

Измерение электросопротивления образца рекомендуется начинать с нулевой ванны, после чего следует перенести образец в паровой термостат. Выдержка образца как в нулевой, так и в паровой ваннах должна быть не менее 30 мин.

Электросопротивление образца при 0° С и температуру парового термостата рассчитывают по формуле

$$R = \frac{V_{обр}}{V_k} R_k \quad (252)$$

где $V_{обр}$ — падение напряжения на образце, мкВ;
 V_k — падение напряжения на катушке сравнения, мкВ;
 R_k — значение электросопротивления катушки при данной ее температуре, мкОм.

Электросопротивление образца при 100° С рассчитывают по формуле

$$R_{100} = R_t + \left(\frac{R_t - R_0}{t} \right) - 5,8 \cdot 10^{-6} (100 - t), \quad (253)$$

где t — температура паров термостата, °С;
 R_0 — электросопротивление образца при 0° С, Ом;
 R_t — электросопротивление образца при температуре паров термостата, Ом;
 $5,8 \cdot 10^{-6}$ — коэффициент, соответствующий среднему значению постоянной интерполяционной формулы платинового термометра сопротивления

Температурный коэффициент электросопротивления (α_{0-100}) определяют по формуле

$$a = \frac{R_{t_2} - R_{t_1}}{R_{t_1}(t_2 - t_1)}, \quad (254)$$

где R_{t_2} — сопротивление образца при высокой температуре (обычно 100° С), Ом,
 R_{t_1} — сопротивление образца при низкой температуре (обычно 0 или 25° С), Ом,
 $t_2 - t_1$ — разность температур.

Все вычисления выполняют с шестизначными цифрами.

Приготовление проб Пробы сплавов отбирают непосредственно от слитка в виде уголка. Масса пробы составляет 15—20. Для приготовления ленты образец, отрезанный из слитка, проковывают в пластинку и прокатывают на прокатном стане в ленту толщиной 0,3—0,5 мм. Из полученной ленты вырезают полоску шириной 1,5—3 и длиной 350—400 мм.

Для приготовления проволоки образец, отрезанный от слитка, проковывают в стержень сечением 5 × 5 мм, длиной 20—30 мм, вальцуют и подвергают волочению до диаметра 0,3—1,0 мм.

В процессе подготовки проб следует соблюдать высокую чистоту рабочего места, инструмента, оборудования и помещения.

В целях уменьшения поверхностного загрязнения образцы перед отжигом обрабатывают в различных реактивах. Для платины и ее сплавов, в частности, применяют 50%-ную HCl. Термическую обработку образцов проводят в соответствии с инструкцией по анализу на данный сплав.

Измерение т. э. д. с. и определение содержания компонентов в сплаве [281—283]. Отожженный образец (пробу) приваривают к образцу сравнения данного сплава, изолированного в фарфоровой трубке. Сварку производят угольным электродом с применением трансформатора мощностью 200—300 Вт и напряжением 6—12 В. Место сварки пробы и образца сравнения (горячий спай) помещают в печь электросопротивления на глубину 50—60 мм. С обратной стороны печи к месту сварки образца сравнения с пробой вводят термоэлектрический термометр для измерения температуры печи. Вторые концы образца сравнения и пробы (холодный спай) присоединяют к клеммам потенциометрической установки. Перед началом измерения т. э. д. с. необходимо проверить на установке величину паразитной т. э. д. с., которая не должна быть более 1 мкВ.

При более высоком значении паразитной т.э.д.с. (выше 1 мкВ) необходимо проверить надежность всех соединений измерительной линии, почистить контакты на клеммных колодках, переключателях и потенциометре.

После тщательной проверки установки измеряют т.э.д.с., развинуемую между пробой и образцом сравнения. То значение полученной т.э.д.с. считают процентное содержание компонентов в сплаве.

Если пробы для анализа поступили в виде проволоки, то к образцу сравнения можно приваривать одновременно несколько проволок, изолируя их фарфоровыми трубками.

Для сплавов, где инструкцией предусмотрена нулевая температура для холодного спаивания, необходимо применять сосуд Льюара, наполненный смесью льда с дистиллированной водой.

На рис. 143 показана схема установки для измерения т.э.д.с. По развинуемой т.э.д.с. между пробой и образцом сравнения определяют содержание одного из компонентов в сплаве.

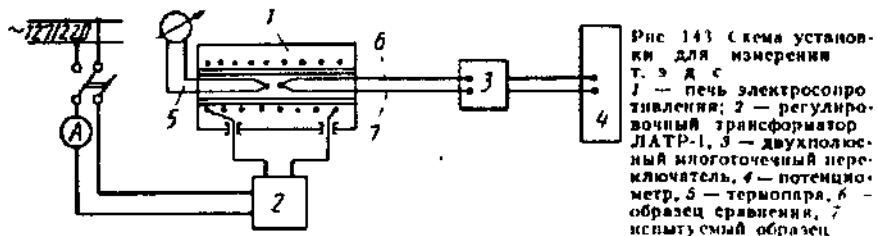


Рис. 143. Схема установки для измерения т.э.д.с.
1 — печь электросопротивления; 2 — регулируемый трансформатор ЛАТР-1; 3 — двухполюсный многоточечный переключатель; 4 — потенциометр; 5 — термопара; 6 — образец сравнения; 7 — испытуемый образец.

После получения результатов анализа примесей спектральным методом рассчитывают содержание второго основного компонента в сплаве по формуле

$$A = 100 - (a + b), \quad (255)$$

где A — содержание основного компонента, %;
 a — содержание определяемого компонента, найденное по таблице, %;
 b — сумма примесей, %.

Таблица 90. Расчетные формулы для определения второго компонента в сплавах

Сплав	Расчетная формула	Сплав	Расчетная формула
Pt + 1% Rh	$a = 1 + 0,0005b$	Pt + 18% Ir	$a = 18 + 0,0025b$
Pt + 6% Rh	$a = 6 + 0,0010b$	Pt + 10% Pd	$a = 10 + 0,0026b$
Pt + 7% Rh	$a = 7 + 0,0013b$	Pt + 15% Pd	$a = 15 + 0,0034b$
Pt + 10% Rh	$a = 10 + 0,002b$	Pt + 20% Pd	$a = 20 + 0,0043b$
Pt + 13% Rh	$a = 13 + 0,0013b$	Pt + 30% Pd	$a = 30 + 0,0068b$
Pt + 20% Rh	$a = 20 + 0,0062b$	Ag + 12% Pt	$a = 12 - (0,0019)b$
Pt + 30% Rh	$a = 30 + 0,01b$	Pt + 4,5% Ni	$a = 4,5 + 0,0006b$
Pt + 40% Rh	$a = 40 + 0,0170b$	Ag + 20% Pd	$a = 20 - 0,0018(635 + b)$
Pt + 5% Ir	$a = 5 + 0,0006b$	Pd + 10% Ir	$a = 10 + 0,0019b$
Pt + 10% Ir	$a = 10 + 0,0011b$	Pt + 40% Ir	$a = 40 + 0,01b$
Pt + 15% Ir	$a = 15 + 0,0020b$	Pt + 50% Ir	$a = 50 + 0,009b$

Примечание. В формуле, a — содержание второго компонента в сплаве в процентах, b — величина т.э.д.с. пробы относительно образца сравнения в микровольтах.

В работе [33, с. 391—399] приведен расчет содержания компонентов в сплаве путем измерения т.э.д.с. Расчет процентного содержания определяемого компонента в сплаве можно производить также по формулам, приведенным в табл. 90.

Ниже приведены примеры расчета по данным табл. 90.

Пример 1. При анализе пробы сплава Pt + 7% Rh получена величина т.э.д.с. относительно образца сравнения, равная 75 мкВ. Тогда содержание родия в сплаве составит

$$a = 7 + (0,0013b) \quad 7 + 0,0013 \cdot 75 \quad 7 + 0,0975 = 7,0975\%$$

Пример 2. При анализе сплава Ag + 12% Pt получена т.э.д.с., равная 110 мкВ. Тогда содержание платины в сплаве составит

$$a = 12 - (0,0019b) = 12 - (0,0019 \cdot 110) = 12 - 0,209 = 11,79\%$$

Пример 3. При анализе сплава Ag + 20% Pd получена т.э.д.с., равная 720 мкВ. Тогда содержание палладия в сплаве составит

$$a = 20 - 0,0018(635 + b) \quad 20 - 0,0018(635 - 720) = 20 - 0,0018(-85) = 20 + 0,153 = 20,15\%$$

Глава XIX. АНАЛИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВАХ, ИЗДЕЛИЯХ И ПРОДУКТАХ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

1. Пробирный метод анализа

Определение платины в сплавах Pt—Cu

При определении платины в бинарном сплаве Pt—Cu навеску массой 25—50 мг купелируют с присадкой в качестве коллекторов золота в десятикратном количестве, серебра в трехкратном количестве (по отношению к сумме Pt + Au) и пробирного свинца в количестве 10—20 г.

Полученный платинозолотосеребряный корольек прокатывают к короточку, после чего его разваривают в серной кислоте (для удаления серебра), а платинозолотую короточку взвешивают.

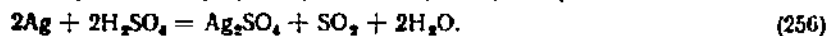
Свинцовые сплавы, содержащие платину, купелируют при высокой температуре (1000—1050°С) с целью максимального удаления свинца из получаемого королька. За температурой в муфеле особенно необходимо следить к концу процесса, когда соотношение свинца к сплаву Pt—Ag сильно понижается. Для повышения температуры рекомендуется прикрывать дверцу муфеля, продвигать капель в глубь его и подогревать пространство близ капелей кусками раскаленного древесного угля. К концу купелирования температура должна быть в пределах 1070°С.

По окончании купелирования и закрепления корольков на капелях их следует продержать в муфеле при температуре около 900°С в течение 10 мин с тем, чтобы произошло равномерное застывание сплава, содержащего металлы с различными температурами плавления, что особенно важно для полноты последующего процесса разваривания.

Охлажденные корольки сплава Ag—Au—Pt снимают с капелей плоскогубцами и дважды обжимают с поворотом на 90 град для того, чтобы выкрошить приставшие частички капели с нижней его поверхности, после чего тщательно очищают; при этом для контроля рекомендуется просматривать нижнюю поверхность королька с помощью лупы.

Подготовленные корольки расплющивают на полированной наковальне, прокатывают на валках в ленту толщиной 0,10—0,15 мм и свертывают в виде восьмерки. Для получения правильных и воспроизводимых результатов анализа необходимо, чтобы короточки были прокатаны до одинаковой толщины.

Платинозолотосеребряную корточку разваривают в концентрированной H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³ (без хлора и азотной кислоты) при температуре 240°С. При этом серебро переходит в раствор по реакции



Для разваривания корточки применяют стеклянную колбу эллипсоидной формы с длинной шейкой или другую огнестойкую посуду из кварца или стекла «пирекс». Температуру кислоты контролируют при этом с помощью термометра.

Корточку разваривают в трех свежих порциях кислоты в первой порции кислоты разваривание длится 10 мин — до прекращения химического взаимодействия кислоты и серебра, во второй порции 10 мин и в третьей порции 5 мин.

При смене каждой порции кислоты корточку промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, затем корточку переносят в фарфоровый тигель, обезвоживают, сушат и прокалывают в муфеле при 600—700°С. По охлаждению взвешивают.

Содержание платины в сплаве (в пробе) рассчитывают по формуле

$$Pt = \frac{(a - a_1) 1000}{a_2}, \quad (257)$$

где a — масса платинозолотой корточки, мг,

a_1 — масса присадки золота, мг,

a_2 — масса навески анализируемого сплава, мг.

Точность анализа этим методом высокопробных сплавов платины не превышает ± 1 пробы, результаты получаются в основном заниженными.

При проведении анализа платиновых сплавов с синтетическими контрольными чеками точность анализа можно повысить до 0,2 пробы.

Анализ платины методом купелирования можно произвести и без присадки золота 999,9-й пробы к навеске анализируемого сплава. В этом случае увеличивают добавку кварцовочного серебра к массе платинового сплава до 12—15-кратного количества. Свинцовый сплав, содержащий платину и серебро, купелируют при 950—1000°С. Платиносеребряную корточку разваривают в разбавленной H_2SO_4 ($H_2SO_4 : H_2O = 2 : 1$). Платиновая корточка при разваривании, как правило, распадается на мелкие частицы и часто до порошкообразного состояния (серого цвета).

Выделенную платину фильтруют через маленький беззольный фильтр с бумажным адсорбентом с последующей промывкой осадка из фильтра горячей водой, просушиванием, озонением и прокалыванием в муфельной печи при 850—900°С.

Определение платины в бюджетных сплавах (75% Au + 9% Pt + 8% Ag + 8% Cu). При анализе сплавов этого типа обычным методом купелирования по золоту чаще всего получают неприемлемые результаты с занижениями на 8—12 проб за счет засады платины в корточках. Кроме того, наблюдаются большие расхождения результатов между параллельными определениями.

Повышенная засада платины объясняется тем, что при разваривании золото-серебряной корточки в азотной кислоте платина остается в ней.

Для удаления остаточной платины в золотых корточках в обычный анализ вводят дополнительную операцию — золотые корточки с засадой платины снова кварцуют серебром на 750-ю пробу, затем купелируют, вторично разваривают в HNO_3 , прокалывают и взвешивают на золото. При повторном купелировании и разваривании корточек платина полностью растворяется и переходит в раствор. При таком методе результаты анализа сплава на золото получаются более точными.

Определение суммарного содержания золота и платины на деталях из меди, хромированной меди и молибдена. Анализ ведут пробирным методом. Купелирование производят при 1000°С, после чего королек выдерживают в муфеле в течение 10 мин при 800°С для лучшего отслаивания его от капли.

Определение суммарного содержания золота, платины и серебра на деталях из меди и молибдена. Анализируемые детали дважды обрабатывают смесью концентрированных кислот (19 ч. H_2SO_4 и 1 ч. HNO_3). Раствор кипятят до удаления окислов азота и серебро в нем определяют титрованием роданистым аммонием (см. с. 247). Суммарное содержание золота и платины определяют пробирным методом.

Определение платины, золота и серебра в шайфах и кречах ювелирного производства. Шайфы и кречи могут содержать платину, золото, серебро, медь и железо. Для анализа отбирают навеску массой 3,0 г и затем обрабатывают ее в колбе 30 мл царской водки при умеренном нагревании на песчаной бане. Колбу вначале прикрывают часовым стеклом, затем стекло снимают и содержимое упаривают до сиропообразной консистенции.

По остывании остаток разбавляют небольшим объемом воды, затем фильтруют через плотный бумажный фильтр и промывают горячей водой.

Осадок с фильтром помещают в ту же колбу и вновь обрабатывают 30 мл царской водки, упаривают до сиропообразной консистенции, фильтруют через плотный бумажный фильтр и три-четыре раза промывают горячей водой¹.

В осадке определяют серебро, а в растворах и промывных водах, собранных вместе, — платину и золото.

Осадок вместе с фильтром помещают в колбу, наливают 30 мл смеси, состоящей из равных объемов воды, H_2SO_4 (1,84 г/см³) и HNO_3 (1,40 г/см³), и нагревают на песчаной бане до появления белых паров SO_2 . Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой до 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждению в раствор приливают 1—2 мл железомоногидридных квасцов и определяют серебро титрованием роданистым аммонием.

Раствор, содержащий платину и золото, упаривают в колбе на песчаной бане до минимального объема и переводят в хлориды по общепринятой схеме.

Остаток разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, добавляют в раствор 600—700 мг соли сернистого закисного железа, нагревают до 80—90°С (но не до кипения во избежание выпадения платины) и спустя 15 мин фильтруют выпавшее металлическое золото. Осадок золота промывают горячей водой, собирая промывные воды в общий раствор, содержащий платину.

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, сушат, осторожно озоняют и прокалывают в муфельной печи при 650—700°С. К осадку прикварцовывают серебро 999,9-й пробы и купелируют с 1 г пробирного свинца.

Определение золота производят гравиметрическим способом

Определение благородных металлов в бедных материалах

Для бедных материалов, содержащих не более 1% благородных металлов, наиболее точные результаты дает пробирный метод.

На анализ поступают разнообразные бедные материалы платинированный асбест и силикатель (0,8—2,5% Pt); битая кинофоторентгенопленка (0,5—0,6% Ag); выломки печей и бой тиглей (0,1—2,0% благородных металлов); слюшные украшения (0,2—0,5% Ag); зеркальный бой (0,05—0,2% Ag); зола от сжигания золоченых предметов (0,1—0,2% Au и Ag) и т. д.

Указанные материалы можно разделить на три группы в зависимости от повышенного содержания кремнекислоты, окислов железа и серы.

Величина навески опробуемого материала зависит от содержания благородных металлов. Для получения коралка золота массой не менее 0,2 мг величину навески обычно берут 20—100 г.

Для более полного извлечения серебра и золота количество восстанавливаемого свинца при малых навесках исходного материала (30 г) должно приблизительно равняться навеске этого материала, а при больших навесках составлять 30—40% от массы анализируемой пробы.

¹ Если в анализируемой пробе содержится очень много железа (проба с NH_4CNS или с $K_2[Fe(CN)_6]$), которое может преждевременно осесть на золото во время обработки осадка царской водкой, то навеску необходимо предварительно обработать концентрированной HCl и лишь затем растворить в царской водке.

2. Титриметрические методы

Определение платины в сплавах в присутствии платины методом потенциометрического титрования

Ход анализа. Навеску сплава в виде мелкой стружки или тонкой ленты массой 500 г помещают в стакан или коническую колбу и заливают 15 мл смесью кислот — 1 ч HNO_3 (1,37 г/см³) и 4 ч HCl (1,19 г/см³). Стакан или колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до полного растворения анализируемой пробы и перехода благородных металлов в раствор.

К остатку приливают 50 мл дистиллированной воды и для полной коагуляции серебра раствору дают отстояться в течение 2 ч в темном месте.

Осадок хлористого серебра отфильтровывают через тарированный фильтр — несколько раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в общий раствор, и затем гравиметрическим методом определяют серебро. Раствор, содержащий платину и палладий, доводят водой до 250 мл, из которых отбирают пипеткой две три параллельные пробы по 50 мл.

Во избежание взаимодействия H_2PtCl_6 с иодистым калием в сосуд вводят в произвольном количестве (в виде твердой соли или насыщенного раствора) сернистый калий, с которым платина образует малорастворимый хлорплатинат калия.

Титрование палладия ведут иодистым калием в присутствии осадка K_2PtCl_6 . При содержании платины в сплаве, большем, чем содержание палладия, осадок K_2PtCl_6 необходимо из раствора удалить.

Титрование производят при помощи компенсационной установки с потенциометром, имеющей чувствительный гальванометр, с точностью измерений ± 1 мВ.

Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод. В качестве индикаторного электрода используют палладиевую пластинку.

Титрование ведут в 0,15—0,3 н растворе H_2SO_4 при комнатной температуре и по возможности быстро, не дожидаясь постоянного значения потенциала, особенно вблизи эквивалентной точки.

Точность определения палладия указанным способом не ниже, чем гравиметрическим методом.

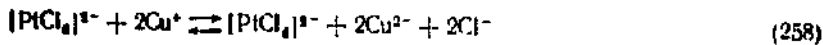
Определение платины, палладия и золота в сплавах Pt—Pd—Au—Ag—Cu. Индикаторным электродом для титрования платины служит золотая или платиновая пластинка, для титрования палладия — золотая или палладиевая пластинка; для титрования золота — золотая пластинка.

Ход анализа. Навеску анализируемого сплава массой 500 мг разлагают по описанной выше схеме.

Раствор, содержащий H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , HAuCl_4 , CuCl_2 и 2,5% HCl , разбавляют дистиллированной водой до 500 мл и затем отбирают от него 50 мл пипеткой по 2—3 параллельных порции для последующего определения необходимых компонентов.

Первую порцию раствора нагревают до 60—70°С и в ней определяют золото титрованием гидрохиноном (в 0,6 н растворе H_2SO_4) или аскорбиновой кислотой (в 0,10—0,13 н H_2SO_4), а затем, изменив кислотность этого же раствора до 0,15—0,3 н H_2SO_4 , осаждают платину сульфатом калия и определяют палладий титрованием иодистым калием.

В другой порции раствора кислотностью 0,1—0,5 н HCl или H_2SO_4 определяют при комнатной температуре суммарное содержание золота и платины титрованием хлористой медью по реакции¹



Содержание платины в анализируемой пробе рассчитывают по разности

¹ Шеницын Н. К., Гинзбург С. И., Шкофьева И. В. — ЖАХ, 1962, № 17, с. 343

Титрование всех элементов производят в атмосфере CO_2 при непрерывном перемешивании раствора (магнитная мешалка). Точность анализа платины, палладия и золота этим методом выше, чем гравиметрическим методом.

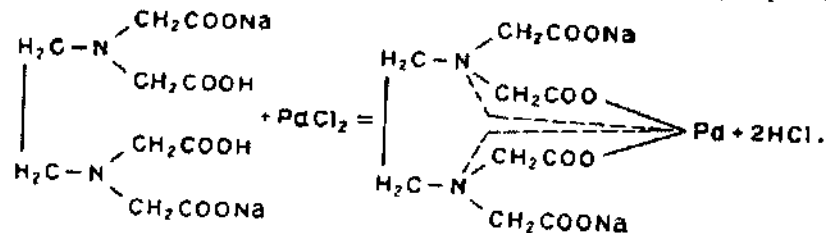
Комплексонометрический метод определения палладия в электролитах палладирования¹

Палладий вводят в электролит в виде тетрааминхлорида $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в количестве 25—35 г на 1 л (в пересчете на металлический палладий). В состав электролита входит также хлористый аммоний (17,5 г/л) и свободный аммиак (2—5 г/л). Хлориды способствуют повышению прочности сцепления и улучшению качества покрытия.

Электролиты палладирования можно анализировать на содержание металлического палладия гравиметрическим, фотоколориметрическим и комплексонометрическим методами.

Комплексонометрический метод является быстрым, достаточно точным (0,1%) и не требует сложного оборудования.

Комплексонометрическое определение палладия основано на образовании комплекса палладия с этилендиаминтетраацетатом натрия (трилон Б) по реакции



(259)

Реакция протекает практически мгновенно и в строго стехиометрических соотношениях. Молекулярная масса трилона Б, содержащего обычно две молекулы воды, равна 372,2.

Прямое титрование палладия трилоном Б невозможно из-за отсутствия подходящего индикатора, в связи с чем используют метод обратного титрования или метод добавок, при котором избыток трилона Б оттитровывают 0,05 н раствором уксуснокислого цинка. Поскольку цинк титруется легко и с резким переходом окраски индикатора, его растворы используют также и для определения поправочного коэффициента трилона Б при установке титра.

Обратное титрование раствором уксуснокислого цинка проводят при pH = 6 с желтым или оранжевым, имеющим при этом значение pH лимонно-желтый цвет. В точке эквивалентности он окрашивает раствор в ярко-малиновый цвет.

Установку титра трилона Б производят с эриохромом черным Т (0,25 г эриохрома растирают с 50 г NaCl) при pH, равном от 7 до 11. В этой среде индикатор имеет синюю окраску. Прибавление смеси аммиака и хлорида аммония создает pH около 10, и тогда переход окраски из розовой в синюю проявляется наиболее отчетливо.

Ход анализа. 5 мл исходного электролита отбирают в колбу емкостью 250 мл, добавляют 30—40 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до разрушения аммиохлоридного комплекса. Выпаривание производят досуха (не допуская озонения осадка).

После охлаждения разбавляют водой и нагревают до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

¹ Метод проверен в Харьковской инспекции пробирного надзора.

Для анализа отбирают 10 мл раствора, что соответствует 0,25 мл исходного электролита, помещают в колбу емкостью 250 мл, добавляют 20 мл трилона Б и перемешивают, добавляют кислородный оранжевый, едкое кали до малинового окрашивания, HCl до желтого окрашивания, натрий уксуснокислый 10 мл и титруют уксуснокислым индикатором до образования винно-красного цвета.

Установка титра трилона Б. 1,634 г цинка (о. ч.) растворяют в 50 мл HCl (1:1), после охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до 1 л и получают 0,05 н раствор ZnCl₂.

К 20 мл 0,5 н. раствора ZnCl₂ приливают одну-две капли метилрога и нейтрализуют едким кали до темно-желтой окраски. Добавляют 2 мл аммиачного буфера, 50 мл воды и 10 капель эриохрома черного до розовой окраски, после чего титруют трилоном Б до появления синей окраски.

Определение соотношения между трилоном Б и раствором уксуснокислого цинка (С). Соотношение между трилоном Б и раствором уксуснокислого цинка устанавливают один раз в день.

К 10 мл трилона Б добавляют 0,2 г кислородного оранжевого и далее ведут подготовку к титрованию уксуснокислым цинком по описанной выше схеме. Величина С близка 1.

Содержание палладия X, г/л, определяют по формуле

$$X = \frac{(20 - aC) \cdot 0,00266K \cdot 1000}{0,25} \quad (260)$$

где a — объем уксуснокислого цинка, пошедший на титрование, мл;
 C — соотношение между растворами трилона Б и уксуснокислого цинка;

0,00266 — теоретический титр трилона Б по палладию,

K — поправочный коэффициент на титр,

0,25 — объем электролита, взятый для анализа, мл.

В связи с тем что в изделиях, подлежащих палладированию, обычно наносят никелевый подслои (для сокращения расхода палладия и снижения пористости покрытия), в электролите возможно присутствие никеля, повышающего расход трилона на титрование.

Расход трилона на титрование никеля определяют следующим образом: 5 мл неразведенного электролита титруют трилоном Б с мурексидом (0,1 г) в присутствии 5 мл аммиачного буферного раствора до перехода окраски от желтой через розовую в фиолетовую.

3. Гравиметрические методы определения металлов платиновой группы

Определение платины в сплавах Pt—Cu

Для определения платины в платиномедных сплавах анализируемую пробу растворяют в царской водке с последующим осаждением платины хлористым аммонием, муравьиной кислотой или каломелью и взвешиванием прокаленного осадка платины на аналитических весах.

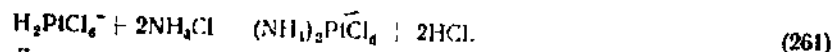
Ход анализа. Отвешенные на пробирных весах по 100—200 мг две-три параллельные пробы анализируемого сплава в виде мелкой стружки (или нарезанного на мелкие части тонкого проката) помещают в конические колбы емкостью 250 мл (желательно из стекла пирекс) и заливают 10 мл царской водки. Колбы или стаканы ставят на песчаную баню под тягой и слабо нагревают до полного растворения проб с последующим методическим переводом в хлориды.

Во избежание потерь платины растворение последней и обработку остатка соляной кислотой и водой следует вести с предосторожностью, а посуду с анализируемой пробой рекомендуется прикрывать часовым стеклом.

Выпаренный до минимального объема раствор после выщелачивания водой разбавляют дистиллированной водой до определенного объема (при осаждении

платины хлористым аммонием — до 10—15 мл и при осаждении платины муравьиной кислотой или каломелью — до 50—60 мл), после чего платину из раствора осаждают одним из указанных ниже реагентов¹.

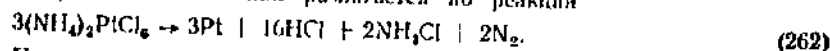
Осаждение платины хлористым аммонием. К раствору, содержащему H_2PtCl_6 , приливают на холоду при перемешивании 30 мл насыщенного раствора хлористого аммония. При этом выпадает хлороплатинат аммония желтого цвета:



Для полноты осаждения хлороплатината аммония осадку дают отстояться в течение 4 ч при комнатной температуре, после чего фильтруют через беззольный фильтр и промывают несколько раз 25%-ным раствором хлористого аммония, подкисленным HCl.

Хлороплатинат аммония обладает некоторой растворимостью в водных растворах, меньшей — в насыщенных растворах хлористого аммония (0,003%), и иногда в получаемом фильтрате может еще содержаться некоторое количество хлороплатината аммония. Поэтому в целях предупреждения потерь платины фильтрат и объединенные с ним промывные воды упаривают до небольшого объема и пересаживают с помощью NH₄Cl. Если хлороплатинат аммония содержится в фильтрате, то он выпадает в осадок, которому дают отстояться в течение 4 ч, после чего его фильтруют и доводят по описанной выше схеме до стадии прокалывания.

Хлороплатинат аммония разлагается по реакции



По окончании выделения продуктов разложения прокалывание продолжают еще в течение нескольких минут при доступе воздуха и при температуре около 900°С, затем тигель с металлической платиной охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают².

Полученная платиновая губка не должна содержать непрокаленного хлороплатината аммония и каких-либо продуктов его разложения. Цвет губки должен быть светло-серый, при ударе она должна мяться, не рассыпаясь в порошок, и при надавливании давать кусочки с металлическим блеском.

Содержание платины в сплаве X (в пробах) рассчитывают, вычитая из общей массы тигля с осадком массу пустого тигля и золы фильтра, по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{A_1} \quad (263)$$

где a — масса платины после прокалывания, г;

A_1 — масса навески анализируемого сплава, г.

Определению платины указанным реагентом из благородных металлов мешает только иридий, образующий осадок хлорoirидата аммония $(NH_4)_2IrCl_6$. Остальные металлы платиновой группы при данных условиях в осадок не выпадают.

Этот метод определения платины сравнительно прост, но малопродуктивен — продолжительность анализа составляет более 10 ч.

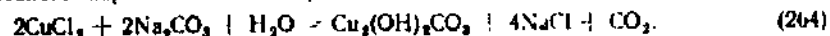
При правильном выполнении метода точность анализа достигает ± 3 пробы, чаще — с более заниженными результатами. При анализе небольших навесок проб, а также при малом содержании платины в сплавах, результаты получаются неудовлетворительными.

Осаждение платины муравьиной кислотой. К пробе раствора, содержащего H_2PtCl_6 и медь, приливают 10—15 мл насыщенного раствора углекислого

¹ При наличии в анализируемом сплаве случайных примесей серебра оно после обработки раствором соляной кислотой выпадает в осадок в виде хлористого серебра. Раствор необходимо профильтровать через двойной бумажный фильтр, а осадок хлористого серебра промыть дистиллированной водой, собирая промывные воды в анализируемую пробу.

² Осадок хлороплатината аммония можно прокалывать и не в тарированном тигле, но в этом случае его следует профильтровать через адсорбент и продлить время прокалывания осадка.

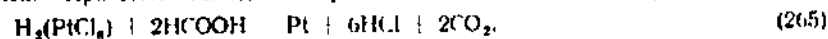
натрия, при этом выпадает нерастворимый в воде зеленовато-синий осадок основного карбоната меди по реакции



При 10—15-мин стоянии раствора с избытком реактива достигается почти полное осаждение меди.

Осадок основной углекислой меди отфильтровывают через плотный фильтр и тщательно промывают дистиллированной водой до полного удаления следов платины, собирая промывные воды в фильтрат.

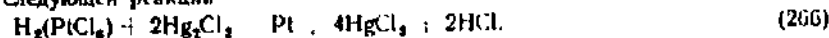
К фильтрату прибавляют 0,5 г NH_4OONa , приливают 3—5 мл HCOOH (до сильного запаха) и кипятят в течение 50—60 мин до полной коагуляции платины и осветления раствора. Кипячение следует вести в посуде, закрытой часовым стеклом, и следить за тем, чтобы объем раствора в колбе не уменьшался. При этом выпадает черный осадок платины по реакции



Отстоявшийся в течение 5—6 ч осадок платины отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают дистиллированной водой, подкисленной муравьиной кислотой (100 л), а затем — чистой водой. Фильтр с осадком платины сушат при 110°C , затем переносят в тарированный платиновый или в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, отожляют и прокалывают при $600\text{—}700^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Осадок должен иметь светло-серый цвет. После охлаждения осадка в эксикаторе его взвешивают.

При правильном выполнении метода точность анализа достигает ± 5 проб. Завышенные результаты получаются в случае неполного осаждения из раствора меди углекислым натрием, в результате чего она осаждается при взаимодействии муравьиной кислоты с платиной. Заниженные результаты анализа получаются в результате недостаточного отмыывания осадка основной углекислой меди от платины.

Осаждение платины каломелью. Раствор, содержащий $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$, нагревают на песчаной бане до $80\text{—}90^\circ\text{C}$ и добавляют в качестве восстановителя (в виде соли) каломель. Раствор продолжают нагревать в течение 1,5—2 ч, дважды добавляя в него небольшими порциями каломель при тщательном выбалтывании до полного обесцвечивания. Осаждение платины каломелью происходит по следующей реакции:



Осадок платины фильтруют через беззольный фильтр, промывают несколько раз водой, подкисленной HCl , сушат при 110°C и обрабатывают по общепринятой схеме.

Метод определения платины в сплавах осаждением ее из растворов каломелью очень прост и производителен — в течение рабочего дня можно провести анализ шести навесок сплава. Точность анализа составляет ± 2 пробы, в основном с заниженными результатами.

На точность анализа может влиять присутствие в анализируемом сплаве палладия, который под действием каломели осаждается вместе с платиной; родий, иридий и рутений каломелью не осаждаются.

Определение платины и золота в сплавах Pt—Au—Ag—Cu

Навеску анализируемого сплава массой 50 мг растворяют в царской водке и трижды обрабатывают концентрированной HCl для разрушения нитрохлоридов. Выпавшее в осадок хлористое серебро фильтруют через плотный фильтр.

Фильтрат, содержащий платину, золото и медь, «нитруют» (см. с. 375), для чего в раствор вводят осторожно несколько миллилитров насыщенного раствора нитрита натрия (NaNO_2) до прекращения выделения бурых окислов азота. Раствор нагревают до кипения и продолжают периодически в течение 1—1,5 ч вводить небольшими порциями нитрит натрия до полного прекращения выделения окислов азота. При этом выпадают в осадок золото и гидрат окиси меди, которые после отстаивания фильтруют через плотный фильтр.

Далее золото определяют одним из следующих способов: а) купелируют осадок со спиртом с последующим взвешиванием золота; б) обрабатывают осадок на фильтре горячим раствором H_2SO_4 (1—4) до полного растворения гидрата окиси меди с последующим многократным промыванием водой и прокаливанием остатка в тарированном тигле.

В нитритный раствор, содержащий платину, осторожно небольшими порциями вводят концентрированную соляную кислоту для разрушения нитрохлоридов платины и перевода платины в платинохлористоводородную кислоту.

Осаждение платины производят с помощью каломели.

Точность результатов анализа по платине составляет до —2 проб, по золоту и основному занижена до —2 проб и в некоторых случаях вследствие неполного растворения меди в H_2SO_4 завишена до +1,5 пробы.

Определение платины, палладия и серебра в сплавах Pt—Pd—Ag—Cu. Х о д а и а л и з а. Навеску сплава массой 0,25 г растворяют в царской водке и три раза упаривают с концентрированной HCl для полного разрушения нитрохлоридов.

К остатку приливают 1—2 мл концентрированной HCl и 100 мл дистиллированной воды, раствор кипятят 10—15 мин и после 2—3 ч отстаивания в темном месте фильтруют через предварительно тарированный стеклянный нутч-фильтр под вакуумом.

Осадок хлористого серебра промывают водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и затем — чистой водой. Серебро определяют из осадка гравиметрическим способом.

Все промывные воды объединяют с фильтратом, упаривают до 100 мл, затем приливают к нему 5 мл концентрированной соляной кислоты и осаждают палладий 1%-ным водным раствором β -фурфуральдоксима.

Осадок фурфуральдоксима палладия отфильтровывают через тарированный стеклянный нутч-фильтр, промывают водой, сушат при 110°C до постоянной массы и взвешивают. Коэффициент пересчета на палладий равен 0,2669.

Фильтрат, содержащий платину и медь, упаривают почти досуха, остаток для разрушения β -фурфуральдоксима 1 многократно обрабатывают царской водкой и несколько раз концентрированной HCl с целью перевода платины в форму хлорида, после чего платину осаждают каломелью. При содержании в сплаве до 50% Pd точность анализа по палладию составляет $\pm 0,2\%$ и по платине до 1%.

С увеличением содержания палладия в сплаве точность анализа снижается; при содержании палладия в сплаве 80—90% рекомендуется вначале определять платину осаждением хлористым аммонием, а затем палладий β -фурфуральдоксимом.

Определение палладия и серебра в сплавах Pd—Pt—Ag—Ni *

При взаимодействии солянокислого раствора $\text{H}_2(\text{PdCl}_4)$ с водным раствором β -фурфуральдоксима образуется желтый осадок трансдихлоридфурфуральдоксима палладия ($\text{Pd}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$), не растворимый в воде и плохо растворимый в обычных органических растворителях — бензоле, хлороформе, ацетоне, эфире, спирте и др.

Указанное соединение устойчиво также под воздействием крепких минеральных кислот, что позволяет использовать данный метод для гравиметрического определения палладия.

Х о д а и а л и з а. Пробу сплава с примерным содержанием в ней 50—100 мг палладия помещают в виде мелкой стружки или тонкой ленты в коническую колбу емкостью 250 мл (желательно из стекла пирекс) и растворяют.

Низкопробные сплавы палладия (ниже 60%) с большим содержанием серебра труднорастворимы в царской водке вследствие образования на поверхности сплава нерастворимой пленки хлористого серебра. Высокопробные же сплавы

* Платина частично образует с β -фурфуральдоксимом стойкое соединение, которое разрушается полностью лишь при неоднократной обработке его царской водкой.

* В сплаве могут присутствовать также сурьма и медь.

палладия (выше 60%) очень труднорастворимы в азотной кислоте вследствие большого количества палладия и наличия никеля.

Навески низкопробных сплавов растворяют в 7—10 мл HNO_3 (1,33—1,4 г/см³) при нагревании на песчаной бане.

Навески высокопробных сплавов растворяют в 5—7 мл царской водки ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) при нагревании на песчаной бане.

О п р е д е л е н и е с е р е б р а. К раствору, полученному при растворении низкопробного сплава в HNO_3 , приливают 5—7 мл HCl (1,19 г/см³).

Растворы, полученные при растворении пробы в HNO_3 и в царской водке, сливают вместе и упаривают до небольшого объема, дважды обрабатывают HCl (1,19 г/см³) и упаривают почти досуха.

Дальнейшее определение серебра гравиметрическим методом осуществляют по обычной схеме.

О п р е д е л е н и е п а л л а д и я. Фильтрат с промывными водами доводят до объема 100—150 мл и из него осаждают палладий 1%-ным водным раствором β -фурафуральдоксима (по схеме, изложенной на с. 407).

Для полноты осаждения берут примерно 30—35 мл 1% ного раствора фурафуральдоксима на каждые 50 мг палладия.

Осадок в виде комплексного соединения палладия сушат до постоянной массы при 110° С и взвешивают.

*Определение серебра и палладия в сплавах Pd-250 и Pd-190 * (сплавы Ag—Pd)*

Методы анализа сплавов Ag—Pd основаны 1) на отделении серебра основным этилендиамином в присутствии комплекса палладия (при этом палладий определяют по разности), 2) на осаждении серебра в виде хлорида и последующем определении его гравиметрическим или объемным методом, а палладия (из фильтрата) — осаждением диметилглиоксимом или β -фурафуральдоксимом, 3) на осаждении палладия из азотнокислого раствора диметилглиоксимом и титровании серебра, оставшегося в фильтрате, роданистым аммонием.

Определение палладия в электролитах

Для палладирования различных изделий и деталей применяют в основном фосфатные и нитритные электролиты. Метод определения палладия в электролитах этого вида заключается в обработке анализируемой пробы соляной кислотой и осаждении палладия из солянокислого раствора β -фурафуральдоксимом. По массе полученного осадка $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N})_2] \cdot \text{Cl}_2$ рассчитывают содержание палладия в электролите. Анализ ведется по схеме, указанной на с. 407.

Точность анализа равна $\pm 0,25\%$ против истинного содержания палладия в электролите.

Определение родия в электролитах электролитическим методом ¹

Сущность метода заключается в том, что родий из сернистых электролитов родирования осаждают электролизом на взвешенном, предварительно омедненном, сетчатом платиновом катоде при силе тока 2,8—3,0 А. Омеднение платинового катода способствует быстрому и полному удалению родия с поверхности катода. По окончании процесса электроды опускают в горячую азотную кислоту (1:1). Медь растворяется, а вместе с нею с поверхности удаляется и родий, выпадающий в осадок в металлическом виде.

Х о д а н а л и з а. Из 5 мл родиевого сернистого электролита (в зависимости от концентрации родия) переносят в стакан емкостью 250 мл, приливают 150 мл дистиллированной воды и 6 мл H_2SO_4 (1:3). Содержимое стакана нагревают до 60—70° С и стакан устанавливают на плитку с магнитной мешалкой. В стакан с раствором осторожно опускают электроды так, чтобы они не соприкасались ни с дном, ни со стенками стакана. Уровень жидкости в стакане должен быть на 1—1,5 см ниже верхнего края омедненного платинового катода.

Платиновый катод соединяют с отрицательным, а анод — с положительным полюсами источника тока. Затем включают ток при напряжении в пределах 2,8—3,0 В.

Электролиз продолжается 40—50 мин. Для проверки полноты осаждения рекомендуется обмыть часовое стекло дистиллированной водой, долить в стакан 20—25 мл дистиллированной воды и продолжить электролиз еще 10 мин. Если на свежепогруженной омедненной части катода не будет наблюдаться нового выделения черного осадка родия, электролиз можно считать оконченным.

По окончании электролиза, выключая ток, следует поднять электрододержатель, промыть электроды погружением их несколько раз в дистиллированную воду и только после этого выключить ток. Катод осторожно снимают, промывают спиртом и в течение 15—20 мин сушат при 100—110° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Расчет содержания родия X (в пробах) ведут по формуле

$$X = \frac{(P_2 - P_1) 100}{a}, \quad (267)$$

где P_2 — масса омедненного катода с осажженным родием, г,

P_1 — масса омедненного катода, г (без родия),

a — количество сернистого родиевого электролита, взятого на анализ, мл.

Полноту осаждения родия при электролизе можно проверить путем выделения его в виде гидроксида. Если раствор после соответствующей обработки реактивами не приобретет желтой окраски в результате образования гидроксида родия $[\text{Rh}(\text{OH})_3]$, то осаждение родия на платиновом катоде можно считать полным.

Определение золота, платины и серебра на деталях с различной металлической основой

Определение золота и платины на деталях из никеля и вольфрама. Анализируемые детали обрабатывают при слабом нагревании разбавленной азотной кислотой для растворения никеля. Раствор сливают декантацией, детали промывают горячей водой и снова обрабатывают дважды царской водкой для растворения золота. При этом частично разрушается и вольфрам, образуя не растворимый в воде осадок окиси вольфрама желтого цвета. Его отфильтровывают. Фильтрат трижды обрабатывают HCl , упаривают, приливают 50 мл воды и осаждают золото солянокислым гидразином. Осадок золота с фильтром озолотят, купелируют и взвешивают. Платину в фильтрате определяют осаждением каломелью.

Определение серебра и платины на деталях из бронзы и молибдена. Анализируемые детали обрабатывают при нагревании разбавленной HNO_3 до растворения бронзы. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют серебро гравиметрическим способом.

Платину в осадке определяют каломелью (см с. 406), предварительно отделив от нее молибден щелочью.

Определение платины, золота и серебра в сплавах Pt—Au—Ag—Cu эфирным методом

Метод основан на экстракции золотохлористоводородной кислоты этиловым эфиром ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), вследствие чего золото отделяется от присутствующих в анализируемой пробе других металлов — платины, серебра, меди.

После отгонки эфира из экстракта золото определяют потенциометрическим методом или осаждением из водного раствора солянокислым гидразином; платину, находящуюся в водном слое, определяют осаждением каломелью, серебро — в виде хлористого серебра.

Х о д а н а л и з а. От тонкого инвальной пластинки или мелкой стружки анализируемого сплава отвешивают на пробирных весах две-три параллельные навески массой по 200—500 мг. Пробу сыпают в конические колбы или стаканы (желательно из стекла лирекс) емкостью 100 мл и растворяют их при слабом на-

* Сплавы, применяемые в стоматологии.

¹ Метод проверен в Свердловской инспекции пробирного надзора.

гревания на песчаной бане в минимальном объеме царской водки с соблюдением условий, изложенных на с. 409

К выпаренной до минимального объема массе остатка приливают 50 мл дистиллированной воды и фильтруют осадок хлористого серебра через двойной фильтр. Осадок хлористого серебра, содержащий адсорбированные платину, золото, промывают несколько раз дистиллированной водой.

Промывные воды вместе с фильтратом, содержащим платину, золото подкисляют 5 мл концентрированной HCl, после чего золото выделяют экстрагированием этиловым эфиром. Платину из оставшегося раствора выделяют осаждением каломелью. В отфильтрованном осадке серебро определяют гравиметрическим способом. Для повышения точности анализа на платину рекомендуется проводить пересаживание хлористого серебра.

Глава XX ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ [284]

1. Основы метода, применяемые материалы и реактивы

В практике работы золотоприемных пунктов и ряда предприятий ювелирной промышленности пробу драгоценных металлов в россыпном золоте, сплавах и изделиях часто определяют с помощью пробирного камня, позволяющего при известном навыке пробирера быстро устанавливать качество металла (изделия) с точностью от 10 до 20 проб.

В условиях золотодобывающих предприятий работа приемщика в этом случае облегчается наличием геологических данных о пробах промышленного золота добываемого из различных участков рудных и россыпных месторождений.

В инспекциях пробирного надзора при контроле качества изделий, изготовленных из драгоценных металлов, этот метод позволяет устанавливать пробу сплавов с точностью до 0,5% (пять проб). Этому способствует высокая квалификация и опыт работающих пробиреров, наличие контрольных пробирных игл и эталонов, хорошее качество применяемых пробирных камней и реактивов.

Средняя производительность пробирера при анализе золотых изделий достигает 1000—1300 определений за рабочую смену.

Простота и эффективность этого метода позволяют широко использовать при его выполнении различные механизированные приспособления. Так, например, для опробования однотипных изделий применяют специальные и игричные столики, в которых каретка с закрепленным на ней пробирным камнем движется в вертикальной плоскости. Прижимаемое к пробирному камню изделие наносит на него черту. При этом производительность пробирера при анализе золотых изделий может быть доведена до 5000 опробований в смену.

Операцию опробования на пробирном камне осуществляют следующим образом. На подготовленную поверхность пробирного камня наносят испытуемым предметом (металлом, сплавом, изделием) однородную плотную полоску длиной 15—20 мм и шириной 2—3 мм. Если золото мелкое, черту натирают с помощью деревянной палочки. Если кусочки анализируемых материалов крупные черту рекомендуются натирать разными частями этих кусочков, предварительно разрезанных на несколько частей.

Рядом с этой чертой наносят такую же полоску пробирной иглы из сплава золота, серебра или платины подходящей по составу пробы и одинаковой по цвету сплава. Нанесенные полоски с помощью стеклянной палочки смачивают поперек соответствующим реактивом, в результате чего через 15—20 с на черте появляется пятно, по интенсивности окраски которого при сравнении его с окраской пятна на полоске эталонной пробирной иглы, судят о пробе сплава золота, серебра или металлов платиновой группы.

Если образовавшиеся пятна на полосках будут одинаковой интенсивности то считают, что проба сплава, изделия или самородка идентична пробе соответствующего номера пробирной иглы.

Если реактив на вязкую пробу полностью растворяет полоску испытуемого металла то считается, что анализируемый образец не содержит золота.

Пробирный камень изготовляют из специальных сортов кремниевых ступей черного цвета имеющих ровное мелкозернистое строение. Он должен быть достаточно твердым и обладать высокой химической стойкостью по отношению к минеральным кислотам и их смесям.

Пробирные иглы (ключи) готовят в виде комплектов с заранее определенным содержанием золота, серебра или металлов платиновой группы (так называемые эталоны).

Для определения пробы самородного золота комплекты игл готовят из сплавов золота с серебром, а для контроля бытовых изделий — из сплава золота с медью, серебром, никелем и палладием в пределах проб выпускаемых изделий.

Ниже приведены данные о выпускаемых в Советском Союзе комплектах стандартных пробирных игл.

Анализируемый металл или изделие	Проба пробирных игл
Самородное золото	292, 375, 500, 578, 583, 750, 833, 900, 916, 958
Золотые изделия различных сплавов	375, 500, 583, 750, 958
Серебряные изделия	750, 800, 875, 916, 960

К чистым реактивам относятся хлорное золото — для опробования изделий и сплавов с содержанием золота до 600 и пробы и кислотные реактивы для опробования образцов от 375 й до 958 й пробы.

Хлорное золото готовят растворением 12,5 г золотохлористоводородной кислоты (H₂uCl₄) в 1000 мл дистиллированной воды.

Состав и концентрацию кислотных реактивов подбирают по табл. 91.

Для определения серебра применяют следующие реактивы: раствор двухромовокислого калия для изделия и сплавов ниже 600 й пробы и растворы азотнокислого серебра различных концентраций. Раствор двухромовокислого калия приготавливают растворением 9,4 г двухромовокислого калия и 6,8 мл H₂SO₄ (1,84 г/см³) в 100 мл дистиллированной воды.

Таблица 91 Состав и концентрация реактивов для определения золота на пробирном камне

Проба золота	Количество мл		
	HNO ₃ (1,4 г/см ³)	HCl (1,1 г/см ³)	дистиллированной воды
375	59,5	—	40
500	100	—	—
750	59,3	1,1	39,6
833	68,7	1,3	30,0
900	69,2	1,3	29,5
958	78,7	2,0	19,3

Таблица 92 Концентрации азотнокислого серебра в реактиве для определения серебра

Проба серебра	Количество	
	азотнокислого серебра г	дистиллированной воды мл
750	0,45	100
800	0,50	100
875	0,70	100
916	0,75	100
960	0,80	100

В табл. 92 приведены состав и концентрация реактива для определения серебра.

Для анализа высокопробной платины рекомендуется применять раствор водистого калия, получаемый растворением 10 г соли этого реагента в 10 мл смеси соляной и азотной кислот (7,5 мл HCl плотностью 1,19 г/см³ и 2,5 мл HNO₃ плотностью 1,4 г/см³) при подогреве, кислотный реактив применяемый для опробования золота 958 й пробы при анализе изделий чистотой не выше 950 й пробы и раствор двухромовокислого калия для низкопробных сплавов и изделий (100—200 проб).

Приготовленные реактивы рекомендуется хранить в чистых склянках с пробками и периодически проверять их с помощью пробирных игл. Проводится это следующим образом. Если пробирный реактив, нанесенный на полоску натира золота от пробирной иглы, остается в течение 15—20 с темноватое пятнышко, еле заметное глазом, а прикоснувшись к полоске натира золота от испытуемого образца — более темные пятна, то это значит, что реактив данной концентрации пригоден для определения золота.

2. Анализ самородного золота и изделий

Самородное золото высипают на лист белой бумаги и тщательно просматривают под лупой. При этом отбирают крупные частички золота (самородки) и отдельные инородные металлические включения. Если оставшееся золото состоит из различных по размеру частичек, его рассевают для получения двух трех сортов однородного по крупности металла. Шлиховые включения магнитных минералов, присутствующие весьма часто в рессыном золоте, предварительно удаляют с помощью магнита.

Каждый полученный сорт металла после этого перетирают в металлической ступке (в сухом виде или с водой) для отделения пустой породы и снятия верхнего слоя позолоты (для изделий или сплавов).

Изоточенный металл пересыпают в фарфоровую чашку и кишат с азотной кислотой. В отсутствие выделяющихся пузырьков двуокиси азота нагревание прекращают и золото тщательно промывают водой. Просушенное золото затем подвергают анализу.

Такой способ предварительной обработки металла гарантирует от приемки золота с включениями тяжелых металлов и позволяет очистить золото от многих посторонних примесей.

Если имеются примеси, растворимые в азотной кислоте, кипячение рекомендуется проводить два-три раза, каждый раз со свежей порцией азотной кислоты. Остаток золота тщательно очищают от оставшихся примесей пустой породы и посторонних включений. В дальнейшем золото подвергают отдувке и опробуют на пробирном камне.

Золотые изделия обычно принимают с соблюдением следующих условий. Полая (дуплая) изделия после выщивания растмывают на кусочки и находящийся внутри них слой медного или иного припоя тщательно удаляют. Эмаль или камни, инкрустирующие золотые изделия, также предварительно удаляют; при приемке массивных изделий из золота на них делают глубокие надрезы пальчиком с последующей обработкой раствором азотной кислоты.

В случае обильного выделения окислов азота опробуемое изделие следует разрезать на несколько частей и вторично обработать азотной кислотой. Таким же образом поступают и с самородками золота, если они не имеют уникального чистения.

3. Анализ с помощью хлорного золота

Раствор хлорного золота (AuCl_3) принадлежит к числу наиболее чувствительных реактивов при анализе золотых сплавов до 583-й пробы. Это легко растворимое соединение. Под действием его на полоски тех или иных сплавов оно образует с серебром и медью хлористые соединения, восстанавливаясь при этом до металлического порошка черного бурого цвета. Медь в этом случае растворяется, а золото вместе с серебром образует на полоске натира более или менее интенсивный осадок в зависимости от чистоты испытуемого сплава. Бедные сплавы дают при этом более темные осадки.

Если проба золота неизвестна, поступают следующим образом. На подготовленный пробирный камень наносят испытуемым сплавом полоску и смачивают ее раствором хлорного золота при помощи стеклянной палочки. Быстрое образование черного осадка на полоске, оставленной сплавом, показывает, что он содержит незначительное количество золота (50—100 пробы). На полосках из сплава 200—375-й пробы быстро образуются пятна темного грязновато-зеленого оттенка.

Быстрое образование густого темно-каштанового осадка означает, что проба сплава ниже 500-й и тем ниже, чем темнее осадок. Это объясняется тем, что беднее по золоту сплавы, содержащие значительное количество серебра, при разложении хлорного золота образуют густой объемистый осадок хлористого серебра, который, смешиваясь с выделившимся металлическим золотом, образует более темный оттенок, чем в случае высокопробных сплавов.

Вследствие этого опробование низкопробных и высокопробных золотосеребряных сплавов с помощью хлорного золота сопряжено с определенными затруднениями и требует большого опыта приемщика.

Если хлорное золото оставляет на полоске анализируемого сплава светлорусноватое пятно, то проба сплава близка к 583-й. В этом случае для уточнения пробы на пробирный камень еще раз наносят полоску сплава и рядом с ней полоски от пробирных игл 578-й и 583-й пробы. Те и другие смачивают раствором хлорного золота. При сравнении полученных оттенков на полосках от сплава и пробирных игл можно с достаточной точностью определить пробу золота. При более высокопробных сплавах может случиться, что хлорное золото не окажет действия на полоску такого сплава. Тогда на поверхность пробирного камня наносят вторую полоску более высоких проб, подходящих по цвету.

Натиры проверяют соответствующими реактивами до получения сопоставимого оттенка.

В табл. 93 приведены оттенки различных металлов и сплавов, полученных под действием растворов хлорного золота на полоски этих металлов на пробирном камне.

Шлиховое золото, поступающее на анализ, весьма часто представляет собой смесь золота различных проб. Если золото крупное, то при отдувке и переборке его разделяют по цвету золотинок. При мелком золоте от него отбирают навеску массой 1—2 г, кладут на пробирный камень и натирают полоску с помощью деревянной палочки.

Если полоска имеет несколько разных цветов, например бледный и яркий, рекомендуется рядом с полоской анализируемого образца нанести полоски двумя контрольными пробирными иглами с подходящими цветами оттенков и сравнить их с цветом полоски золотинок. Таким образом устанавливают диапазон проб, характеризующих принимаемое золото.

В дальнейшем в пробе визуально устанавливают возможное содержание тех или иных проб золотинок и вычисляют затем среднюю пробу всего образца.

Правильность установленной пробы проверяют смачиванием растворами пробирных кислот отдельных полосок, нанесенных кусочками золота различных проб.

При содержании золота в интервале 583—666-й проб поверхность пробирного камня натирают анализируемой пробой и двумя стандартными иглами этих проб по краям. Все три полоски смачивают раствором хлорного золота и по истечении 15—20 с кислоту удаляют с поверхности камня фильтровальной бумагой. На месте действия кислоты остаются пятна различных оттенков на полоске анализируемого образца золота — малозаметного темноватого цвета, на полоске пробирной иглы 583-й пробы — хорошо заметного темноватого цвета и на полоске иглы 666-й пробы — еле заметного, тоже темноватого цвета. Поскольку игл промежуточного набора нет, среднюю пробу металла определяют из расчета среднелинейного значения двух крайних определенных этих проб, т. е.

$$\text{контролируемый металл принимают по пробе } \frac{583 + 666}{2} = 625.$$

В отсутствие набора стандартных пробирных игл пробу золота определяют следующим образом. На пробирном камне натирают одним и тем же металлом две полоски и смачивают их двумя разными, но близкими по концентрации кислотами. Одну полоску, например, смачивают кислотой, определяющей 900-ю пробу, а вторую — кислотой, пригодной для 883-й пробы, через 15—20 с кислоту одновременно снимают с полосок кусочком фильтровальной бумаги. Если на полоске, смоченной кислотой, определяющей 883-ю пробу, пятна не появляются, а на полоске более высокой пробы (900) осталось едва заметное черное пятнышко, считают, что испытуемый образец относится к 900-й пробе.

Таблица 93 Цветные оттенки металлов и сплавов, получающиеся при действии хлористого серебра

Анализируемый металл (сплав)	Цвет металла (сплава)	Цвет пятна образующегося на нем от действия раствора хлорного золота	Время образования пятна
Чистое серебро и высокопробные серебряные сплавы Алюминий	Белый	Густой темный	Моментально
		Желтый (с выделением пузырьков газа), постепенно чернеющий	—
Олово Платина Цинк	Серовато-белый То же	Пятно не образуется	Через 30—40 с
		Желтый (с выделением пузырьков газа), быстро чернеющий	Моментально
Свинец Чистое золото и его высокопробные сплавы с серебром Низкопробные (ниже 583-й пробы) сплавы золота с серебром Латунь	Синевато-серый Желтый	Грязно-желтый	Моментально
		Пятно не образуется	—
Низкопробный сплав серебра с медью Высокопробный сплав (выше 583-й пробы) золота с медью Низкопробный сплав золота с медью	Бледно-желтый Желтый	Каштановый до темного (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
		Черный (чернильный) Черный	Моментально
Низкопробный сплав серебра с медью Высокопробный сплав (выше 583-й пробы) золота с медью Низкопробный сплав золота с медью	Беловато-желтый Красный	Пятно не образуется	—
		Золотистый до каштанового (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
Медь	—	Черный (чернильный)	Моментально

В отсутствие кислот пробу золота определяют по цветным оттенкам полосок, нагретых анализируемым образцом и соответствующими эталонами пробирных игл.

Приемщик золота в этом случае должен быть достаточно опытным и хорошо разбираться в цветовых оттенках золота разных проб.

4. Определение пробы серебра

Серебряные изделия обычно изготавливают из сплавов серебра с медью, содержание которых в основном определяет цвет сплава: чем выше содержание серебра в сплаве, тем он белее, и наоборот, при пониженном содержании серебра цвет сплава желтеет (влияние меди). Отсюда определение серебра на пробирном камне можно производить и без применения реактивов, пользуясь только пробирными иглами. Одинаковый цвет илжжжк натира указывает на идентичность

определяемых проб, при жтгом отщель черты, нанесенной образцом сплава, по сравнению с чертой ближайшей по цвету пробирной иглы устанавливают, что проба сплава ниже пробы иглы, и наоборот.

Для более точного определения пробы серебряного сплава чаще всего при меняют следующие реактивы:

а) раствор двухромовокислого калия для качественного определения серебра, имеющего пробу не ниже 600 й. Раствор этого реагента оставляет на пробирном камне темно-красное пятно после двух трех капель. Яркость пятна возрастает с повышением пробы.

б) раствор азотнокислого серебра для качественного и количественного определения серебра в интервале проб 750—900 й. Под действием азотнокислого серебра на полоску натертую сплавом серебра, образуется серовато-белый налет, интенсивность которого по мере снижения пробы усиливается до серо-пепельного цвета.

Наличие серебра в низкопробных сплавах (до 600 и пробы) может быть установлено также капельной реакцией. Под действием на одно и то же место азотной и соляной кислот образуется белый творожистый осадок хлористого серебра (AgCl), растворимый в избытке аммиака.

5. Анализ серебряных изделий и сплавов с применением железосинеродистого калия ($K_2Fe(CN)_6$)

Сущность метода, разработанного Московскою инспекцией пробирного надзора, состоит в следующем: Специально подготовленный раствор железосинеродистого калия, подкисленный серной кислотой образует на натирах серебряных сплавов на пробирном камне характерные цветные осадки (светло-оранжевый для феррицианида серебра $Ag_2[Fe(CN)_6]$ и грязно-зеленоватый для феррицианида меди $Cu_2[Fe(CN)_6]$).

Для высокопробных сплавов (в пределах 945—1000 й проб) характерен осадок зеленоватого оттенка с незначительной желтизной для сплавов 200—600-й проб — коричневым.

Для анализа пользуются насыщенным раствором $K_2Fe(CN)_6$ (44 г соли на 100 мл воды). Перед употреблением отмеривают мензуркой 25 мл указанного раствора и подкисляют серной кислотой [5 мл H_2SO_4 (1:4)].

На предварительно подготовленный пробирный камень (обработанный миндальным маслом и насухо протертый фильтровальной бумагой) наносят серебряными иглами различные пробы (в пределах от 600 до 1000) однородные плотные полоски длиной 15—20 см и шириной 4—5 мм. Полоски смачивают попеременно раствором $K_2Fe(CN)_6$. Контакт раствора с полоской натира выдерживают в течение 10 с, избыток раствора удаляют фильтровальной бумагой. Затем выполняют ту же операцию и на черте в другом месте, выдерживая реактив на натирах в течение 20 с. После этого сравнивают окраску осадков с целью установления визуальной разницы между ними.

Для определения пробы изделия рекомендуется работать с ремедийными иглами, например изделия 875 и пробы контролировать иглами 860—870 й проб, изделия 960-й пробы — иглой 945 й и т. д.

Раствор $K_2Fe(CN)_6$ весьма чувствителен к изменению лигатурного состава серебряных сплавов и позволяет определять содержание серебра с точностью до пяти проб. При работе с азотнокислым серебром это изменение в лигатуре обнаружить труднее, и результаты в большинстве случаев получаются завышенными.

Реактив железосинеродистого калия дает хорошие результаты только для сплавов серебро—медь: присутствие цинка или никеля не дает характерных цветных реакций. Реактив быстро разлагается на воздухе вследствие чего срок хранения его не превышает трех-четырех дней.

6. Анализ платиновых изделий

Ювелирные платиновые изделия чаще всего изготавливаются из сплава 950 й пробы. Первоначально определение платины на пробирном камне проводили действием реактива «иодистый калий» (1,0 г KI, 7,5 мл HCl, 2,5 мл HNO_3) на по

лоски натрий в течение 1,5—2 мин при комнатной температуре. Реакция указанного состава не оказывает действия на технически чистую платину. Изменение содержания платины в сплаве в пределах 10 проб, или 1%, легко улавливается изменением изменения цвета осадка. Чем меньше платины и больше меди в лигатуре, тем сильнее темнеет осадок лоски катиг-к.

На сплав платины с 5% Pd реактив действует сравнительно слабо, примерно так же, как и сплав с медью 970-й пробы, на сплав платины с 20% Pd он действует сильнее: заметна желтизна в пятне, качественно подтверждающая присутствие палладия. Реактив не оказывает действия на сплав платины с 5% Ir и 15% Rh. Такие сплавы можно ошибочно принять за технически чистую платину.

Во избежание ошибок при определении платины анализ проводят следующим образом: пробирный камень с полосками натрий платиновых изделий и пробирных или нагревают до 70—80° C на электрической плитке или газовой горелке через асбестовую сетку. На полоски при помощи стеклянной палочки наносят несколько капель реактива «нодистый калий» так, чтобы капли не соединялись между собой.

Царская водка, входящая в состав реактива, в этих условиях растворяет платину с образованием платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6), которая с ионами калия образует хлороплатинат калия (K_2PtCl_6) желтого цвета, практически нерастворимый при больших концентрациях ионов калия. Избыток реактива испаряется и на полоске остается желтое пятно.

Чем больше меди в сплаве, тем темнее осадок на полоске, и наоборот. По интенсивности окраски пятен можно судить о пробе сплава. Присутствие в платиновом сплаве палладия придает пятну оранжевый оттенок, поскольку образующийся при этом хлоропалладат калия (K_2PdCl_4) имеет красный цвет. Чем больше в сплаве палладия, тем интенсивнее оранжевая окраска пятна.

Визуально отмечается значительная разница в окраске пятен сплавов платины с 5 и 20% Pd, на основании чего можно судить о процентном содержании платинового сплава.

При определении состава сплавов платины с иридием образуются цветные пятна с коричневым оттенком вследствие образования хлороиридата калия (K_2IrCl_6) черного цвета, изменяющего окраску хлороплатината калия.

Иридий редко встречается в платиновых ювелирных сплавах, но в качестве технического сплава его нередко используют в изделиях промышленного назначения. То же в известной степени относится и к родию. При содержании в платиновом сплаве родия на полосках образуются грязно-зеленые пятна за счет выделения тетрагидрата двуокиси родия.

Пробирный камень, предназначенный для анализа платиновых металлов реактивом «нодистый калий», должен иметь мелкозернистое строение. Камень нельзя перегревать, так как это приводит к закипанию реактива, вследствие чего появляющееся пятно будет окрашиваться неравномерно. Снимать реактив фильтровальной бумагой не рекомендуется во избежание нарушения окраски цветного пятна. Наиболее интенсивно окрашенные пятна образуются на хорошо просушенных полосках.

7. Анализ палладиевых сплавов и изделий

Рост применения палладия и его сплавов в технике и ювелирной промышленности, происходящий в последние годы, поставил многих аналитиков перед необходимостью изыскания новых методов быстрого определения этого компонента в изделиях и сплавах на пробирном камне.

В работе [140, с. 184—193] показано, что под действием реактива, состоящего из царской водки и 10%-ного раствора KI на полоску палладия, нанесенную на поверхность пробирного камня, образуется красное пятно хлоропалладата калия. Другие металлы (Pt, Ag, Au, Fe, Co, Sn, Pb) не образуют при этом красных пятен.

Анализ сплава палладия с серебром с помощью реактива «нодистый калий» осуществляют без подогрева пробирного камня. Образующийся осадок красного цвета труднорастворим в воде. Для получения такого осадка можно использовать также раствор царской водки, содержащий KCl или NH_4Cl . В последнем случае

образуется хлоропалладат аммония красно-бурого цвета, не растворимый в избытке реактива.

Точность определения палладия по этому методу оценивается в пределах 10 проб.

При анализе низкопробных сплавов палладия поступают обычным способом, полоски смачивают реактивом «нодистый калий» и сравнивают по образующимся оттенкам.

Для определения палладия в высокопробных палладиевых сплавах указанный выше реактив применяют с разбавлением 4:1. Полоски в местах соприкосновения с реактивом приобретают светло-коричневый оттенок различной интенсивности в зависимости от содержания палладия в анализируемом сплаве.

Реакция образования хлоропалладата калия на пробирном камне обладает высокой чувствительностью и позволяет достаточно быстро и без повреждений устанавливать пробу палладиевых изделий и сплавов.

В необходимых случаях при визуальных определениях благородных металлов в сплавах и ювелирных изделиях приемник может воспользоваться методом капельных реакций, позволяющим по характерным цветовым оттенкам качественно устанавливать наличие этих металлов в анализируемых образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хан Г. А. Опробование, контроль и автоматизация процессов обогащения. М., Металлургиядат, 1958. 379 с. с ил.
2. Плавкин Н. Н. Опробование и пробирный анализ. М., Металлургиядат, 1947. 267 с. с ил.
3. Мостович В. Я. Пробирное искусство. М., ОНТИ НКТП СССР, 1934. 147 с. с ил.
4. Пожарицкий К. Л. — «Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии». Т. II. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1943, с. 5—46 с ил.
5. Барышев Н. В. Методика забойного опробования руды и добытой горной массы (лекция). М., изд. Всесоюзного научно-инженерно-технического горного общества (ГорВНИТО), 1940. 84 с с ил.
6. Барышев Н. В., Белов П. С. Краткое руководство по опробованию золоторудных месторождений. Москва—Свердловск, Металлургиядат, 1943. 128 с. с ил.
7. Барышев Н. В., Громов Л. В. — «Труды Московского геолого-разведочного института им. С. Орджоникидзе». Т. I. М., ОНТИ НКТП СССР, 1936, с. 242—259 с ил.
8. Барышев Н. В., Красников В. Т. — «Труды Московского геолого-разведочного института им. С. Орджоникидзе». Т. II. М., ОНТИ НКТП СССР, 1936, с. 188—195 с ил.
9. Каалитов П. Л. — «Советская геология», 1938, т. VIII, № 10, с. 82—92 с ил.
10. Каалитов П. Л. Технологическое опробование золоторудных месторождений. Вып. 1. М., изд. ОБТИ Главзолота, 1953. 23 с.
11. Барышев Н. В., Каалитов П. Л. — «Цветные металлы», 1938, № 12, с. 3—14 с ил.
12. Барышев Н. В., Каалитов П. Л., Красников В. Т. — «Цветные металлы», 1937, № 3, с. 17—28 с ил.
13. Каалитов П. Л. — В кн.: Руководство по методам разведки и подсчету запасов золоторудных месторождений. М., изд. НИГРИзолота, 1956, с. 242—313.
14. Александров А. И. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 8. М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1948, с. 87—93.
15. Наликов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 424 с. с ил.
16. Барышев Н. В. Точность анализа проб, используемых для подсчета запасов. М.—Л., Госгеолгиздат, 1948. 44 с.
17. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ (методические указания № 9). М., изд. Всесоюзного института минерального сырья (ВИМС), 1975. 39 с.
18. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., «Наука», 1965. 270 с.
19. Боярский Э. А. Порядковые статистики. М., «Статистика», 1972. 119 с. с ил.
20. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 72 с.
21. Бездя Э. Е. Пробирное искусство. М., ОНТИ НКТП СССР, 1937. 291 с. с ил.
22. Полова Н. Н. Условия поставки золотосодержащих флюсовых руд и методы их опробования и анализа. М., изд. ОБТИ Главзолота, 1957. 71 с. с ил.
23. Локанов М. Ф. — «Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии». Т. II. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1943, с. 41—73 с ил.
24. Локанов М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках. М., Госгортехиздат, 1961. 276 с. с ил.
25. Куришакое И. В. — «Цветные металлы», 1956, № 3, с. 47—52 с ил.
26. Малкин С. З. — «Цветные металлы», 1956, № 8, с. 73—75 с ил.
27. Рудаловский С. Н. — «Механизация и автоматизация производства», 1961, № 1, с. 33—35 с ил.
28. Маренков Е. А. Справочник пробирера. М., Госфиниздат, 1953. 230 с. с ил.
29. Краснов Д. А. Теоретические основы и расчетные формулы определения веса проб. М., «Недра», 1969. 126 с. с ил.
30. Анализ благородных металлов. М., «Цветметинформация», 1965. 260 с. с ил.
31. Андронов В. П., Головин В. А. Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965. 404 с с ил.
32. Андронов В. П. Плавильно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1974. 320 с с ил.
33. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под ред. И. Ф. Барышникова М., «Металлургия», 1968. 400 с с ил.
34. Коуден Д. Статистические методы контроля качества. Пер. с англ. М., Физматгиз, 1961. 623 с с ил.
35. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с англ. М., «Мир», 1969. 247 с с ил.
36. Вайнер Я. В., Кушнарев Б. П. Оборудование гальванических цехов. М., «Машиностроение», 1971. 125 с с ил.
37. Войтович А. К. Краткое руководство по опробованию россыпей на золото и редкие металлы. М., Госгеолгиздат, 1941. 72 с. с ил.
38. Лифшиц А. И. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 50. М., изд. ОБТИ Главзолота, 1956, с. 56—59.
39. Мацуев Л. П. Расчет и эксплуатация промысловых приборов Магадан, изд. ОТИ Магаданского совнархоза, 1958. 185 с с ил.
40. Мелик-Степанов Ю. Г. К вопросу контроля обогатительных процессов при разработке россыпей. М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1953. 117 с. с ил.
41. Зягинцев О. Е. Геохимия золота. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941. 114 с. с ил.
42. Невский Б. В. Обогащение россыпей. М., Металлургиядат, 1947. 335 с. с ил.
43. Сорокин И. П., Горюнов В. И. — «Обогащение и металлургия». Магадан, изд. ВНИИ-1, 1959 (Труды ВНИИ-1. Сб. № 36), с. 1—9.
44. Зеленев В. И. Методика исследования золотосодержащих руд. М., «Недра», 1973. 228 с с ил.
45. Берлинский А. И., Зеленев В. И., Фролова А. А., Шлепакова Л. И. — «Технология обработки и вещественный состав золотосодержащих руд и песков». М., изд. ЦНИГРИ, 1969 (Труды ЦНИГРИ. Вып. 82), с. 72—88 с ил.
46. Рябчиков Д. И., Княжева Г. В. — «Известия сектора платины и других благородных металлов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, вып. 22, с. 121—128.
47. Методика поисково-разведочных работ на месторождениях золота и исследования золотых руд. М., изд. ЦНИГРИ, 1969 (Труды ЦНИГРИ. Вып. 86), с. 34—41 с ил.
48. Цобарь А. И. — «Заводская лаборатория», 1946, т. 12, № 4-5, с. 506—507.
49. Вопросы анализа благородных металлов (Труды V Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов) Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
50. Зягинцев О. Е., Воробьев В. А., Шабарин С. К. — «Заводская лаборатория», 1939, т. 8, № 9, с. 201—210.
51. Файнберг С. Г. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиядат, 1963. 832 с с ил.
52. Романов Н. Р. — «Обогащение и металлургия цветных металлов». Дзауджикау, Изд-во Северо-Осетинской АССР, 1951 (Труды Северо-Кавказского горно-металлургического института. Вып. 9.), с. 21—24 с ил.
53. Алимариш И. П. — «Заводская лаборатория», 1940, № 9, с. 983—989 с ил.
54. Смирнов В. К. Методика исследования золотосодержащих руд и концентратов. М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1948. 121 с с ил.
55. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М., «Наука», 1973. 263 с.
56. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М., «Наука», 1975. 260 с.
57. Малышев В. М., Румянцев Д. В. Серебро. М., «Металлургия», 1976. 310 с. с ил.
58. Аналитическая химия платиновых металлов. М., «Наука», 1972. 613 с. с ил. Авт. С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева и др.
59. Плавкин Н. Н. Металлургия благородных металлов. М., Металлургиядат, 1943. 366 с с ил.
60. Корсунский М. И. Атомное ядро. М., ГОНТИ, 1949. 308 с с ил.
61. Селинов И. П. Изотопы. Справочные таблицы. Т. I и II. М., «Наука», 1970. 1231 с.

62. Лоскутов Ф. М. *Металлургия свинца и цинка*. М., Metallurgizdat, 1966. 478 с. с ил.
63. Галанкина Е. А., Бугрова В. И. — «Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки» М., Metallurgizdat, 1956 (Труды Гинцветмета. Сб № 12), с. 45—51 с ил.
64. Ванников А. В., Зайцев В. Я. *Теория металлургических процессов*. М., «Металлургия», 1973. 504 с. с ил.
65. Никитин К. А., Салтыкова В. В. — «Краткий обзор научно-исследовательских работ института геологических наук за 1939 г.» Вып. 53 М.—Л., Изд. во АН СССР, 1940, с. 258—259.
66. Анисимов С. М. — «Цветные металлы», 1941, № 10-11, с. 33—37, 1941, № 12, с. 55—62.
67. Ефимова М. Г. — «Цветная металлургия», (Бюл. ЦНИИ ЦМ), 1963, № 14, с. 15—16.
68. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. М., «Металлургия», 1965 (ВНИИцветмет Сб. № 9).
69. Аваников В. Г., Сорокин И. П. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 18 М., изд. ОБТИ Главзолота, 1951, с. 57—67.
70. Плавкин Н. Н., Шабарин С. К., Фридман И. Д. — «Колыма», 1952, № 6, с. 42—49.
71. Плавкин Н. Н., Шабарин С. К., Фридман И. Д. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 22. М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1952, с. 63—71.
72. Плавкин Н. Н., Шабарин С. К., Фридман И. Д. — «Научные труды» (МИЦМиЗ им. Калинина). Вып. 25. М., Metallurgizdat, 1955, с. 71—76.
73. Аваников В. Г., Саистунов Н. В. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 34 М., изд. ОБТИ Главзолота, 1954, с. 23—43.
74. Мостович В. Я., Плетнев В. — В кн.: Сборник трудов проф. Мостовича В. Я. Т. 1. М.—Л., ОНТИ НКТП СССР, 1936, с. 184—204.
75. Плавкин Н. Н., Брехштейн А. Ю. — ЖПХ, т. 11, № 12, с. 1556—1563 с ил.
76. Плавкин Н. Н. — «Изв. АН СССР. ОТН», 1942, № 11—12, с. 19—29 с ил.
77. Плавкин Н. М. — «Труды Уральского индустриального института им. С. М. Кирова». Сб. № 18. М. — Свердловск, Metallurgizdat, 1944, с. 111—134 с ил.
78. Шабарин С. К., Фридман И. Д. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 23 М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1952, с. 69—78 с ил.
79. Фридман И. Д. — «Сборник рефератов по законченным работам в 1956 г.», М., изд. ОТИ НИГРИзолота, 1957 (Труды НИГРИзолота. Вып. 24), с. 151—154.
80. Фридман И. Д. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1958, вып. 5, с. 81—89.
81. Шабарин С. К., Фридман И. Д. — «Научные труды» (МИЦМиЗ им. Калинина). Вып. 22. М., «Металлургия», 1952, с. 83—92.
82. Лодыжников В. В. *Извлечение золота из упорных руд и концентратов*. М., «Недра», 1968. 203 с с ил.
83. Заволочная В. Л. — ЖПХ, 1955, т. 28, № 10, с. 1055—1062.
84. Сборник трудов проф. Мостовича В. Я. Т. 1. М.—Л., Изд. ОНТИ НКТП СССР, 1936. 756 с с ил.
85. Анисимов С. М. — «Журнал русского металлургического общества», 1927, № 1, с. 199—222 с ил.
86. Каковский И. А., Головин А. А., Карасев К. А. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 39. М., изд. ОБТИ Главзолота, 1955, с. 35—41.
87. Карасев К. А., Каковский И. А., Головин А. А. — В кн.: Современные методы анализа в металлургии. М., Metallurgizdat, 1955, с. 214—216.
88. Попова Н. Н., Фридман И. Д. — «Сборник рефератов по работам, законченным в 1955 г.», М., изд. ОТИ НИГРИзолота, 1956 (Труды НИГРИзолота. Вып. 22), с. 169—174.
89. Фридман И. Д. — В кн. *Совещание по применению ионного обмена в цветной металлургии* М., ЦНИИ ЦМ, 1956, с. 88—90.
90. Попова Н. Н., Фридман И. Д. — В кн. *Применение радиоактивных изотопов в цветной металлургии* М., ЦНИИ ЦМ, 1956, с. 112—114.
91. Масленицкий И. Н. — «Заводская лаборатория», 1939, № 8, с. 665—668.
92. Нормы допустимых расхождений между результатами анализов продуктов медной промышленности и свинцово-цинковой промышленности на содержание основных компонентов М., «Цветметинформация», 1975, 25 с.
93. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии М., Metallurgizdat, 1959 (ВНИИцветмет Сб. № 5).
94. Агеев В. Г., Анисимов С. М., Верховцев М. П. — «Золотая промышленность», 1934, № 9—10, с. 33—38.
95. Маренков Е. А., Блиндер И. И., Фрейдман С. М. — «Советская золотопромышленность», 1936, № 3, с. 47—49.
96. Маренков Е. А. — «Золотая промышленность», 1939, № 7, с. 30.
97. Избранные методы для арбитражных анализов при исследовании руд, металлов и других горнозаводских продуктов Л., ОГИЗ, Ленхимсектор, 1931. 254 с. с ил.
98. Нормы допустимых расхождений между результатами анализов продуктов золотодобывающей промышленности на содержание золота и серебра. М., «Цветметинформация», 1976. 52 с с ил.
99. Берль Лунге. *Химико-технические методы исследования* Т. II. Ч. II. Вып. 1 М.—Л., ОНТИ НКТП СССР, 1938. 506 с. с ил.
100. Ляшков Ю. С. *Физико-химические методы анализа*. М.—Л., «Химия», 1964. 557 с с ил.
101. Глацка Н. Л. *Общая химия* Л., «Химия», 1974. 711 с с ил.
102. Засла Н. И. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом» Вып. 16 М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1951, с. 17—85 с ил.
103. Табакопуло Н. П. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом» Вып. 10 М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1949, с. 70—74 с ил.
104. Санников П. Т. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом» Вып. 12 М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1950, с. 77—78 с ил.
105. *Огнеупоры и огнеупорные изделия*. М., Стандартгиз, 1961. 412 с. с ил.
106. 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.
107. Барышников И. Ф., Попова Н. Н., Здорова Э. П. — «Цветная металлургия» (Бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1976, № 24, с. 33—34 с ил.
108. Фридман И. Д. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1966, № 6, с. 87—94 с ил.
109. Попова Н. Н., Здорова Э. П. — «Цветная металлургия» (Бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1974, № 13, с. 51—54 с ил.
110. *Справочник металлурга по цветным металлам*. Т. 1. Под ред. Н. Н. Мурача. Изд. II. М., Metallurgizdat, 1953. 1154 с с ил.
111. Здорова Э. П., Попова Н. Н. — «Технологическая оценка руд цветных и благородных металлов». М., изд. ЦНИГРИ (Труды ЦНИГРИ. Вып. 121), 1975, с. 99—101 с ил.
112. *Лабораторные весы и массоизмерительные установки*. Каталог завода «Госметр». Л., Внешторгиздат, 1975. 107 с с ил.
113. *Охрана труда в научных учреждениях АН СССР*. М., «Наука», 1972. 575 с с ил.
114. Агеев В. Г., Петренко В. И. — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом». Вып. 44—45. М., изд. ОБТИ Главзолота, 1955, с. 32—60.
115. Агеев В. Г. — «Обогащение и металлургия» Вып. 2. М., изд. ОБТИ Главспеццветмета, 1947, с. 26—33.

- 16 **Билиш Ф** Аналитическая химия благородных металлов Т 1 и 2 Пер с англ М, «Мир», 1969 668 с с ил
- 117 **Шаро Г** Методы аналитической химии Пер с франц М .1 «Химия» 1965 975 с с ил
- 118 **Попова Н П, Погорычина А А** — «Сборник материалов по технической информации и обмену опытом» Вып 25 М, изд ОБТИПавтеспецмет, 1952 с 91—93
- 119 **Судилова Г М** — «Заводская лаборатория», 1950 № 11 с 1312—1316
- 120 **Шварценбах Г, Фишка Г** Комплексонометрические гитровзвны Пер с нем М «Химия» 1970 300 с с ил
- 121 **Опыт работы пробирно-титанических лабораторий** М, «Цветметинформация», 1969
- 122 **Анализ и технология благородных металлов (Труды 810 совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов)** М, «Металлургия» 1971
- 123 **Гинзбург В Л, Лишиц Д М, Сатарина С И** ЖАХ, 1964 вып 9, № 19, с 1081—1093 с ил
- 124 **Анализ благородных металлов** М «Цветметинформация», 1965
- 125 **Иванов Н П** — «Методы химического анализа чистых химических веществ (атомно-абсорбционный анализ)» М, изд ЦНГА (Труды ИРЕА Вып 10) с 9 105 с ил
- 126 **Иванов Н П, Козырева Н А** «Химические реактивы и препараты» М, изд ИРЕА 1965 (Труды ИРЕА Вып 27) с 219—243
- ✓ 127 **Львов Б В** Атомно-абсорбционный спектральный анализ М «Наука» 1966 381 с с ил
- 128 **Schuller** — «South African Institute of Mining and Metallurgy» 1967 № 7, p 362—364
- 129 **Общие вопросы химии и анализа благородных металлов** М «Цветметинформация» 1967
- 130 **Львов Б В** — ЖАХ 1971 т 26, № 3 с 590—680 с ил
- ✓ 131 **Брицк М С** — «Заводская лаборатория» 1971, т 37 № 12 с 1440—1447 с ил
- ✓ 132 **Прайс «В** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия Пер с англ М, «Мир», 1976 355 с с ил
- 133 **Быкова А А** — «Заводская лаборатория» 1953 т 19 с 654 660 с ил
- 134 **Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов** М «Цветметинформация» 1967
- 135 **Рябилов Д К, Анжеева Г В** «Изв сектора платины и других благородных металлов» 1948 вып 22 с 121 128
- 136 **Золотницкий Д М** Контроль процессов обработки киноленты М, «Искусство», 1967 355 с с ил
- 137 **Дымов А М** Технический анализ М, «Металлургия», 1964 482 с с ил
- 138 **Бабаева А В, Лапир Е С** — «Изв сектора платины и других благородных металлов» 1949 вып 23 с 94—100 с ил
- 139 **Уральское совещание по спектроскопии (I с)** (Свердловск. Metallurgиздат, 1958 116 с с ил
- 140 **Анализ благородных металлов** М, Издво МН СССР, 1959 195 с с ил
- 141 **Материалы V Всесоюзного совещания по спектроскопии I 2 Изд Львовского гос ун-та** 1958
- 142 **Зайдель А Н** Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов Л—М, Физматгиз, 1960 686 с с ил
- 143 **Прокофьев В К** Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов Ч 1 и Ч 2 М—Л, Гостехиздат 1951 695 с с ил
- 144 **Белькевич Я П** Руководство по спектральному анализу М, Судпромгиз, 1950 164 с с ил
- 145 **Гаррисон Д, Лорд Р, Лифбуров Д** Пер с англ Практическая спектроскопия М, ИЛ 1950 651 с с ил
- 146 **Светицкий Н С** Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа М, Физматгиз, 1961 314 с с ил
- 147 **Курганович И М** Спектральный анализ М «Высшая школа», 1972 400 с с ил
- 148 **Повые отечественные фотоэлектрические установки для эмиссионного спектрального анализа** Л изд ЛДНТП 1971 142 с Авт И И Трилесник, С В Подмощенская, С А Орлова, Н С Москалева
- 149 **Воронов Б Г** — «Заводская лаборатория», 1962 т 38, № 5, с 621—625 с ил
- 150 **Лишиц Д М, Кашинская С Е** — ЖАХ, 1957, т 12 вып 2, с 714—717 с ил
- 151 **Макаров Д Ф** — В кн Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов М «Цветметинформация» 1967, с 12—21 с ил
- ✓ 152 **Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота** М, Гзертская Н А и др Авт Гинзбург С И, Гладышевская К А
- 153 **Методы анализа платиновых металлов золота и серебра** М Metallurgиздат 1960
- 154 **ЖАХ** 1974 т 29 вып 11
- 155 **Филимонов Л И** — «Заводская лаборатория», 1950 т 16, № 10, с 1203
- 156 **Филимонов Л И** — «Заводская лаборатория» 1955 т 21, № 9, с 1138—1140
- 157 **Филимонов Л И, Палачова В В** «Заводская лаборатория» 1959, т 25, № 8 с 972 980
- 158 **Храпан В П, Гусаев Г М** В кн Спектральный анализ в цветной металлургии М Metallurgиздат, 1960 с 308—318 с ил
- 159 **Храпан В П** — В кн Доклады межвузовской конференции по спектроскопии и спектральному анализу Томск, изд Томского гос ин-та, 1960, с 70
- 160 **Храпан В П** — В кн V Всесоюзное совещание по анализу благородных металлов (тезисы докладов) Новосибирск Изд во СО АН СССР, 1960, с 20
- 161 **Николаев А В, Юделевич И Г, Бячкова Л М** и др — «Изв СО АН СССР Серия химических наук» 1970 № 4 вып 6 с 78 82 с ил
- 162 **Сендел Е В** Колориметрические определения следов металлов Пер с англ М, «Мир» 1964 962 с с ил
- 163 **Куранов А А, Свиридова М М** «Заводская лаборатория», 1959 т 25 № 5 с 624 с ил
- 164 **Кудряшина А К, Пронин В А** «Заводская лаборатория» 1975, т 41, № 4, с 390 391
- 165 **Баландина И С, Храпан В П, Юделевич И Г** — ЖАХ, 1976 т 31 вып 2 с 265 268 с ил
- 166 **Девятое Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов (тезисы докладов)** Красноярск изд полиграфобъединения «Ибир» 1973
- 167 **Шапел А Б** Методы оценки точности спектрального анализа (Свердловск, Metallurgиздат 1959 57 с с ил
- 168 **Фишкова И Л, Фаткова О Б, Менашкина Р Д** ЖАХ, 1972, т 27 вып 10 с 1916—1922 с ил
- 169 **Фишкова И Л** — «Обогащение гидрометаллургия и методы анализа руд благородных и цветных металлов» М, изд ЦНИИ РИ, 1972 (Труды ЦНИИГРИ Вып 102), с 178—184 с ил
- 170 **Газанова А И, Пронин В А, Валг Г А** и др — «Заводская лаборатория», 1972 т 38 № 6 с 646
- 171 **Ганиев А Г, Каричин Д, Худайберганов У** В кн Активационный анализ благородных металлов Ташкент ФАН 1970, с 3—23
- 172 **Мирова Л Ф, Толкачева Л Ф, Матвеева Ф М, Татилов Ш Т** — «Заводская лаборатория», 1972 № 6 с 645 646
- 173 **Применение экстракции и ионного обмена в анализе благородных металлов** М, «Цветметинформация», 1967
- 174 **Заягинцев О Е, Захаров Нарциссов О И** — ЖНХ, 1960, т 5, вып 1, с 124—130 с ил
- 175 **Заягинцев О Е, Захаров Нарциссов О И, Овечкин А В** ЖПХ 1961 т 34, вып 12, с 2601 2605

176. *Завицьев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И.* — ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 1, с. 55—58 с ил.
177. *Юделевич И. Г., Валл Г. А., Торгов В. Г., Корда Т. М.* — ЖАХ, 1970, т. 26, вып. 5, с. 870.
178. *Янко Ярослав.* Математико-статистические таблицы Пер. с чешского М., Госстатиздат, 1961. 243 с. с ил.
179. *Бетин Ю. П., Верховский Б. И., Канунникова В. И.* и др. — «Приборы и автоматизированные системы управления производственными процессами в цветной металлургии». М., изд. ВНИКИ ЦМА, 1971 (Труды ВНИКИ ЦМА. Вып. 2), с. 84—92.
180. *Атанов А. Н., Верховский Б. И., Гассанова Т. В.* и др. — «Журнал прикладной спектроскопии», 1972, т. 17, вып. 4, с. 577—580 с ил.
181. *Атанов А. Н., Верховский Б. И., Майзиль Э. Е., Сатарина Г. И.* — «Состояние разработки и внедрения АСУТП цветной металлургии». М., изд. ВНИКИ ЦМА, 1976 (Труды ВНИКИ ЦМА Вып. 10), с. 97—110 с ил.
182. *Бусов А. И., Горбунова Н. Н., Иванов В. М.* — «Заводская лаборатория», 1971, т. XXXVII, № 1, с. 26—27.
183. *Бусов А. И., Бабенко Н. Л.* — ЖАХ, 1964, т. 19, вып. 8, с. 926—931 с ил.
184. *Клиш П. Д., Шестидесятная Н. А., Пицур Ф. Ф.* — ЖАХ, 1969, т. 24, вып. 10, с. 1501—1505 с ил.
185. *Езерская Н. А.* Краткое руководство по полярографическому анализу. М., изд. ОБТИ Главлота, 1955 68 с. с ил.
186. *Пшеницын Н. К., Езерская Н. А., Бардин М. Б.* — ЖАХ, 1959, т. 14, вып. 4, с. 466—471.
187. *Тужилова Ф. М., Усатенко Ю. И.* — Научные труды (Днепропетровский химико-технологический институт) Вып. 12. Днепропетровск, изд. Химико-технологического института им. Ф. Э. Дзержинского, 1959, с. 189—193.
188. *Усатенко Ю. И., Сухоручкина А. С.* — ЖАХ, 1963, т. 18, вып. 12, с. 1447—1451 с ил.
189. *Сонгина О. А., Оспанов Х. К., Рождественская З. Б.* — «Заводская лаборатория», 1964, т. 30, № 6, с. 664—667.
190. *Пащенко А. И., Сонгина О. А.* — «Заводская лаборатория», 1964, т. 30, № 9, с. 1064—1066.
191. *Галиев А. Г., Худайберганов У., Рахимов Х., Московцева Г. А.* — В кн.: Активационный анализ элементного состава геологических объектов. Ташкент, ФАН, 1967, с. 127—133.
192. *Фишкова Н. Л., Здорова Э. П., Попова Н. Н.* — ЖАХ, 1975, т. XXX, вып. 4, с. 806—807.
193. *Сафронов Н. И., Поликарпович В. В., Утгоф А. А.* Спектрозолотомерическая съемка. Л., изд. ОНТИ Всесоюзного научно-исследовательского института методики и техники разведки (ВИТР), 1964. 20 с. с ил.
194. *Попова Н. Н., Лившиц Д. М.* Инструкция по пробирно-спектральной методике определения платины, палладия, золота и родия в сульфидных медно-никелевых рудах. М., изд. ЦНИГРИ, 1965. 11 с. с ил.
195. *Лейлуцкая Д. И., Савосин С. И., Дрыкин В. И.* и др. — «Заводская лаборатория», 1971, № 12, с. 1471—1473 с ил.
196. *Leitunskaya D. I. (Лейлуцкая Д. И.), Savosin S. I. (Савосин С. И.), Drukin V. I. (Дрыкин В. И.)* и др. — «J of Radioanalytical Chemistry», 1971, v. 7, p. 299—308.
197. *Куликин В. М., Здорова Э. П., Попова Н. Н., Раковский Э. Е.* — ЖАХ, 1976, т. XXXI, вып. 9, с. 1702—1705 с ил.
198. *Shapard O. C., Dittrich W. G.* Fire Assaying, N J, 1940, 227 p.
199. *Тезисы докладов 8-го Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов.* Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1971.
200. *Hoffman I., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1950, v. 28, № 7, p. 1188—1193.
201. *Fraser I. G., Beamish F. E.* — «Anal. Chem.», 1954, v. 28, № 9, p. 1474—1477.
202. *Barefoot B. R., Beamish F. E.* — «Anal. Chem.», 1952, v. 24, № 5, p. 840—844.
203. *Allan W. F., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1950, v. 22, № 3, p. 451—454.
204. *Thiers R., Graydon W., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1948, v. 20, № 9, p. 831.
205. *Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р.* Анализ минералов и руд редких элементов Пер. с англ. М., Госгеолтехиздат, 1962. 447 с с ил.
206. *Van Loon I. C., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1964, v. 36, № 4, p. 872—875.
207. *Plummer M. E., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1959, v. 31, № 7, p. 1141—1143.
208. *Van Loon I. C., Beamish F. E.* — «Anal. Chem», 1965, v. 37, № 1, p. 113—116.
209. *Faye G. H., Inman W. R.* — «Anal. Chem», 1961, v. 33, № 2, p. 272—283.
210. *Faye G. H., Moloughney P. E.* — «Talanta», 1972, v. 19, p. 269—284.
211. *Schepfer M. M., Grimaldi F. S.* — «Talanta», 1969, v. 16, p. 511—595.
212. *Наксин И. И., Маренков Е. А.* — «Изв. АН СССР ОТН», 1948, № 2, с. 209—221 с ил.
213. *Сильвиченко В. Г., Дотинина Ю. В.* — «Заводская лаборатория», 1969, № 35, с. 1154—1161.
214. *Хитров В. Г., Белоусов Г. Е.* — «Журнал прикладной спектроскопии», 1974, т. 14, № 1, с. 5—11 с ил.
215. *Должская Я., Поводра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород и минералов М., «Мир», 1968 276 с. с ил.
216. *Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Рахлина М. Л.* и др. — «Заводская лаборатория», 1973, т. XXXIX, № 10, с. 1182—1184.
217. *Павленко Л. И., Малюфеев Г. И., Симонова Л. В., Андрищенко О. Ю.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 6, с. 1122—1129.
218. *Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Михайлов П. М., Андреева А. В.* — «Заводская лаборатория», 1970, № 9, с. 1063—1065.
219. *Басаргин Н. И., Розовский Ю. Г., Хитров В. Г., Белоусов Г. Е.* — В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов (материалы семинара). М., изд. МДИТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1974, с. 138—141.
220. *Воробьев Г. А., Золотов Ю. А., Изосенков Л. А., Корякин А. В.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 3, с. 497—504 с ил.
221. *Макаров Д. Ф., Кукушкин Ю. Н., Ерошевич Т. А.* — ЖПХ, 1974, т. 47, вып. 6, с. 1215—1218.
222. *Кудрявина А. К., Пронин В. Н.* — «Заводская лаборатория», 1975, т. 41, № 4, с. 390—391.
223. *Юделевич И. Г., Валл Г. А., Торгов В. Г., Корда Т. М.* — ЖАХ, т. 26, вып. 8, с. 1550—1552 с ил.
224. *Креймер С. Е., Рахлина М. Л., Ломехов А. С.* и др. — «Заводская лаборатория», 1973, т. XXXIX, № 8, с. 947—949.
225. *Ланбина Т. В., Юделевич И. Г., Васильева А. А., Гиндин Л. М.* — «Изв. СО АН СССР Серия химических наук», 1973, № 4, с. 83—87 с ил.
226. *Ланбина Т. В., Юделевич И. Г., Полубояров В. А.* — «Изв. СО АН СССР. Серия химических наук», 1974, № 12, с. 78—84 с ил.
227. *Юделевич И. Г., Вилогина М. Д.* — «Изв. СО АН СССР. Серия химических наук», 1972, № 5, с. 166—171.
228. *Бажов А. С., Соколова Е. А.* — ЖАХ, 1972, т. 27, вып. 12, с. 2442—2497.
229. *Валл Г. А., Усольцева М. В., Пронин В. А.* и др. — «Изв. СО АН СССР. Серия химических наук», 1974, вып. 5, с. 71—75 с ил.
230. *Шленская В. И., Хвостова В. П., Бугакова В. И.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 2, с. 314—323 с ил.
231. *Titms A. V.* — «Atmel Bulletin», 1972, v. 14, p. 1—6.
232. *Филимонов Л. Н.* — «Заводская лаборатория», 1950, т. 16, № 10, с. 1200—1207 с ил.
233. *Таскарян Б. Г.* — В кн.: Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье. Алма-Ата, изд. ИМС Каз. ССР, 1967, с. 82—83.
234. *Прописцова Р. Ф., Савина С. Б., Розовский Ю. Г.* — ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 12, с. 2424—2433 с ил.
235. *Волынец М. П., Ермаков А. Н., Гинзбург С. И., Фомина Г. В.* — ЖАХ, 1972, т. 26, вып. 7, с. 1332—1329 с ил.
236. *Гинзбург С. И., Фомина Т. А.* — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 9, с. 1614—1619 с ил.
237. — «Изв. СО АН СССР. Серия химических наук», 1974, № 4, вып. 2.

- 238 Русанов А. А., Хитров В. Г. «Западская лаборатория» 1957, т. 23, № 2, с. 175—181 с ил.
- 239 Ayres G. H. — «Anal. Chem.», 1953, v. 25, p. 1622—1628.
- 240 Шаенская В. И., Хаостова В. П., Пенюкова В. М. — ЖАХ, 1962, № 17, с. 598—601 с ил.
- 241 Ayres G. H., Aisop John. J. — «Anal. Chem.», 1959, v. 31, № 7, p. 1137—1138, with ill.
- 242 Rappani F., Riccardi G. — «Analitica Chimica Acta», 1960, v. 22, № 3, p. 231—236.
- 243 Пишеницын Н. К., Езерская Н. А., Ратникова В. Д. ЖИХ, 1958, т. 3, вып. 8, с. 1791—1797 с ил.
- 244 Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Уолматова Т. — В кн. Активационный анализ благородных металлов. Ташкент, ФАН, 1970, с. 21—47.
- 245 Верховодов П. А., Молодецкая Н. Е., Конев А. В. — ЖАХ, 1975, т. 30, вып. 3, с. 472—478.
- 246 Верховодов П. А., Тотостопяненко И. И. — ЖАХ, 1971, т. 29, вып. 4, с. 791—795.
- 247 Генкин А. Д., Варшал Г. М., Гинзбург С. И. и др. — В кн. Методы химического анализа горных пород и минералов. М., «Наука», 1973, с. 34—44 с ил.
- 248 Пишеницын Н. К., Гладниевская К. А., Ряхова Л. М. — ЖИХ, 1957, т. 2, вып. 5, с. 1057—1068.
249. Калкин С. К., Яковлева Г. А. — ЖАХ, 1970, т. 25, вып. 2, с. 312—314 с ил.
250. Westland A. D., Beamish G. L. — «Anal. Chem.», 1954, v. 26, № 4, p. 732—741, with ill.
- ✓ 251. Хаостова В. П., Шенская В. П., Годлевский М. И. — В кн. Инструментальные методы анализа благородных металлов. М., «Цвстметинформация», 1967, с. 41—50.
- 252 Payne S. T. — «Analyst», 1960, v. 85, p. 698—714.
- ✓ 253 Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. С. — ЖАХ, 1970, т. 25, вып. 11, с. 2177—2188.
- 254 Варшал Г. М., Тихонова Л. П., Сычкова В. А., Шулик Л. С. — ЖАХ, 1970, т. 25, вып. 11, с. 2427—2432.
- 255 Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б. — ЖАХ, 1968, т. 23, вып. 9, с. 1413—1415.
- 256 Faye G. H., Inman W. R. — «Anal. Chem.», 1964, v. 34, № 8, p. 972—974.
- 257 Yoe J. H., Kirkland I. I. — «Anal. Chem.», 1954, v. 26, № 8, p. 1335—1339.
- 258 Young R. S. — «Analyst», 1951, v. 76, p. 49—51.
259. Езерская Н. А., Чалисова Л. П., Гинзбург С. И., Киселева И. И. — ЖАХ, 1969, т. 24, вып. 10, с. 1554—1558 с ил.
- 260 Яцимирский К. Б., Тихонова Л. П. Катализ в аналитической химии. М., «Наука», 1970, 99 с с ил.
261. Звагинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Металлургиядат, 1945, 295 с с ил.
- 262 Леблан М. Руководство по электрохимии Пер с нем. М.—Л., ГОИТИ, 1931, 326 с с ил.
263. Brochet A., Petit I. — «Zeitschrift für Elektrochemie», 1905, № 6, p. 102.
- 264 Эршлер Б. В., Розентау К. И. — В кн. Совещание по электрохимии. М., изд. во АН СССР, 1953, с. 446.
- 265 Езерская Н. А., Филимонова Е. И., Соколов Т. П. — ЖИХ, 1965, т. 10, вып. 12, с. 2657—2663 с ил.
266. Kinnipen I., Mericanto B. — «Chem. Analyst», 1955, v. 44, № 2, p. 50.
267. Шахова П. Г. — «Заводская лаборатория», 1966, т. 32, № 10, с. 1201—1202.
- 268 Тананасов Н. А. Капельный бесстружковый метод анализа. М., Спердатовск, Машгиз, 1944, 42 с.
- 269 Koehler W. — «Das Metall», 1953, v. 7, № 11/12, p. 422—427.
- 270 Куранов А. А., Рухина И. П. — В кн. Материалы третьего Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, Металлургиядат, 1962, с. 91—92.
- 271 Куранов А. А. — «Изв. АН СССР. Серия физическая», 1959, т. 23, № 9, с. 1140—1143 с ил.

- 272 Золотухин Г. Г. «Изв. АН СССР. Серия физическая», 1955, т. 19, № 1, с. 67—70 с ил.
- ✓ 273 Шаевич А. Б., Щубина С. Б. — В кн. Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. Красноярск, изд. ЦБТИ Красноярского совнархоза, 1960, с. 73—77 с ил.
- 274 Немцов В. А., Воронин И. М. «Изв. института по изучению платины и других благородных металлов» 1935, № 5, с. 27—35 с ил.
- 275 Рудницкий А. А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и сплавов. М., Изд. во АН СССР, 1956, 148 с с ил.
- 276 Немцов В. А., Видусова Т. А., Рудницкий А. А., Пуцыкина М. М. — «Изв. сектора платины и других благородных металлов», 1947, вып. 20, с. 176—221 с ил.
- 277 Куцыбин И. П. Электрические пирометры. М., Госэнергоиздат, 1932, 405 с с ил.
- 278 Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов. М., Машгиз, 1959, 368 с с ил.
- 279 Методы измерения температуры. Ч. II. Под ред. В. А. Соколова. М., ИЛ, 1954, 470 с с ил.
- 280 Преображенский В. П. Теплотехнические измерения и приборы. М., Госэнергоиздат, 1953, 384 с с ил.
- 281 Скориков С. В., Аскинани А. И., Дестяр М. В. «Заводская лаборатория», 1945, т. XI, № 1, с. 95—98 с ил.
- 282 Корж П. Л. «Заводская лаборатория» 1949, т. 15, № 2, с. 170—173 с ил.
- 283 Корж П. Л. «Заводская лаборатория», 1956, т. 5, № 9, с. 1076—1078 с ил.
- 284 Барышников И. Ф., Попова И. И. Руководство по приемке золота. М., изд. ЦИИИ РИ, 1954, 54 с с ил.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автоматический титрометр
 БАТ—12ЛМ 242, 251
 Адсорбция 218, 310
 Азгидрохлоросульфаты 339
 Аликвота 272, 274, 336
 Аликвантин 364
 Амальгамы 110, 111, 116, 178, 219
 Аммиак 224, 241, 253, 272, 273
 Анализаторы 230—237, 291
 Аналитические концентраты 339, 340, 342, 344
 Антимониты 160, 161, 177, 218—220, 285, 305
 Антипирилазооксикинолин 282
 Ассоциаты 300, 335, 336, 364
 Ацетон 300, 302

Б

Бензидин 364
 Бензол 300
 Беспламенная спектрофотометрия 229, 230, 235
 Бифторид аммония 360, 372
 Благородные металлы и сплавы 109—116, 379—385
 ————— методы разделения 156—158
 ————— физико-химические свойства 109—114
 β-нитрозо-α-нафтол 351
 Бром 223, 301, 302
 Бромистое олово 345, 369, 373
 Буферная смесь 227
 Буферные растворы 302, 311, 367, 404
 β-фулфуральдоксим 407, 408

В

Викторий голубой 4R 302
 Влага, определение 102, 103, 173
 Восстановители 94, 110, 119, 120, 225, 258, 259, 296, 303, 365, 370, 377, 388, 402, 404, 406, 407
 Высаливатель 366
 Выход свинцового сплава при пробном анализе 128, 150, 217, 401

Г

Генератор активированной дуги 226, 277
 Гидролиз 375
 Гидрофторид аммония 359

Гидрохинон 182, 222, 223, 225, 241, 250, 251, 253, 255, 266, 365, 402
 Гипосульфит 223, 245, 257, 340, 341
 Графитовая кювета 230, 235
 Группы материалов, содержащих платиновые металлы 358
 — продуктов опробования 34

Д

Двуокись титмоцерини 259
 Диметилглиоксим 349, 351, 352, 373, 408
 Дихлорэтан 329, 336, 348
 Дробильно измельчительная аппаратура 103—107

З

Золото
 самородное 92—97, 412
 сусальное 256
 черное 97, 98
 шликерное 94, 98—101
 Золотосеребряные корольки 140, 144, 152, 154, 156—158, 179, 180, 228, 229, 251, 307, 309, 314, 325, 326, 327, 328, 336—339, 358, 399, 400

И

Избирательные реагенты 328—336, 369, 370
 Изделия и полуфабрикаты из драгоценных металлов 73, 74
 Индикаторный электрод 225, 237—241, 402
 Индикаторы 222, 224, 225, 243, 248
 Индукционная печь 334, 380
 Иод 100
 Иодиды 241, 284, 369
 Иридий 337, 340, 341, 345, 352—354, 364, 366, 368, 370, 375, 381, 382, 376—388, 391, 392
 Источники возбуждения спектра 226, 227, 279, 298, 299

К

Калий
 бромноватокислый 221
 двухромовокислый 411, 415
 едкий 222
 железосинеродистый (желтая

красная соль) 216, 401
 железосинеродистый (красная красная соль) 415
 иодистый 223, 240, 402, 415, 416
 марганцевожелезистый 94, 95, 161, 228, 340

Квантометры 260, 276—279, 337—339, 357
 Квартование 157, 179, 311, 337, 388, 399

Кислоты
 бромистоводородная 348
 диметилсульфаниловая 346
 муравьиная 404—406
 сульфаниловая 336
 титогликолевая 221
 фтористоводородная 359, 360
 хлорная 359, 374
 царская водка 224, 310
 щавелевая 258, 259
 этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) 282, 385, 403, 404
 Кларковые содержания благородных металлов 305, 312
 Коллекторы благородных металлов 118, 121, 144, 164, 314—319, 325, 345—347
 Контроль
 лабораторный внешний 25, 26
 — внутренний 24, 25
 пробобирания и анализа 20—26, 32
 Концентрирование 263, 282, 283, 326, 327, 344, 361—364, 370, 371

Коэффициенты
 вариации 19, 290, 296, 297, 299, 301, 303, 309, 331, 354, 390—392
 разбавления 261
 распределения 282, 283
 Критерий F 270, 295
 Ксантогенаты 257, 258
 Купелирование 144, 151—156, 179—182, 308, 319, 320, 324, 399, 400

Л

Лабораторные весы 207, 211
 — навески, величина 9, 122, 128, 145, 146, 150, 169—173, 280—282, 288, 289, 301, 302, 312, 327, 328, 342, 357, 359, 372—374, 401, 409

Лампы
 безэлектродная 299
 дейтериевая 231
 полого катода 299

М

Математическая статистика (основные понятия) 18—20, 26—31, 294—295

Медьэлектролитные шламы 175—177
 Медный купорос 158, 216
 Меркаптаны 159, 160, 217, 218, 267, 274
 Методы анализа

атомно-абсорбционные 227—237, 271, 272, 275, 280—296, 298, 299, 326—334
 гравиметрические 252—260, 381—385, 404—410
 качественные 350—352, 416, 417
 комбинированные 305—313, 323—326
 пробирные 92, 94, 97—101, 116—211, 314—323, 399—401, 410—417
 рентгеноспектральные 355—358
 спектральные 226, 227, 260—279, 334—340, 341—343, 389—392
 титриметрические 222—226, 237—252, 303, 402—404
 химико-спектральные 264—268, 340—344
 химические 94, 332, 343, 344, 358—381
 физико-химические 302—303, 344—350
 физические 298—302, 352—355, 386—388, 394—399

Методы расчета шихт 128—131, 133—136
 Механические приоборитатели 36—42
 Минерализация органических экстрактов 296
 Минералы носители металлов платиновой группы 314, 315

Н

Нагреватели электрические 196—201
 Натрий
 едкий 223, 248, 321, 355
 сернистый 141, 159, 218, 244, 246, 251
 фосфорнокислый 301
 Натрия нитрит 326
 — гипофосфит 377
 Нитрование 375, 382, 383, 406, 407
 Нормы допустимых расхождений в анализах 24, 25, 44, 167, 172, 175, 176, 229, 251, 288, 289

О

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы 201
 Окислители 109—111, 119, 121, 271, 287, 288, 325, 326, 335, 336, 346—348, 359, 360, 364, 365, 376, 387

Осмий 321, 353, 354, 363, 364, 365
Относительные стандартные отклоне-
ния 19, 238, 329—330, 335—337, 338,
339, 341—343, 357, 358, 362

П

Палладий 275, 328, 344, 345, 348,
349, 352, 353, 365—370, 383—385,
390, 391, 402—404, 407, 408

Платина и металлы платиновой группы
111, 113, 273—276, 314, 315, 327,
344, 353—355, 365—370, 373,
388—390, 402—407

Подвижной растворитель хромато-
графической зоны 366

Приставка-полуавтомат АПЗ 340, 341

Пробирные реактивы 118—120

Пробы:

объем выборки 23, 78—80

рудные лабораторные, степень из-
мельчения 122

стерженьковые 64, 261, 262, 264,
277

химические методы вскрытия 272—
274, 280—282, 285, 296, 301, 302,
309, 310, 316, 343, 344, 359—361,
372—374

Продукты обогащения, металлурги-
ческого и ювелирного производств
158—168, 179, 324

Р

Реакторы (нейтронные) 312

Роданнды 243—248, 344, 365, 401

Родневый «свидетель» 347, 348

Родий 273—276, 326, 340, 341, 345,
347, 353, 365—368, 370, 371, 375,
388, 391, 392

Россыпи 81—101

— методы опробования и анализа
82—87

— схемы сокращения проб 87—101
— гидростатический метод опробова-
ния самородков 95—97

Ртуть:

азотноокислая закись 224, 368

— окись 165, 248

хлористая (каломель) 330, 375,
381, 382, 404, 406, 407, 409

хлорная (сулема) 219, 377

Рутений 321, 325, 326, 337, 340, 341,
344, 346, 354, 363—365, 372

С

Серебро 110, 111, 241—250, 252—256,
261, 264—268, 273, 274—279, 282,

284—288, 300, 301, 318—320, 328—
330, 343, 384

Сернистый аммоний 370, 373

Серноокислый лантан 272, 273, 276

Сероводород 217, 218

Синтетические волокна 220, 221, 336,

339, 340, 347, 363

Сольваты 283

Смеси 282, 296, 297, 330, 361,
362

Средняя квадратичная ошибка 18, 19,
29, 30, 288, 296, 301, 393

Сульфаты (сульфатизация) 117, 166

Сульфиты 159, 216

Сульфохлорфенолазороданин

(СДФАР) 336, 347

Т

Температура диссоциации сульфатов
и металлических оксидов 117, 315,
325, 385

Термоэлектродвижущая сила (т. э. д. с.)
394—399

Тюбачевина 227, 303, 317, 340, 341,
360, 361, 365, 370, 373, 374

У

Угли спектральные 227, 390

Уголь активированный (порошок) 217,
218, 263, 264, 267, 306, 310, 392

Угльные электроды 226, 227, 265,
266, 306, 390, 391

Унитюл 303

Ф

1,10 Фенантролин 300, 301

Х

Хроматографические методы разделе-
ния металлов 335, 350—352, 363,
365—369

Хропширак 301, 302

Ц

Цветные оттенки металлов и сплавов
на пробирном камне 414, 415

Цементаты 273, 274

Церий 368

Цианиды 158—162, 215, 216

Цинк:

катодный 251, 252

металлический 326

Цинковая пыль 215, 216, 218, 247

Цинковые осадки 172, 175, 248, 251

Ч

Чеки в пробирном анализе 148, 155,
165, 180, 181, 400

Четыреххлористый углерод 275, 297,
311

Ш

Шерберная плавка 148—151, 216

Шиховой комплекс 98, 101, 374, 379

Э

Экстрагенты 228, 229, 252, 257, 263,
266, 267, 272—276, 282, 285, 296, 297,

300—302, 309, 328, 329, 330, 336, 345,
347, 350, 352—354, 369, 409, 410

Экстракция 285, 324, 326, 328—330,
349, 369, 409, 410

Электролитические процессы:

осаждения 401, 409

растворения 380, 381, 384, 387

Электролиты 220, 221, 223, 247, 348

Элементы носители 267, 282, 297

Элюаты 363, 364

Эозин 300, 301

Эталоны

металлические 262, 264, 268—271,
334, 392—394

головные растворные 230, 263, 275,
284, 285, 287, 330, 342—343

рабочие 227, 275, 284, 285, 287,
330

Этанол 275, 369

ЦБ № 746

Иван Федорович **БАРЫШНИКОВ**, Нина Николаевна
ПОПОВА, Вера Андреевна **ОРОВИНСКАЯ**, Владимир Петро-
вич **ХРАПАЙ**, {Евгений Александрович **МАРЕНКОВ**}, Леонид
Александрович **ВЫСОЦКИЙ**, Светлана Павловна **ГИЛИЗ-**
БУРГ, Вера Григорьевна **ЛЕВИАН**, Мария Павловна **ЮФА**,
Альберт Александрович **КУРАНОВ**, Андрей Петрович **АТА-**
ХОВСКИЙ, Виталий Михайлович **КАРБОЛНИН**, Галина Ива-
новна **САТАРНИНА**, {Сергей Матвеевич **УНСИМОВ**},
Михаил Павлович **БАРМИСТРОВ**, Нина Степановна **ФИНКОВА**,
Эммануил Григорьевич **МАШИНТЬ**

**ПРОБООТБИРАНИЕ
И АНАЛИЗ
БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

Справочник

Редактор издательства Н. В. Овчинская
Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Г. Б. Виноградова
Корректоры В. Б. Левин и Р. А. Гаврилина
Переплет художника Г. Н. Ваткова

Сдано в набор 15.11.77. Подписано в печать 24.05.78.
Т 10860. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Печ. л. 27. Уч. изд. л. 49,69. Тираж 6000 экз.
Заказ 696. Цена 2 р. 40 к. Изд. № 3288.

Издательство «Металлургия»,
119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10