

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11

Раздел первый

МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА (ЗОЛОТО И СЕРЕБРО)

Глава I.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Физические и химические свойства золота	13
§ 2. Физические и химические свойства серебра	14
§ 3. Платина и металлы платиновой группы	15
§ 4. Изотопы благородных металлов	15
§ 5. Сплавы благородных металлов	17

Глава II.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОБООТБИРАНИЯ

§ 6. Принципы пробоотбирания	19
§ 7. Выбор схемы сокращения проб	24
§ 8. Погрешности, возникающие при обработке проб, и меры по их устранению	26
§ 9. Контроль пробоотбирания	29
§ 10. Контроль обработки проб	30
§ 11. Контроль анализов	30
§ 12. Общий контроль опробования	33
§ 13. Отбор и подготовка проб для технологических испытаний	33

Глава III.

МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ

§ 14. Методы и схемы пробоотбирания	35
§ 15. Пробоотбирание от движущихся масс	40
§ 16. Механические пробоотбиратели	41
§ 17. Области применения пробоотбирателей различного типа	46
§ 18. Отбор проб от рудных пульп	52
§ 19. Методы сокращения проб	55
§ 20. Опробование продуктов обогащения руд, полуфабрикатов и продуктов металлургического производства	56
§ 21. Отбор проб от металлов и сплавов	61
§ 22. Отбор проб от солей благородных металлов	62
§ 23. Отбор проб от богатых и бедных растворов	64
§ 24. Отбор проб от сыпучих некондиционных отходов	64
§ 25. Отбор проб от сора и опилок	65
§ 26. Отбор проб от бытовых вод	67
§ 27. Отбор проб пыли отходящих газов	67
§ 28. Отбор и разделка проб черновой меди	67
§ 29. Схема опробования черновой меди	68
§ 30. Схема опробования анодной меди	68
§ 31. Опробование продуктов отражательных печей и конвертеров	69
§ 32. Схема опробования штейнов	69
§ 33. Опробование пылей медеплавильных заводов	69
§ 34. Отбор и сокращение проб золотосодержащих земель и отходов медеэлектролитных заводов	69
§ 35. Опробование руд и продуктов их обогащения	71
§ 36. Опробование и сокращение проб медного концентрата	71

§ 37. Пробоотбирание и сокращение проб полиметаллических концентратов	71

Глава IV.

ДРОБИЛЬНО-ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

§ 38. Лабораторное оборудование и приборы	73
§ 39. Ситовые анализы	77
§ 40. Аппаратура для сокращения и перемешивания проб	79

Глава V.

ОПРОБОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПЕЙ

§ 41. Общие сведения о россыпях	82
§ 42. Эксплуатационное опробование россыпей	82
§ 43. Контроль процессов обогащения и обработка проб	86
§ 44. Отбор пробы от гали	93
§ 45. Схемы отбора проб при обогащении россыпей	95
§ 46. Специальные случаи опробования некоторых продуктов, получаемых при обогащении золотосодержащих россыпей	95
§ 47. Особенности состава и опробования шлиховых концентратов	99

Глава VI.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ПРОБ

§ 48. Общие условия документации проб	102
§ 49. Порядок отбора и ведения документации технологических проб	104

Глава VII.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПРОБ РУД И ПРОДУКТОВ, ПОСТУПАЮЩИХ В ЛАБОРАТОРИЮ

§ 50. Общие требования к определению влаги	106
§ 51. Определение влаги в порошкообразных материалах	107
§ 52. Химический метод определения влажности	108
§ 53. Экспрессный метод определения влажности	108
§ 54. Определение влаги в цианистых шламах с применением инфракрасных лучей	109

§ 55. Определение конституционной воды в минералах и горных породах	109

Глава VIII.

ПРОБИРНАЯ ПОСУДА

§ 56. Пробирные муфели	112
§ 57. Шамотные тигли	112
§ 58. Шерберы	116
§ 59. Капели	117
§ 60. Лодочки для обжига проб	121

Глава IX.

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ

§ 61. Общие сведения	123
§ 62. Пробирные реактивы	123
§ 63. Операции при пробирном анализе	125
§ 64. Тигельная плавка на золото и серебро	125
§ 65. Величина навески и степень измельчения исходного материала для анализа	126
§ 66. Подготовка проб и общие условия тигельной плавки	127
§ 67. Продукты тигельной плавки	127
§ 68. Реакции восстановления	129
§ 69. Реакции окисления	129
§ 70. Классификация руд для пробирного анализа	130
§ 71. Тигельная плавка руд I класса	131
§ 72. Табличный расчет шихт для тигельной плавки (по Б. Н. Лебедеву)	132
§ 73. Тигельная плавка руд II класса	136
§ 74. Тигельная плавка руд III класса со значительной окислительной способностью	140
§ 75. Пробирный анализ материалов, содержащих сурьму и мышьяк	141
§ 76. Плавка руд и продуктов, содержащих большие количества окиси железа и окиси хрома	142
§ 77. Плавка руд и продуктов на железонатриевый шлак	142
§ 78. Применение медной плавки в пробирном анализе	144
§ 79. Оценка различных методов плавки руд	145
§ 80. Комбинированный метод химико-адсорбционного спектрального анализа металлометрических проб	145

Глава X. ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА

- § 81. Химия процесса 147
§ 82. Практика шерберования 147

Глава XI. КУПЕЛИРОВАНИЕ И РАЗВАРИВАНИЕ

- § 83. Порядок купелирования 150
§ 84. Потери благородных металлов при купелировании 151
§ 85. Разделение и квартование золотосеребряных корольков 154
§ 86. Пробирные методы определения серебра 156
§ 87. Другие способы определения серебра 157
§ 88. Определение золота и серебра в сплавах купелированием 158
§ 89. Определение золота, серебра и палладия в тройном сплаве Au — Ag — Pd купелированием 160

Глава XII. МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ

- § 90. Особенности анализа продуктов металлургического производства 162
§ 91. Определение золота и серебра в медных штейнах 162
§ 92. Комбинированный мокро-сухой способ 164
§ 93. Методы анализа на золото и серебро черновой и анодной меди 164
§ 94. Другие методы анализа медьсодержащих материалов 166
§ 95. Определение золота и серебра в шлаках анодных и вайербарсовых печей, в цементной меди и в разных отходах (золе, печных выломках и др.) меднеэлектролитных заводов 166
§ 96. Комбинированный метод анализа с предварительным обжигом с селитрой 166
§ 97. Методы анализа продуктов свинцово-цинкового производства 167
§ 98. Анализ сульфидных материалов, богатых цинком 170
§ 99. Определение малых количеств серебра в катодном цинке 170

Глава XIII. МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И АНАЛИЗА ЦИАНИСТЫХ И МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

- § 100. Опробование цианистых шламов 171
§ 101. Пробоотбирание меднеэлектролитных шламов 173
§ 102. Определение содержания золота и серебра шерберной плавкой 173
§ 103. Методы анализа на золото и серебро меднеэлектролитных шламов 175
§ 104. Особенности пробирного анализа цинковых золотосодержащих осадков 175
§ 105. Методы определения золота и серебра из сульфатных растворов 178
§ 106. Гидразиновый метод анализа цианистых шламов 178
§ 107. Анализ материалов с металлическими включениями 179

Глава XIV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

- § 108. Выпаривание в чашках из пробирного свинца 181
§ 109. Осаждение золота и серебра цинковой пылью 181
§ 110. Метод с предварительным фиксированием золота 182
§ 111. Гидрохиноновый метод 182
§ 112. Йодометрический метод 183
§ 113. Определение золота в цианистых электролитах 183
§ 114. Древесноугольный адсорбционный метод 184
§ 115. Сероводородный метод определения золота 184
§ 116. Осаждение золота меркаптобензотиазолом 184
§ 117. Меркур-аммониевый метод 185
§ 118. Ртутно-хлоридный метод 185
§ 119. Определение золота с помощью амальгамы натрия 186
§ 120. Метод определения золота с применением анионообменных смол 186
§ 121. Метод анализа цианистых растворов на золото с помощью солянокислого гидразина 187
§ 122. Осаждение золота из цианистых растворов хлористой медью 188
§ 123. Полярографическое и амперометрическое определение золота 188

- § 124. Сравнительные выводы о различных способах определения золота и серебра из растворов 188

Глава XV.

АНАЛИЗ ХВОСТОВ

ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

- § 125. Особенности опробования хвостов цианирования 190
- § 126. Предварительное фиксирование растворенного золота . . 190
- § 127. Опробование с промывкой шлаков 191
- § 128. Определение золота в хвостах цианирования с применением сернистого натрия и ионообменных смол 191
- § 129. Плавка хвостов цианирования с применением сернистого натрия и меркаптобензотиазола 192

Глава XVI.

ПЕЧИ ДЛЯ ТИГЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

- § 130. Печи для пробирных работ на твердом, жидком и газообразном топливе 194
- § 131. Электрические печи 200
- § 132. Материалы для нагревателей (элементы сопротивления) 208

Глава XVII.

МУФЕЛЬНЫЕ ПЕЧИ

- § 133. Печи на твердом и жидком топливе 210
- § 134. Электрическая печь для купелирования конструкции ЦНИГРИ 211
- § 135. Электрическая печь для купелирования конструкции Гинцветмета 211
- § 136. Электрическая муфельная печь лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления 213
- § 137. Электрические муфельные печи типа МП-1 и МП-2 213
- § 138. Электрическая муфельная печь конструкции ВНИИцветмета 214
- § 139. Муфельная печь с силитовыми нагревателями типа МПС 215
- § 140. Электроплавильная печь фирмы Siebert с силитовыми нагревателями 215

- § 141. Силитовая печь Московского завода специальных сплавов 215
- § 142. Камерная электропечь типа КО-14 215
- § 143. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для пробирных печей 218

Глава XVIII.

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

- § 144. Столовые весы 219
- § 145. Весы технические I класса . . 219
- § 146. Аналитические весы 219
- § 147. Пробирные весы 219
- § 148. Определение точки равновесия весов 220
- § 149. Определение чувствительности весов 220
- § 150. Весы микроаналитические ВМ-20 220
- § 151. Весы пробирные ПР-500 . . . 221
- § 152. Специальные микроаналитические весы СМД-1000 . . . 221
- § 153. Разновесы 223
- § 154. Весовая комната 223

Глава XIX.

ПРЕДЕЛЫ ТОЧНОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПРОБИРНЫХ АНАЛИЗОВ НА ЗОЛОТО И СЕРЕБРО

- § 155. Примеры расчета точности и воспроизводимости анализов 225
- § 156. Точность определения золота и серебра в сырье и область применения пробирного анализа 227

Глава XX.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ

- § 157. Приборы и реактивы 230
- § 158. Определение пробности самородного золота 231
- § 159. Опробование раствором хлорного золота 232
- § 160. Примеры из практики приемки золота 233
- § 161. Опробование серебра и платины на пробирном камне . . 233
- § 162. Опробование серебряных изделий и сплавов с применением железистосинеродистого калия 234
- § 163. Методы опробования палладиевых сплавов и изделий . . 234

Глава XXI. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И САНИТАРИЯ В ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

§ 164. Характеристика токсических веществ	236
§ 165. Меры предупреждения заболеваний	237
Литература	238

Раздел второй ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Глава XXII. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 166. Потенциометрический метод	242
§ 167. Определение золота и серебра в серебрянозолотых сплавах с содержанием золота до 4%	244
§ 168. Определение серебра в азотнокислых растворах, не содержащих платиноидов	244
§ 169. Электрометрический метод определения золота в золотых сплавах	244

Глава XXIII. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 170. Определение золота и серебра в сплавах с содержанием платиноидов до 0,1%	246

Глава XXIV. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 171. Колориметрическое определение платины и палладия в изделиях и бедных материалах	247
§ 172. Определение содержания платины и палладия в эталонах для спектрального анализа сплавов	247
§ 173. Определение состава эталонов для анализа аффинированного золота	248
§ 174. Определение состава эталонов для спектрального анализа аффинированного серебра	251
Литература	253

Раздел третий СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ИХ СПЛАВОВ

Глава XXV. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА И АППАРАТУРА

§ 175. Аппаратура для регистрации спектра и источники возбуждения	254

Глава XXVI. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 176. Анализ серебряных сплавов	256
§ 177. Анализ золотосеребряномедных сплавов	258
§ 178. Анализ растворов на золото, платину, палладий и серебро	261
§ 179. Анализ чистых серебра и золота	263
§ 180. Приготовление эталонов и их контроль	267
§ 181. Приготовление эталонов для анализа чистого серебра	267
§ 182. Приготовление синтетических эталонов для анализа чистого серебра	268
§ 183. Приготовление эталонов для спектрального анализа чистого золота	269
§ 184. Анализ золота и серебра высокой чистоты	269
§ 185. Некоторые замечания о повышении точности методов спектрального анализа металлов и сплавов	275
Литература	277

Раздел четвертый МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИЗДЕЛИЯХ, ПОЛУФАБРИКАТАХ И ОТХОДАХ

Глава XXVII. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

§ 186. Определение серебра в сплавах электрометрическим методом	279

§ 187. Определение серебра в серебряномедных сплавах титрованием хлористым натрием . . .	284
§ 188. Определение серебра в серебряномедных сплавах титрованием роданистым аммонием . . .	286
§ 189. Определение серебра в серебряномедных сплавах весовым методом	288
§ 190. Определение серебра в серебряных покрытиях металлических и других изделий	289
§ 191. Определение серебра в серебряном покрытии стеклянных изделий	294
§ 192. Определение серебра в кинофоторентгеноматериалах и их отходах	295
§ 193. Определение серебра в кинофоторентгеноматериалах методом потенциометрического титрования	297
§ 194. Определение серебра в галогидных, роданистых и фиксажных отходах осаждением ксантогенатом калия	298
§ 195. Определение серебра и золота в красках и эмалях фарфоро-фаянсового производства	299
§ 196. Определение серебра в цианистых электролитах	299
§ 197. Определение серебра в цианистых, железистосинеродистых и иодистосеребряных электролитах	300
§ 198. Определение серебра в шлифах, креце (сорах) ювелирного производства, галогидном, роданистом и сернистом серебре и их смесях	300
§ 199. Определение серебра в ювелирной черни	301
§ 200. Определение серебра в сплавах методом косвенного титрования	301

Глава XXVIII.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

§ 201. Электрометрический метод определения золота в золото-серебряномедных сплавах . . .	303
§ 202. Определение золота и серебра в золотомедных и золотосеребряномедных сплавах . . .	304
§ 203. Определение золота в позолоте металлических и других изделий	306
§ 204. Определение благородных металлов на покрытиях различных металлов	310

§ 205. Определение золота в электролитах	310
§ 206. Определение золота и серебра в шлифах и крецах ювелирного производства пробирно-химическими методами . . .	311
§ 207. Определение золота в шлифах и загрязненных растворах ювелирного производства эфирным методом	312
§ 208. Определение золота и платины в ювелирных опилочечных сплавах и шлифах	313
§ 209. Определение золота в золотомедных и золотомедносеребряных сплавах методом квартования с кадмием	313

Глава XXIX.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВАХ И ПРОДУКТАХ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

§ 210. Определение благородных металлов методом потенциометрического титрования	315
§ 211. Определение платины в платиномедных сплавах методом осаждения из растворов . . .	316
§ 212. Определение платины и золота в сплавах платина — золото — серебро — медь восстановлением золота нитритом натрия, платины — каломелью	318
§ 213. Определение платины в платиномедных сплавах методом купелирования	318
§ 214. Определение платины, золота и серебра в сплавах платина — золото — серебро — медь эфирным методом	319
§ 215. Определение платины, палладия и серебра в сплавах платина — палладий — золото — медь	320
§ 216. Определение платины, золота и серебра в шлифах и крецах ювелирного производства . . .	321
§ 217. Определение палладия и серебра в сплавах платина — серебро — никель методом осаждения: палладия — в фульфуральдоксимом, серебра — ионом хлора	321
§ 218. Определение палладия в электролитах	323
§ 219. Определение благородных металлов в бедных материалах	323

§ 220. Контроль полноты разделения и осаждения благородных металлов методом хроматографии	324
Литература	327

Раздел пятый

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Глава XXX.

ОСОБЕННОСТИ ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА РУД И ПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

§ 221. Краткая характеристика пробирного метода анализа и область его применения	328
§ 222. Руды и продукты, содержащие платиновые металлы	329
§ 223. Методы пробирного анализа платиновых металлов	329
§ 224. Пробирная плавка руд и продуктов, содержащих платиновые металлы	331
§ 225. Коллектирование платиновых металлов в пробирном анализе	331
§ 226. Роль и величина присадки серебра при пробирном анализе платиновых металлов	332
§ 227. Шерберование и купелирование свинцовосеребряного сплава, содержащего платиновые металлы	334
§ 228. Пробирный метод анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов	334
§ 229. Пробирный анализ продуктов, содержащих осмий и рутений	336
§ 230. Методы отделения серебра от платиновых металлов при анализе серебряных корольков	337
§ 231. Методы анализа серебряных корольков, содержащих платиновые металлы	337

Глава XXXI.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РУД И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

§ 232. Спектральный анализ серебряных корольков	339

§ 233. Спектральный метод анализа нерастворимых остатков свинцовых сплавов на рутений и иридий	340
§ 234. Метод экстракционного титрования растворов платиновых металлов и золота	341
§ 235. Весовые химические методы анализа серебряных корольков с малым содержанием платиновых металлов	342
§ 236. Пробирно-химический метод анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов	344
§ 237. Химический анализ серебряных сплавов, получаемых в пробирном анализе, с высоким содержанием платиновых металлов	344
§ 238. Пробирно-колориметрические методы анализа платиновых металлов	346
§ 239. Пробирно-фотометрические методы анализа	348
§ 240. Методы определения золота и серебра в продуктах, содержащих платиновые металлы	351
§ 241. Методы определения платиновых металлов в черновых металлах (меди, никеле)	352
Литература	352

Раздел шестой

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Глава XXXII.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 242. Качественные реакции металлов платиновой группы	354
§ 243. Определение металлов платиновой группы, золота и серебра в промышленных материалах	358
§ 244. Методы конечного определения золота, палладия, родия, иридия, рутения и платины	362
§ 245. Вероятные ошибки при химических анализах	366
Литература	368

Глава XXXIII.

АНАЛИЗ ЗАВОДСКИХ СПЛАВОВ

§ 246. Анализ платиноиридиевых, платинородиевых и палладиевоиридиевых сплавов	369

§ 247. Анализ сплавов на палладиевой основе	373
§ 248. Анализ сплавов на серебряной основе	374
§ 249. Анализ золотосереброплатинового сплава	374
Литература	375

Глава XXXIV.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 250. Анализ платины	376
§ 251. Анализ палладия	378
§ 252. Анализ губчатого иридия и родия	379
§ 253. Определение примесей в платиноиридиевых и платинородиевых сплавах	380

§ 254. Определение примесей в серебряномедных сплавах	380
Литература	381

Глава XXXV.

АНАЛИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПО ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ

§ 255. Содержание метода и условия его проведения	382
§ 256. Приборы и вспомогательные устройства	389
§ 257. Приготовление проб	389
§ 258. Измерение т. э. д. с. и определение содержания компонентов в сплаве	390
§ 259. Расчет содержания компонентов в сплаве	390
Литература	400

МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА (золото и серебро)

ГЛАВА I

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Физические и химические свойства золота

Золото — элемент первой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомная масса золота 196,96, порядковый номер 79.

В природе золото встречается главным образом в самородном виде, часто в сплавах с другими металлами — примесями, среди которых основное место занимают серебро, медь, железо, реже висмут, ртуть и металлы платиновой группы.

«Высокопробное золото» (990 пробы, а иногда и выше) встречается в некоторых россыпных месторождениях и реже — в рудах.

Месторождения золота подразделяются на два вида:

а) коренные (рудные), где золото находится либо в свободном металлическом, либо в связанном, часто в тонкодисперсном, состоянии в твердых кристаллических породах или жильных минералах. Весьма распространенными золотосодержащими минералами в рудных месторождениях являются сульфиды;

б) 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 теллуром, называемые теллуридами. Химическое соединение золота с теллуром содержит золота 44% и теллура 56%. В природе близкий к нему минерал калаверит AuTe_2 содержит золота около 39% и серебра 3%. Все прочие теллуриды представляют собой изоморфные смеси теллуридов золота и серебра.

Примеси, входящие в состав самородного золота, изменяют его окраску. При со-

держании в золоте до 25% серебра оно имеет зеленовато-серебристый оттенок. С увеличением количества серебра цвет золота бледнеет, а при содержании серебра 60% желтая окраска совершенно исчезает. Медь придает золоту желтовато-красный оттенок.

Химически чистое золото — металл ярко-желтого цвета. В расплавленном состоянии золото зеленого цвета, а в тонкодисперсном виде — от пурпурового до синевато-серого и даже черного. Чистое золото — мягкий, ковкий, весьма тягучий металл с высокой плотностью ($19,3 \text{ г/см}^3$).

Плотность самородного золота несколько ниже, чем химически чистого, и колеблется в пределах $18—18,5 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления золота 1063°C . Температура кипения 2677°C .

Сплавление золота с другими металлами придает ему большую твердость, а в некоторых случаях и хрупкость (сплав с мышьяком, кадмием, висмутом, платиной, теллуром и особенно со свинцом). Примеси серебра (до 33%) и меди (до 12%) делают золото более твердым. Все металлы, образующие сплавы с золотом, понижают температуру его плавления.

При нагревании золота и его сплавов выше температуры плавления золото начинает улетучиваться. Летучесть золота зависит при этом от температуры, состава окружающей атмосферы, а также от содержания других примесей, понижающих поверхностное натяжение расплавленных металлов (теллур, селен, мышьяк, сурьма, ртуть, цинк и другие).

Золото образует соединения, в которых оно проявляет переменную валентность, равную единице и трем. Более устойчивы и характерны производные трехвалентного золота.

С кислородом золото не соединяется даже при высокой температуре. На него не действуют: соляная, азотная, серная, плавиковая и органические кислоты, а также расплавленные щелочи. Золото растворяет-

¹ Авторы: инж. И. Ф. Барышников, инж. Н. Н. Попова.

ся в царской водке, в водных растворах цианистых щелочей, а также в растворах тиокарбамида (тиомочевины) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в присутствии сульфатов или хлоридов других металлов.

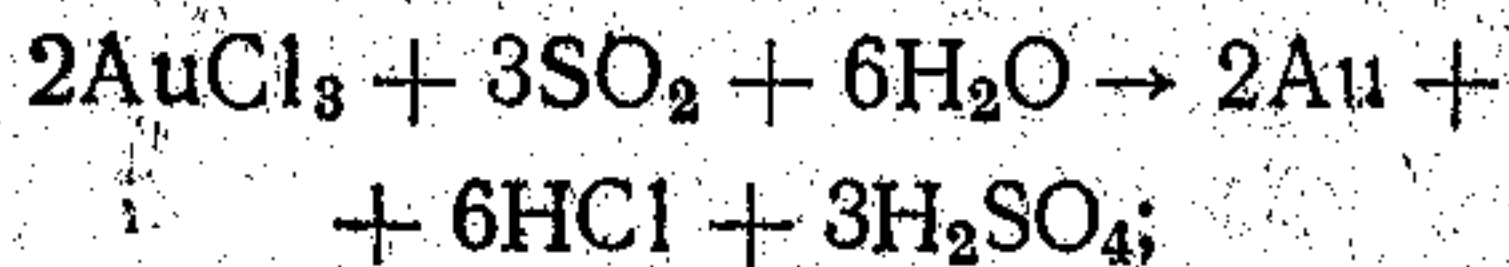
Из других элементов золото непосредственно соединяется только с хлором, бромом, йодом, мышьяком и фосфором. При соединении золота с хлором в присутствии воды образуется хлорное золото AuCl_3 . Эта соль легко распадается при температуре выше 180°C на хлор и хлористое золото $\text{Cl}_2 + \text{AuCl}$, а выше 220°C — на хлор и металлическое золото. Хлорное золото на свету постепенно разлагается. При растворении золота в царской водке образуется золотохлористоводородная кислота HAuCl_4 .

Способность золота и серебра растворяться в присутствии кислорода в растворах цианистого калия или натрия с образованием двойных комплексных солей — $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ и $\text{KAg}(\text{CN})_2$ — используется для извлечения золота и серебра из руд методом цианирования.

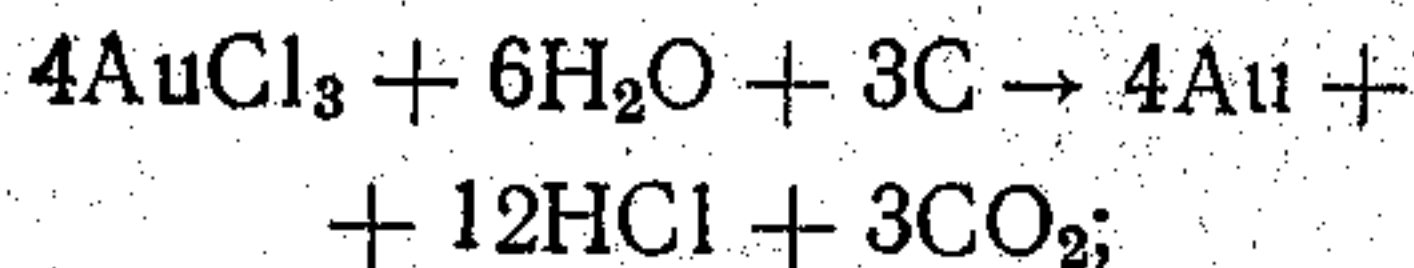
Золото, серебро и платина в ряду напряжений относятся к числу наиболее электроположительных металлов. Электрохимический потенциал золота по водороду составляет 1,8 в, для серебра 0,80 в и платины 0,95 в.

Известны следующие реакции осаждения золота из его солянокислых растворов [1, 2]:

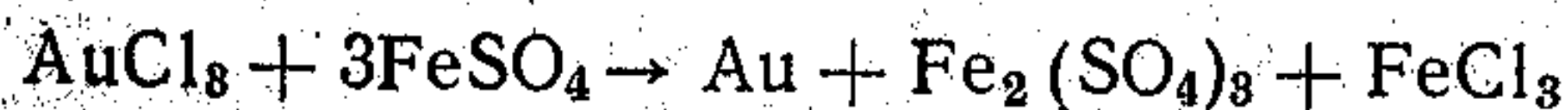
а) сернистым газом:



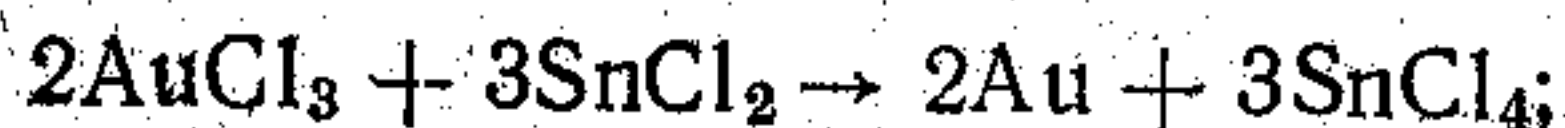
б) углеродом (углем):



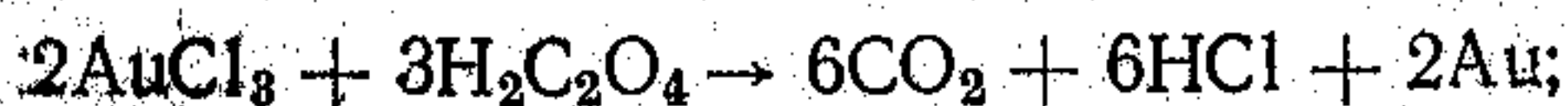
в) сернокислой солью закисного железа:



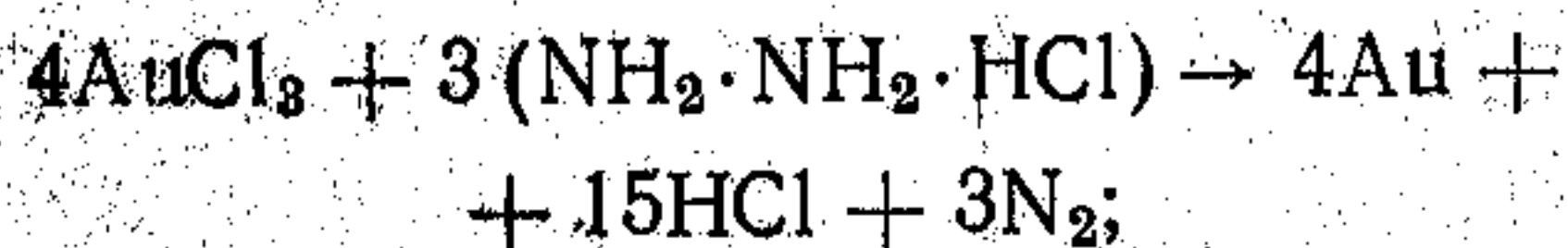
г) хлористым оловом (касси́ев пурпур):



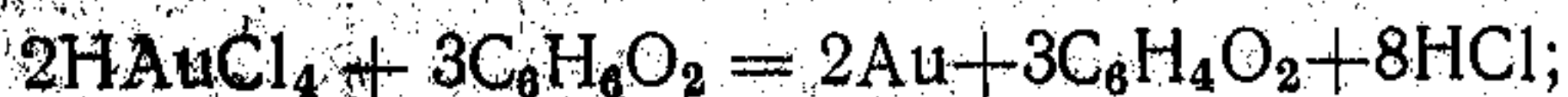
д) щавелевой кислотой:



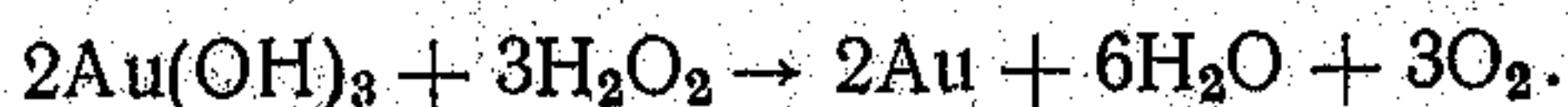
е) гидразином (солянокислым или сернокислым):



ж) гидрохиноном:



з) перекисью водорода:



Благородные металлы могут быть, кроме того, осаждены из растворов и некоторыми другими восстановителями, а также с помощью электролиза.

§ 2. Физические и химические свойства серебра

Серебро принадлежит к элементам первой группы периодической системы. Атомная масса серебра 107,87, порядковый номер 47.

В природе серебро встречается как в самородном состоянии, так и в виде соединений.

Важнейшее природное соединение — сернистое серебро — аргентит Ag_2S . Он встречается в виде примеси в медных, свинцовых и других рудах.

Чистое серебро — блестящий металл белого цвета. Оно тверже золота, но мягче меди.

Плотность серебра $10,5 \text{ г/см}^3$. Температура плавления $960,5^\circ\text{C}$. Температура кипения 1950°C . Из всех благородных металлов серебро обладает наивысшей электро- и теплопроводностью.

Серебро не окисляется на воздухе даже при нагревании, не подвергается действию воды и не вытесняет из кислот водорода, так как в ряду напряжений занимает одно из последних мест.

При содержании в воздухе небольшого количества сероводорода серебро темнеет и образует сернистое серебро Ag_2S — вещество черного цвета.

Хлор, бром и йод соединяются с серебром при обыкновенной температуре, а сера и мышьяк — при нагревании.

В подавляющем большинстве соединений серебро одновалентно.

Минеральные кислоты в большей или меньшей степени растворяют серебро. Крепкая серная кислота быстро растворяет его при нагревании, при этом в растворе образуется сернокислое серебро:



Азотная кислота, даже разбавленная и без нагревания, быстро растворяет серебро:



Под действием соляной кислоты серебро с поверхности превращается в хлористое, которое закрывает доступ кислоты к внутренним частицам, и дальнейшее растворение серебра прекращается.

Образование хлористого серебра — характерная качественная реакция на серебро.

Хлористое серебро — порошок белого цвета, практически не растворяющийся в

кислотах. От действия света хлористое серебро с течением времени темнеет вследствие выделения металлического серебра.

Летучесть серебра наблюдается в любой газовой атмосфере, но в восстановительной атмосфере она меньше, чем в окислительной.

Летучесть серебра объясняется присутствием в расплавленном металле растворенной окиси серебра, которая понижает поверхностное натяжение расплава. Особенно велики потери серебра в атмосфере хлора и в присутствии других легколетучих металлов.

В расплавленном виде золото и серебро способны поглощать газы. Серебро в обычной атмосфере поглощает до 22 объемов кислорода, который при застывании серебра интенсивно выделяется, вызывая разбрызгивание расплавленного металла и образуя наросты и вздутия в затвердевшем металле.

Подобно золоту, металлическое серебро растворяется в цианистых щелочах.

Серебро, так же как и золото, хорошо соединяется с ртутью, образуя серебряную амальгаму.

§ 3. Платина и металлы платиновой группы

К группе платиновых металлов относятся: платина, палладий, рутений, родий, осмий, иридий. Все платиновые металлы относятся к малораспространенным в природе элементам.

Платиновые металлы нередко встречаются в самородном состоянии, обычно все вместе, причем содержание платины в россыпях значительно превышает содержание остальных элементов платиновой группы.

По своим физическим и химическим свойствам платиновые металлы во многом сходны между собой.

В свободном состоянии элементы платиновой группы представляют собой очень тугоплавкие и труднолетучие металлы, обладающие высокой плотностью.

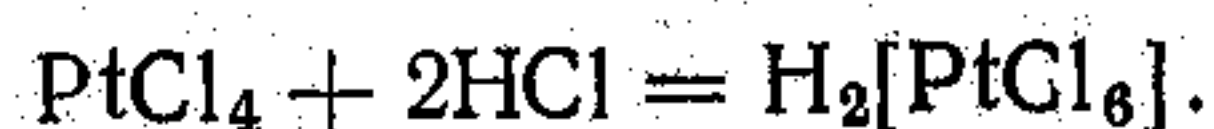
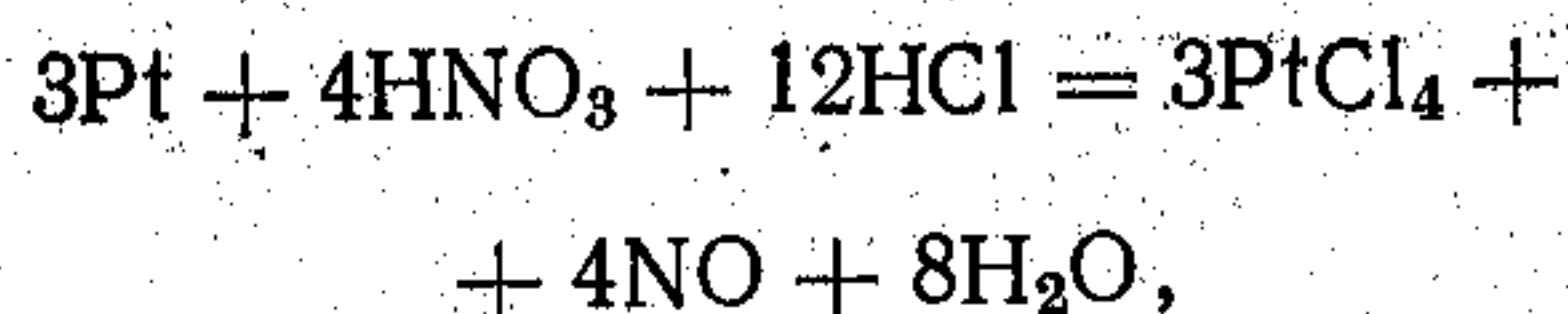
По цвету платиновые металлы трудно отличить один от другого; палладий и рутений имеют серебристо-белый цвет, осмий и иридий — оловянно-белый, платина — серовато-белый, а родий — серебристый, с бледно-голубым оттенком.

Металлы платиновой группы чрезвычайно стойки против химических воздействий различных реагентов.

Платина, рутений, родий, осмий, палладий и иридий образуют устойчивые сернистые соединения.

Все платиновые металлы в своих соединениях проявляют переменную положительную валентность от двух до шести, а рутений и осмий до восьми.

Платиновые металлы обладают большой склонностью к комплексообразованию. Например при растворении платины в царской водке образуется комплексная платинохлористоводородная кислота:



Способность платиновых металлов развивать э. д. с. определенной величины при соответствующей температуре используется для анализа бинарных или тройных сплавов этой группы металлов методом измерения т. э. д. с.

Главнейшие физические свойства благородных металлов показаны в табл. 1 [3].

§ 4. Изотопы благородных металлов [4]

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 — как бы «метка», позволяющая отличать радиоактивные изотопы от нерадиоактивных. На этом свойстве основано широкое применение радиоактивных изотопов под названием «меченых атомов» в технике для решения различных технологических задач, для изучения механизма химических реакций и т. д. Изотопы находят применение также и в технике количественного анализа. При анализе благородных металлов практическое значение получили радиоактивные изотопы золота: Au^{198} и Au^{199} .

В табл. 2 приведены важнейшие свойства искусственных радиоактивных изотопов благородных металлов.

Таблица 1

Важнейшие физические свойства благородных металлов

Показатели	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Атомная масса	101,07	102,905	106,4	107,870	190,2	192,2	195,09	196,967
Коэффициент линейного расширения от 0 до 100° С	0,99·10 ⁻⁵	0,86·10 ⁻⁵	1,19·10 ⁻⁵	1,80·10 ⁻⁵	0,68·10 ⁻⁵	0,67·10 ⁻⁵	0,89·10 ⁻⁵	1,43·10 ⁻³
Твердость по Бринеллю:								
Мн/м ²	2156	1362	490	245	—	1666	490	196
кг/мм ²	220	139	50	25	—	170	50	20
Твердость по шкале Мооса	6,5	—	4,8	2,7	7,0	6,5	4,3	2,5
Температура, °С:								
плавления	2450	1966	1554	960,5	2700	2440	1773,5	1063,4
кипения	4900	4500	4000	1950	5500	4900	4400	2677
Теплопроводность от 0 до 100° С:								
вт/(м·град)	—	88,2	71,4	420	—	79,8	71,4	294
кал/(см·сек·град)	—	0,21	0,17	1,0	—	0,19	0,17	0,70
Плотность, г/см ³	12,2	12,44	11,9	10,49	22,48	22,4	21,4	19,3
Удельная теплоемкость при 15° С:								
дж/г	0,256	0,250	0,250	0,235	0,130	0,134	0,139	0,131
кал/г	0,061	0,060	0,060	0,056	0,031	0,032	0,033	0,0313
Удельная электропроводность при 25° С, $\frac{1}{\text{ом·см}}$	—	16,6·10 ⁴	9,3·10 ⁴	63,3·10 ⁴	—	19·10 ⁴	9,5·10 ⁴	45,4·10 ⁴
Удельное электросопротивление при 18° С, ом/см·10 ⁶	14,5	[5,0	10,75	1,58	9,45	5,3	10,5	2,21

Таблица 2

Искусственные радиоактивные изотопы благородных металлов [4]

Элемент	Атомный номер	Массовое число	Период полураспада	Излучение
Au	79	195	37 мин	β^+
		(195*)	54 ч	γ
		196	13 ч	β^-
		197*	5,6 дня	γ
		198	2,72 дня	β^- , K
Ag	47	199	3,3 дня	β^-
		106	25 мин	β^+
		106*	8,2 дня	K
		107*—109*	40 сек	γ
		108	2,44 сек	β^-
Pt	78	108*—110*	225 дней	β^-
		110	24,17 сек	β^-
		(193)	49 мин	—
		197	19 ч	—
Pd	46	109	13 ч	β^-
		111	26 мин	β^-
		112	17 ч	β^-
Rh	45	104	41,8 сек	β^-
		104*	4,34 мин	γ
		105	45 дней	β^-
Ru	44	103	4 ч	β^-
		105	20 ч	β^-
Ir	77	(192)	68 дней	β^-
		(194)	1,5 мин	β^-
		(194*)	19,5 ч	β^-
Os	76	191	32 ч	β^-
		193	17 дней	β^-

Примечание. Индексом* обозначены изомерные ядра; в скобки заключены изотопы, достоверность которых недостаточно подтверждена; β^- —бета-лучи, β^+ —позитроны, γ —гамма-лучи, K—захват электронов.

§ 5. Сплавы благородных металлов

Благородные металлы обычно применяются в виде сплавов.

Золото образует сплавы со многими металлами. В промышленности наиболее важны сплавы золота со свинцом, медью, цинком, ртутью. Золото также легко растворя-

ется в сплавах сульфидов — медном и свинцовом штейнах.

С серебром и медью золото сплавляется во всех пропорциях с образованием твердых растворов. Сплавы золота с серебром (рис. 1) обладают [5] хорошей ковкостью и

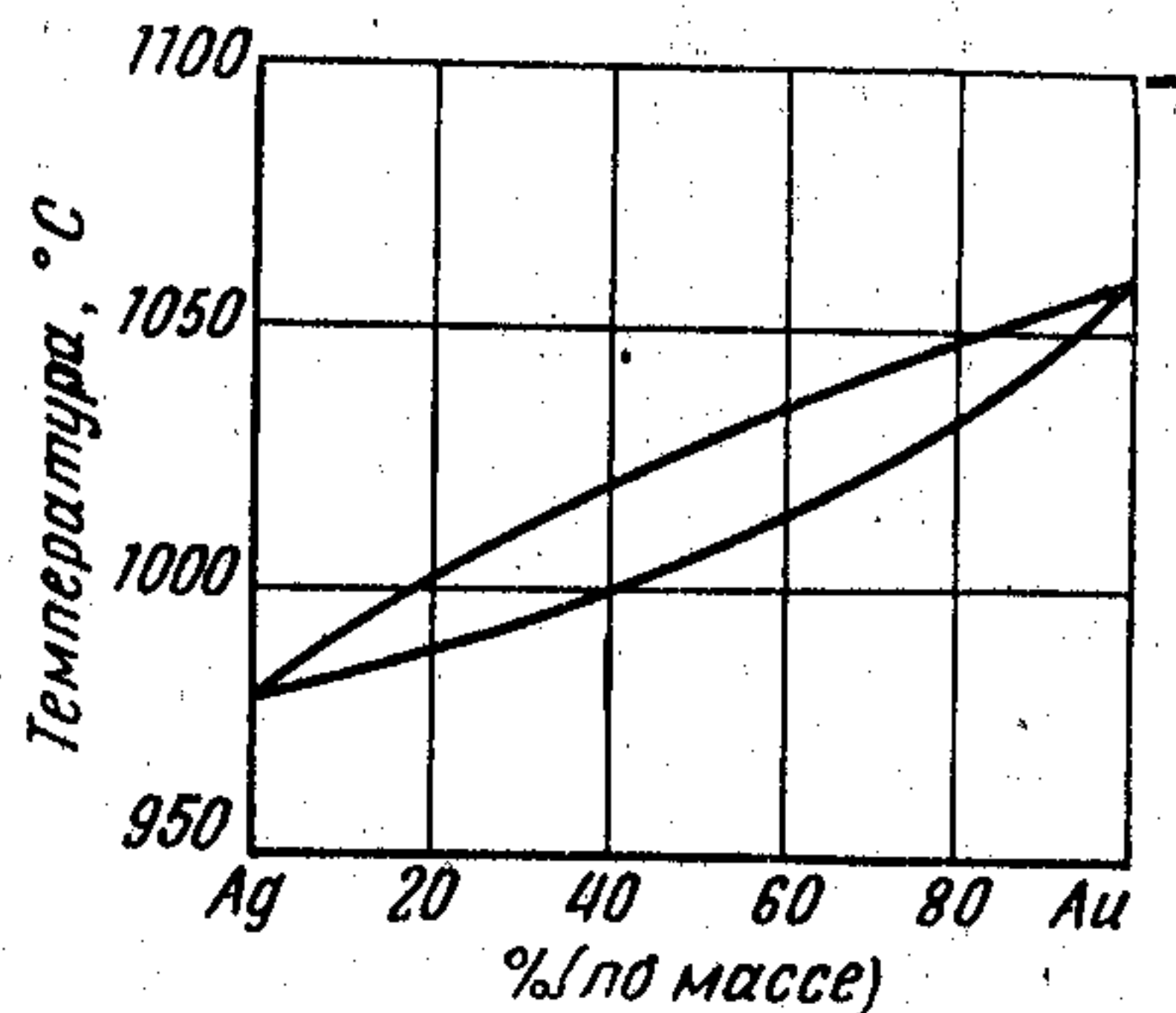


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Au—Ag

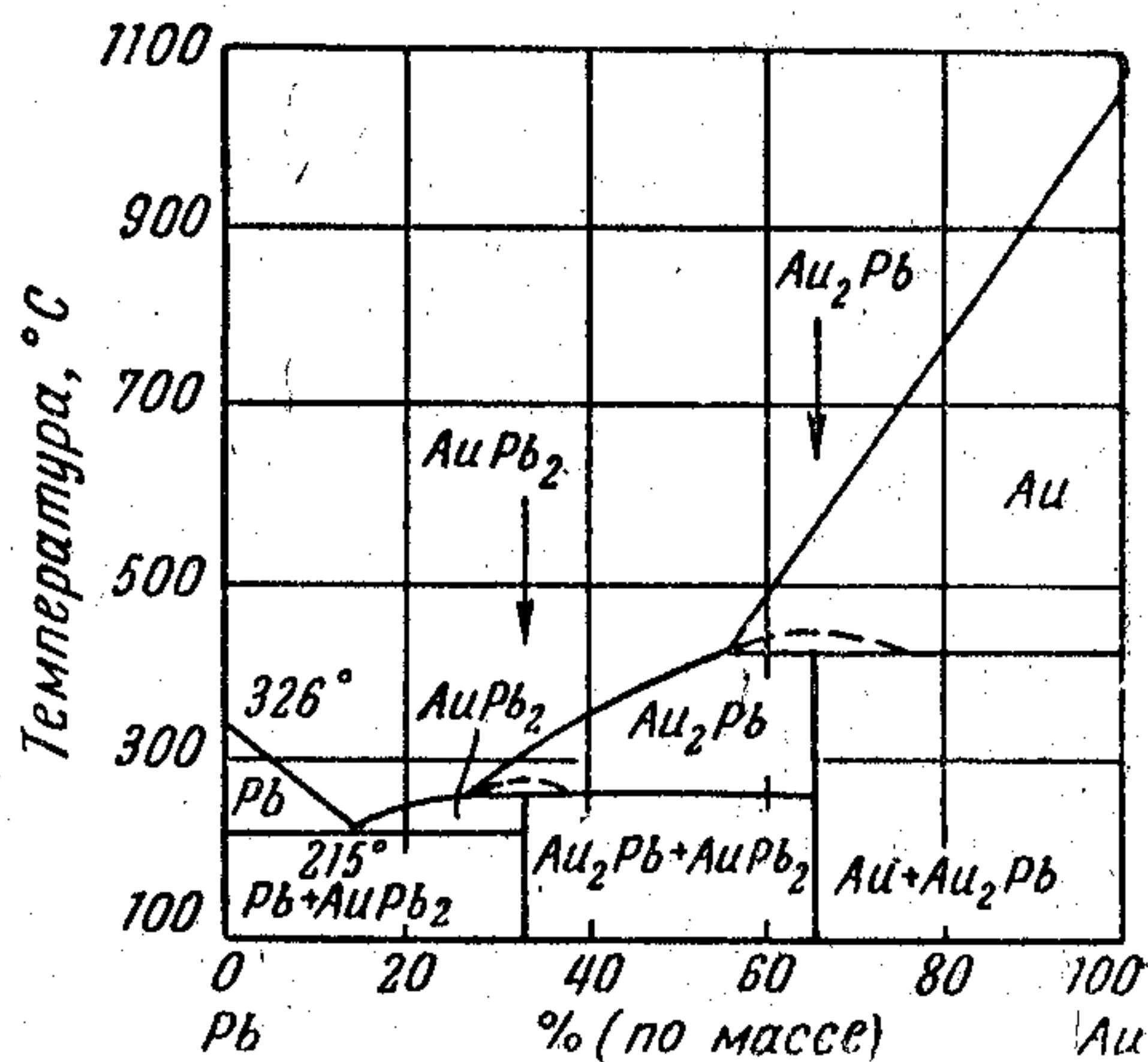


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Au—Pb

отличаются мягкостью; медь придает золоту твердость.

Сплавы золото — свинец (рис. 2) образуют два химических соединения, AuPb_2 и Au_2Pb . Соединение AuPb_2 образует со свинцом эвтектику, содержащую 14,8% Au, с температурой плавления 215°C. Свинец не дает твердых растворов с золотом. Сплавы золота со свинцом хрупки.

Сплавы золото — медь образуют непрерывный ряд твердых растворов. Твердый раствор с понижением температуры (при 425—450°C) переходит в два химических соединения: AuCu и AuCu_3 . Золото при высокой температуре хорошо извлекается сульфидами свинца и меди и переходит вместе с ними в состав заводских штейнов.

Сплавы ряда благородных металлов со ртутью называются амальгамами и представляют собой твердо-жидкие смеси.

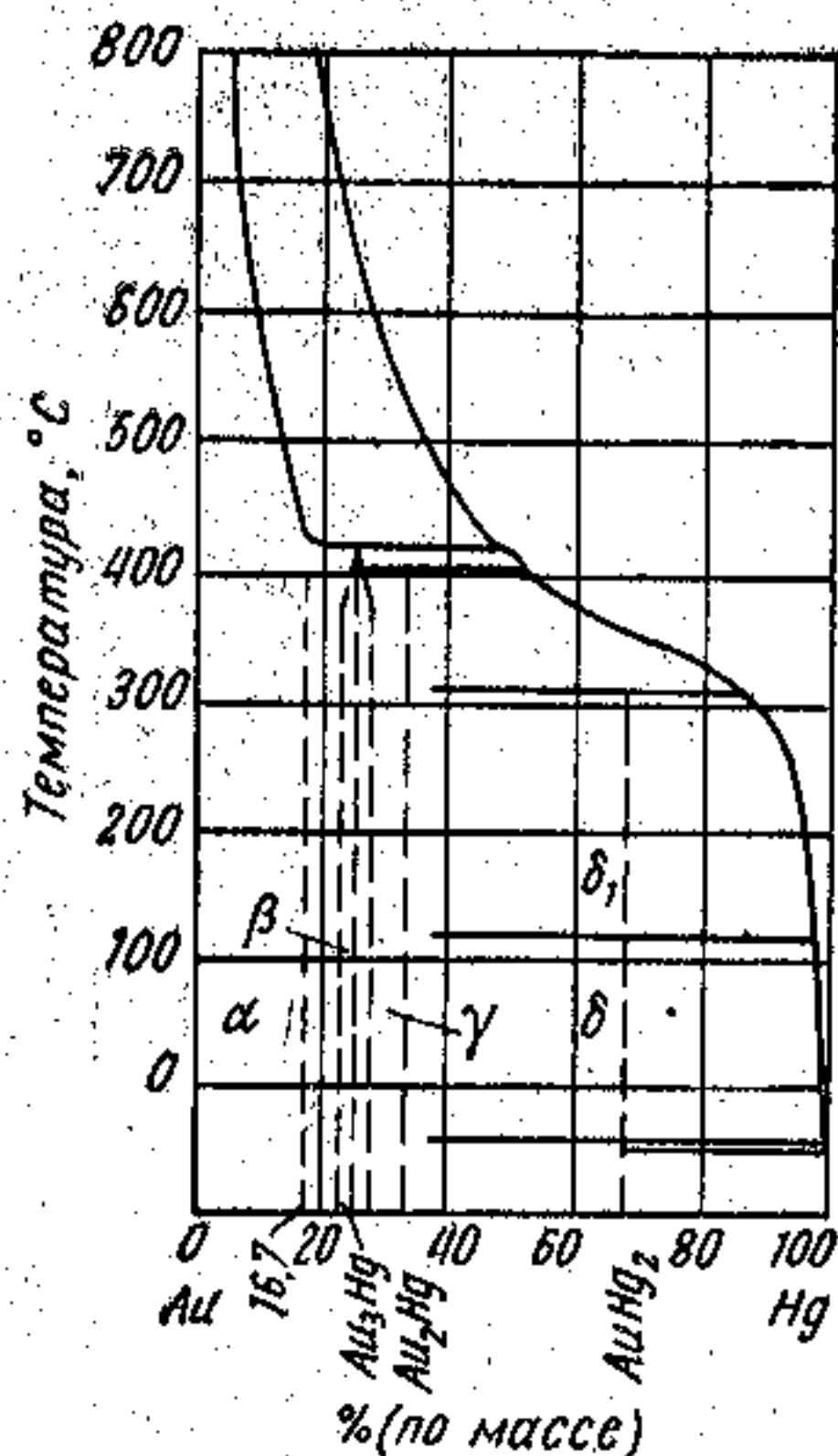


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Au—Hg

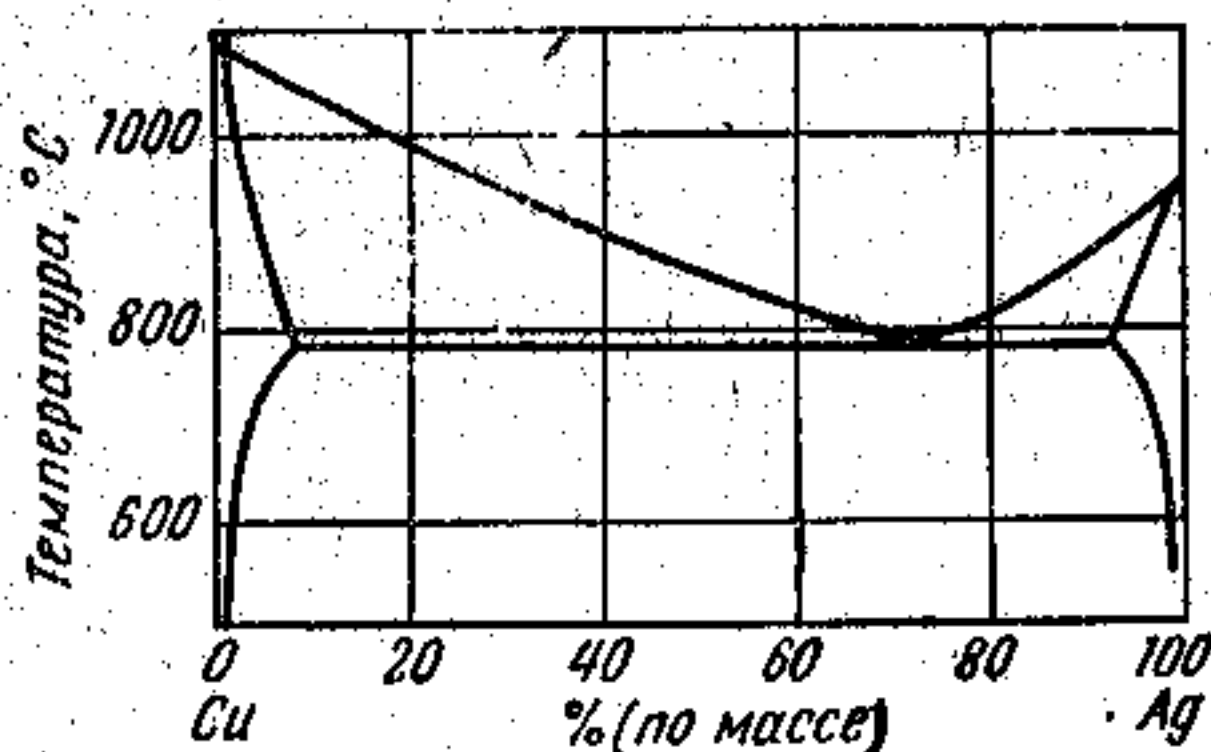


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Ag—Cu

Ртуть образует с золотом три соединения: AuHg_2 (фаза δ); Au_2Hg (фаза γ) и Au_3Hg (фаза β) и твердый раствор ртути в золоте с максимальной концентрацией

16,7% (атомн.) ртути (фаза α) (рис. 3). Растворимость золота в ртути при температуре 10—30°C находится в пределах 0,15—0,20%.

Сплавы золото — платина с содержанием платины до 25% (по массе) представляют собой твердые растворы платины в

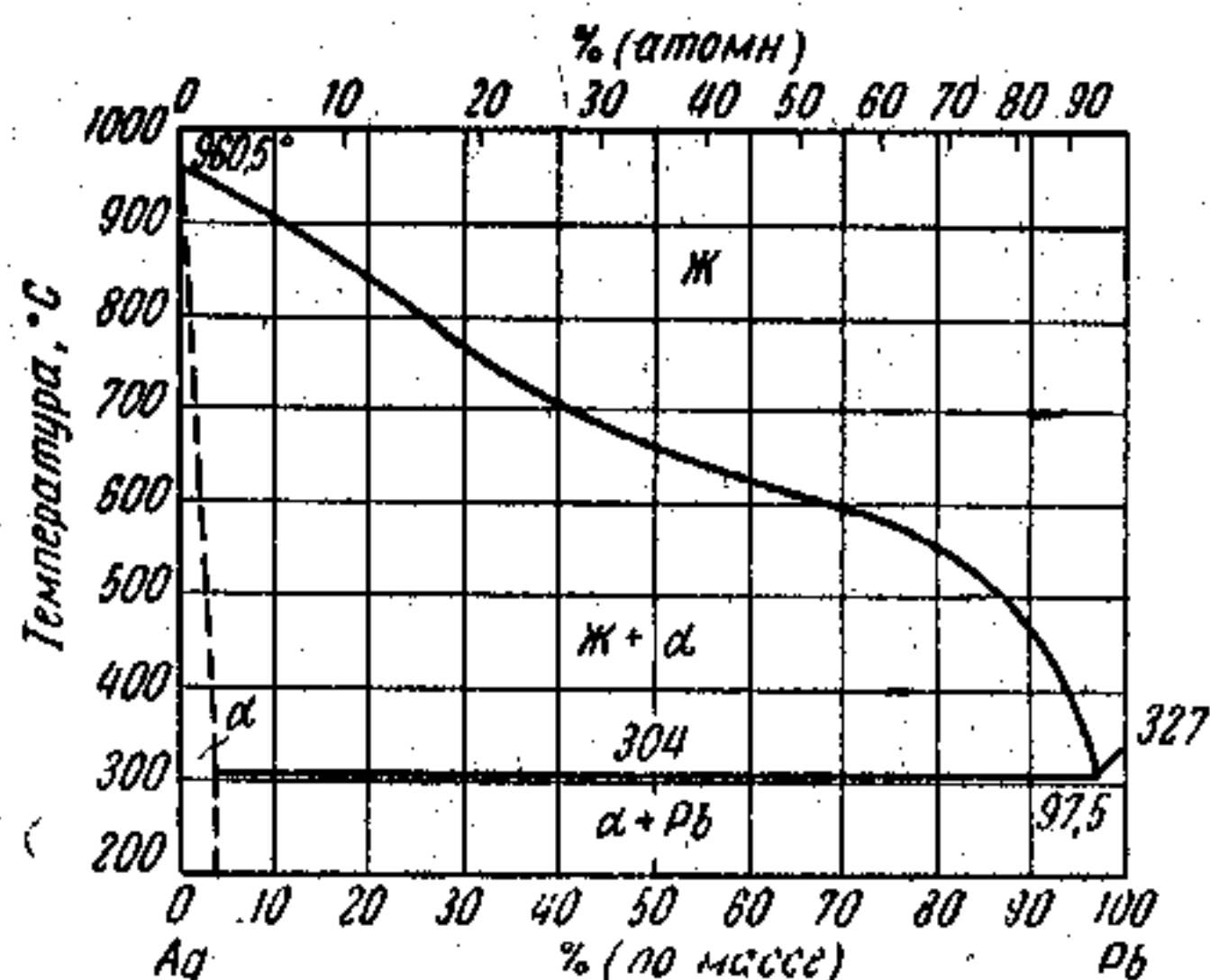


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ag—Pb

золоте, а сплавы с содержанием выше 80% платины — твердые растворы золота в платине.

Сплавы золото — палладий образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Серебро в расплавленном виде смешивается со многими металлами в любых соотношениях. Оно дает сплавы без образования химических соединений с медью, свинцом, золотом и металлами платиновой группы. Наибольшее значение из серебряных сплавов имеют сплавы, содержащие медь (рис. 4).

Сплавы серебро — свинец (рис. 5) в твердом состоянии образуют механические смеси. Сплавы, содержащие до 4% свинца, образуют твердые растворы при температуре ниже 900°C.

Сплавы серебро — ртуть образуют твердый раствор ртути в серебре, с предельной концентрацией серебра в 55% (по массе). При содержании в амальгаме 29—30% серебра образуется химическое соединение Ag_3Hg_4 .

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОБООТБИРАНИЯ¹

§ 6. Принципы пробоотбирания

Систематическое опробование руд, продуктов обогащения и металлургического производства — важнейшее звено контроля технологического процесса при добыче сырья и последующей переработке его с целью извлечения полезных компонентов [6, 7].

Процесс опробования состоит, как известно, из двух последовательно осуществляемых операций:

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

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

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

первая, или генеральная проба, отбираемая от большой массы исходного вещества или материала; отбор такой пробы — наиболее сложная и дорогая часть процесса пробоотбирания;

частные, или промежуточные пробы, отбираемые при сокращении первой пробы; средняя лабораторная, или конечная проба, поступающая в лабораторию для анализа.

На горнодобывающих предприятиях, обогатительных фабриках, металлургических заводах и при геологоразведочных работах пробы весьма часто приходится брать от больших масс руд, концентратов и металлургических продуктов, между тем как для химического и пробирного анализа в лаборатории направляют среднюю пробу этих материалов, чаще всего не более 1—2 кг.

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

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

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

В зависимости от назначения пробы конечная масса ее может быть различной. Например, для целей химического анализа

масса средней лабораторной пробы может быть принята 50—200 г. Для пробирного анализа на благородные металлы средняя проба должна быть не менее 250—2000 г с тем, чтобы в зависимости от содержания в ней благородных металлов от нее можно было бы взять несколько навесок (2—8) по 25, 50, 100 или даже 200 г. Указанная проба для анализа должна быть измельчена до крупности 0,1—0,074 мм.

Для лабораторного исследования масса конечной пробы определяется в зависимости от объема и целей исследования и обычно составляет 50—2000 кг.

Для получения представительной средней пробы исходную руду подвергают стадийному дроблению, перемешиванию и сокращению до минимально допустимой при данной крупности измельчения массы. Необходимая и достаточная масса материала, отбираемого для получения представительной пробы от руд, содержащих цветные и благородные 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 опробуемом материале.

Зависимость между массой пробы, до которой допустимо вести сокращение, и крупностью составляющего ее материала длительное время изучалась различными исследователями.

Везин (1886 г.) считал [8, 9], что при сокращении пробы число частиц или кусков в ней должно оставаться постоянным. При одинаковом размере и правильной кубической или шарообразной форме кусков, составляющих пробу, число кусков будет оставаться постоянным на всех стадиях сокращения пробы, если массы ее на различных стадиях будут находиться в пропорции

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3},$$

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 .

¹ При составлении настоящей главы ценные указания и советы получены от канд. геол.-минералог. наук П. Л. Каллистова.

Вводя коэффициент пропорциональности K , приведенную зависимость можно представить в виде уравнения

$$W = Kd^3. \quad (1)$$

Рудные материалы и отбираемые от них пробы состоят, как известно, из частиц, имеющих неодинаковые размеры, которые изменяются в пределах от микрометров до некоторого максимума, обусловливаемого физическими свойствами опробуемого рудного материала и типом применяемых дробильных устройств, контрольных грохотов и сит. При использовании принципа Везина в процессе сокращения проб расчетную величину диаметра частиц d принимают равной диаметру кусков максимального размера, т. е. размеру отверстий грохота или сита.

Так как масса пробы, согласно формуле Везина, определяется в виде функции третьей степени от диаметра кусков, то расчеты по максимальному размеру кусков приводили к получению очень больших значений W . Учитывая, что количество кусков максимального размера, близкого к размеру отверстий данного сита или грохота, составляет обычно очень малую долю общего числа кусков в пробе, правильное было бы рассчитывать массу, до которой может быть сокращена проба, пропорционально не максимальному, а среднему диаметру кусков, составляющих основное количество материала. Вместе с тем принцип Везина не учитывает того обстоятельства, что крупные куски по своему составу ближе к среднему содержанию полезного компонента, чем мелкие, взятые в том же количестве. Следовательно, проба крупно дробленого материала может состоять из меньшего числа кусков, чем проба того же материала, но раздробленного более тонко. Поэтому при отборе пробы было бы неправильным сохранять одинаковый коэффициент сокращения для всех последовательно осуществляемых стадий измельчения. Без учета этих поправок сокращение проб по формуле Везина, как правило, дает весьма завышенные массы проб, осложняющие их обработку.

Брунтон спустя 30 лет [8] предложил другую формулу, определяющую зависимость массы проб не только от величины кусков руды, степени ее однородности и богатства содержания, но и от целого ряда других факторов. Формула, предложенная Брунтоном, имела следующий вид:

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

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 избытке или недостатке в данной пробе;

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

P — допустимая ошибка опробования, равная ошибке химического анализа в относительных процентах.

Более теоретически обоснованная формула Брунтон повторяет, однако, спорное положение Везина о зависимости массы пробы от куба диаметра максимальных частиц и, кроме того, вносит в дело опробования ряд субъективных элементов, затрудняющих получение надежных результатов.

Ричардс на основе анализа работы многих предприятий по опробованию руд пришел к выводу, что изменение массы проб, обеспечивающих надежную точность опробования, приблизительно пропорционально изменению квадрата максимальных частиц. Положения Ричардса впоследствии были проверены Чечотом применительно к ряду типичных золотосодержащих руд, что позволило ему предложить следующее уравнение для расчета необходимой массы проб:

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

где W — масса первоначальной пробы, кг;

d — диаметр куса максимального размера, мм;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от характера руды.

В формуле Ричардса — Чечотта (2) показатель степени, равный 2, в значительной степени погашает преувеличение масс проб вследствие определения массы их по максимальному диаметру, а не по среднему. В работах Ричардса — Чечотта была также показана необоснованность утверждений Везина о необходимости сохранения постоянного значения коэффициента K при сокращении различных по составу и однородности проб. Число частиц, которое необходимо иметь в пробе в процессе ее сокращения, по мнению этих исследователей, зависит главным образом от содержания интересующего компонента в руде, от размеров минерала, содержащего этот компонент (величины вкрапленности и равномерности распределения этого минерала в общем количестве рудного материала).

Изложенные принципы позволили Ричардсу — Чечотту предложить известную в теории опробования таблицу, определяющую

щую зависимость коэффициента K от крупности руды, неоднородности ее состава и ценности интересующего компонента (табл. 3).

Таблица 3

Предельные массы проб, кг,
в зависимости от диаметра наибольшего
куска и ценности опробуемой руды
(по Ричардсу — Чечотту)

Диаметр наи- большего куска в мм	Очень убогие или очень однородные руды, $K \approx 0,2$	Убогие или однородные руды, $K \approx 0,7$	Средние руды		Богатые или неоднородные руды $K \approx 9$	Золотые ру- ды (минимум)
			$K \approx 1,6$	$K \approx 3,5$		
203,2	8720	29060	—	—	—	—
152,4	4900	16340	36320	—	—	—
127,0	3400	11350	25220	—	—	—
101,6	2180	7260	16140	36320	—	—
76,2	1225	4080	9000	20400	—	—
63,5	850	2840	6300	14190	36320	—
50,8	544	1820	4030	9080	23340	4540
38,1	306	1020	2270	5110	13075	2270
31,8	212	710	1580	3550	9080	—
25,4	136	455	1010	2270	5811	908
19,0	76	255	570	1280	3270	454
15,9	53	180	400	890	2270	—
12,7	34	110	250	570	1450	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	0,38	0,100	—
0,074	0,002	0,004	0,009	0,019	0,050	—

Дальнейшие исследования показали, однако, что величина показателя степени в уравнении, определяющем зависимость массы пробы от диаметра частиц составляющего ее материала, не может быть величиной постоянной для руд различного типа и требует также корректировки на основе следующих соображений. Известно, что при крупном измельчении руды присутствие в пробе крупных кусков меньше влияет на среднее содержание металла, чем при тонком измельчении. В последнем случае количество сrostков в пробе значительно сокращается и появляется вместе с тем много мелких кусков, состоящих только из одного компонента. Избыток или недостаток этих частиц в пробе будет уже больше

влиять на результаты определения среднего содержания интересующего компонента, что в свою очередь требует более резкого увеличения числа частиц в пробе при тонком измельчении, чем при крупном, причем диапазон этого возрастания для проб различных руд при одном и том же интервале изменения крупности материала должен быть разным. Учитывая эти соображения, Демонд и Халфердаль предложили формулу следующего вида [9]:

$$W = Kd^a, \quad (3)$$

где a — для руд разного типа принимается равным 1,5—2,7. Δ

Коэффициент K в формуле (3) зависит прежде всего от содержания определяемого компонента в руде, от размеров вкрапленности рудных минералов, от характера их распределения в рудном материале, т. е. в конечном счете от неоднородности рудного материала при постоянном диаметре частиц, равном единице.

Значение показателя степени a определяется при этом двумя положениями:

1) он отражает изменение неоднородности пробы и регулирует изменение числа частиц в пробе по мере ее измельчения (учитывая фактор вкрапленности);

2) он корректирует соотношение крупности частиц в пробе и погашает преувеличение массы проб, происходящее за счет вычисления их по максимальному, а не по среднему диаметру. В этом значении показатель степени a зависит главным образом от механических свойств рудного материала: крупности, вязкости, трещиноватости, спайности и прочих особенностей, определяющих средний размер и форму частиц.

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

Советские исследователи (К. Л. Пожарицкий, Н. 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 [10—16].

По данным К. Л. Пожарицкого, надежные результаты при сокращении проб золоторудных месторождений достигаются при условиях, приведенных в табл. 4. Из табл. 4 видно, что коэффициент K не постоянен и возрастает по мере измельчения пробы.

При разведке и эксплуатации золотых месторождений в связи с тем, что содержание золота в блоке подсчитывают не по одной, а по значительному количеству проб, К. Л. Пожарицкий допускает возможность использования и более простой схемы сокращения этого типа проб без ущерба для точности опробования.

Он рекомендует в этом случае пользоваться данными табл. 5.

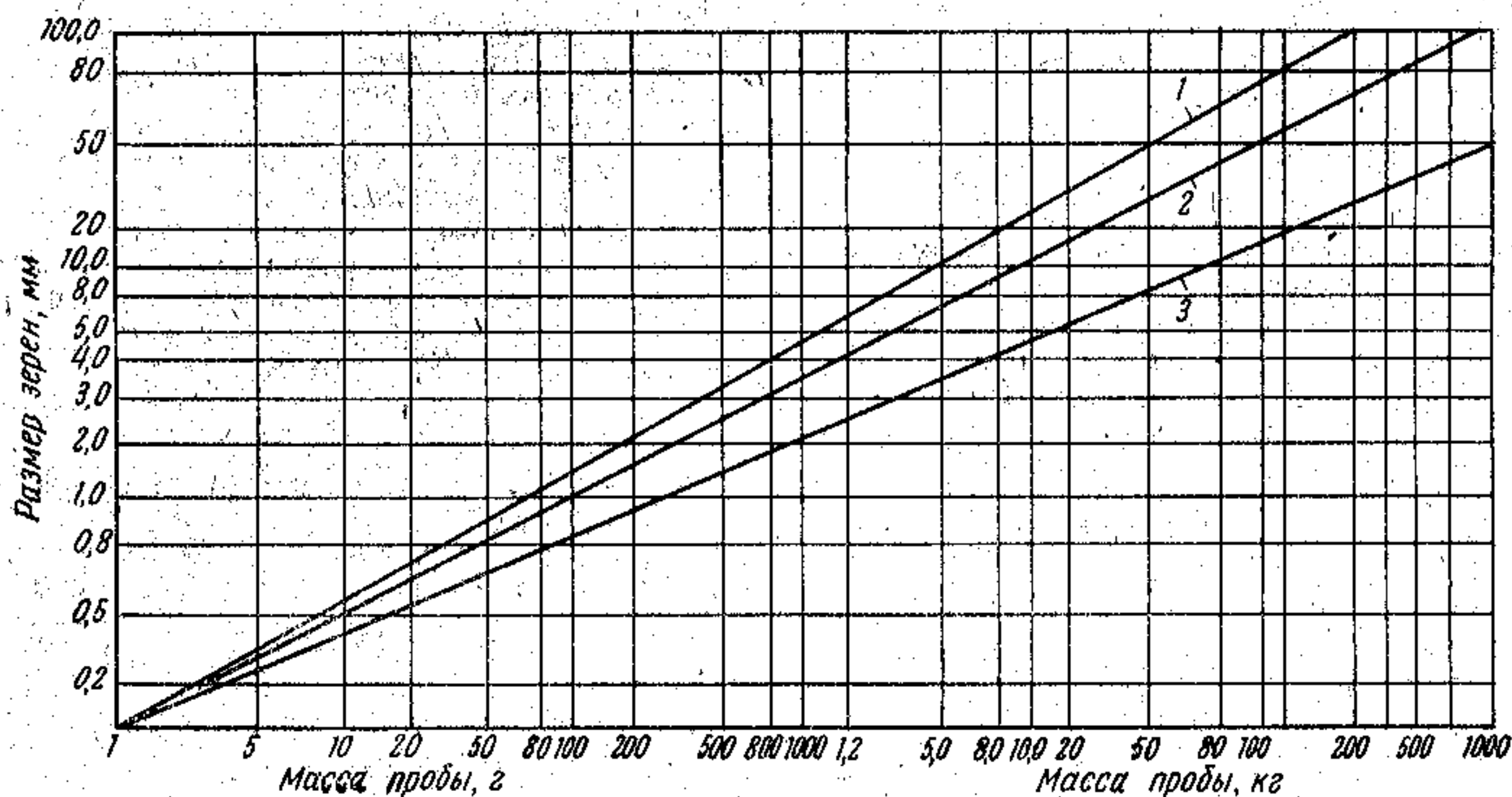


Рис. 6. Логарифмическая диаграмма обработки проб различных руд, по К. П. Пожарицкому:
 1 — пробы весьма равномерных руд ($\alpha=1,8$); 2 — пробы равномерных руд ($\alpha=2,0$); 3 — пробы нерав-
 номерных руд ($\alpha=2,5$)

Таблица 4

Надежная масса пробы золотосодержащей руды для различной крупности частиц

Диаметр кусков, мм	Надежная масса пробы, кг	Коэффициент К, рассчитанный по формуле $W=Kd^2$	Диаметр кусков, мм	Надежная масса пробы, кг	Коэффициент К, рассчитанный по формуле $W=Kd^2$
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

Учитывая, что в формуле Демонда и Халфердаля показатель степени дробный, что затрудняет использование ее в прямом виде, К. Л. Пожарицкий предложил с помощью логарифмирования представить указанную зависимость в виде уравнения линии, т. е.

$$\lg W = \lg K + a \lg d. \quad (4)$$

На графике по абсциссе откладывают массы проб, а по ординате — величины соответствующих им кусков руды в миллиметрах. Точки пересечения обоих координат характеризуют при этом необходимые

Таблица 5

Надежная масса пробы золотосодержащей руды при разведке и эксплуатации золоторудных месторождений

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

соотношения между диаметрами кусков руды и массами отвечающих им проб.

Логарифмические диаграммы обработки проб различных руд, по К. Л. Пожарицкому, представлены на рис. 6.

Н. В. Барышев применительно к разведке руд медноколчеданных и полиметаллических месторождений на основе экспериментальных работ, проведенных в 1934—1935 гг., рекомендует пользоваться данными табл. 6.

При геологоразведочном опробовании золотосодержащих руд, как показали работы

Таблица 6

Значения коэффициента K в уравнении $W = Kd^2$

Категория проб	Значение коэффициента K	Типы руд	Надежные массы пробы, кг, при наибольшем диаметре кусков в них, мм					
			50	20	10	5	2,5	1,0
I	0,02	Весьма равномерные руды. Серноколчеданные и медноколчеданные руды некоторых уральских месторождений. Свинцовые и галмейно-смитсоновые руды Ачисая. Мышьяковые руды Ново-Троицкого месторождения и др.	50	8	2	0,5	0,12	0,02
II	0,05	Равномерные руды. Сплошные медноколчеданные руды Урала (дегтярские, красноуральские и др.). Никелевые руды Актюбинска. Полиметаллические руды Буронского месторождения и др.	125	20	5	1,25	0,32	0,05
III	0,20	Неравномерные руды. Большинство полиметаллических руд и мелкокрапленных золотых. Сплошные вкрапленные руды некоторых уральских месторождений и др.	500	80	20	5	1,25	0,20

Примечание. Пользоваться таблицей рекомендуется при определении основных компонентов проб. При определении рассеянных компонентов значения K должны быть увеличены для категории I до 0,05, иногда и до 0,2; для категории II — до 0,02 и для категории III — до 0,5.

П. Л. Каллистова [17, 18], главнейшим фактором, определяющим степень неравномерности содержания золота в рудном материале, от которого зависит необходимая величина коэффициента K , а с ней и величина необходимой массы пробы, является размер золотинок, часто широко изменяющийся даже в пределах одного месторождения. Указанные особенности позволили П. Л. Каллистову распределить золотосодержащие руды по сложности опробования на три группы.

К первой группе отнесены руды месторождений или их зон, в которых относительное количество крупных золотинок весьма мало по отношению к мелким. Это преимущественно руды с невидимым золотом.

Ко второй группе отнесены руды месторождений или их отдельных зон, в которых наряду с мелкими золотишками в относительно большом количестве присутствуют средние (от 0,1 до 0,6 мм).

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

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

Группа руд	Первая	Вторая	Треть
Значение K	0,2	0,4	0,8—1,0

Небольшие по массе разведочные, бороздовые и задирковые пробы целесообразно обрабатывать при этих значениях K по уравнению $W = Kd^2$. Пробы со значительной начальной массой (более 30—50 кг) можно обрабатывать по формуле $W = Kd^{1,8}$ при тех же значениях коэффициента K .

Металлические руды в целом по степени сложности обработки проб могут быть подразделены на 5 категорий, представленных в табл. 7.

Оптимальные массы проб золотосодержащих руд, подсчитанные при этих значениях K и a , можно надежно определить по табл. 8.

Для руд крупностью 8 мм и более, при которой бороздовые и значительную часть задирковых проб обычно еще не сокращают, массы последних подсчитаны по уравнению $W = Kd^{1,8}$. Для измельчений минус 5 и минус 3 мм, при которых можно начинать сокращение наиболее распространенных видов разведочных проб, массы подсчитаны по уравнению $W = Kd^2$.

Приведенными выше значениями показателя степени $a=1,8$, как и $a=2$, в урав-

Таблица 7

Значения K и a в уравнении $W = Kd^a$, рекомендуемые Н. В. Барышевым
и П. Л. Каллистовым [19, 20]

Категория в об- щей классифика- ции металличе- ских руд	Группа золотосодер- жащих руд	Руды черных, цветных и редких металлов	Руды благородных металлов	Значение коэф- фициента K	Значение a для обработки проб	
					бороздо- вых и дру- гих малой массы	вало- вых
I	—	Весьма одно- родные руды	—	0,05	2,0	—
II	—	Руды с равно- мерным распре- делением компо- нента	—	0,10	2,0	—
III	Первая	Неравномерные руды	Весьма равномерные золотосодержащие руды с мелким золотом (от дисперсного до тысячных и сотых долей мм)	0,2	2,0	1,8
IV	Вторая	—	Неравномерные золото- содержащие руды, ха- рактеризующиеся нали- чием наряду с мелкими средних золотинок (до 0,6 мм)	0,4	2,0	1,8
V	Третья	—	Весьма неравномерные золотосодержащие руды, характеризующиеся нали- чием наряду с мелкими и средними крупными зо- лотинками (более 0,6 мм)	0,8— 1,0	2,0	1,8

Таблица 8
Оптимальные массы проб, подсчитанные
при разных значениях K и a

Измель- чение мм	Значение a	Массы проб золотых руд, кг			
		первая группа, $K=0,2$	вторая группа $K=0,4$	третья груп- па	
				$K=0,8$	$K=1,0$
—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	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	Конеч- ная проба	0,8	0,8	1,6	2,0

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

нении $W = Kd^2$ можно руководствоваться только при вычислении масс проб не разделенных по крупности материалов. Для руд, из которых мелочь предварительно удалена грохочением (при первой стадии сокращения), значение $a = 1,8 \div 2,0$ будут малы.

§ 7. Выбор схемы сокращения проб [9]

Факторами, определяющими выбор схемы сокращения пробы, являются:

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

Вещественный состав материала влияет на выбор коэффициента K и показателя степени a в формуле, определяющей надежную массу пробы:

$$W = Kd^a.$$

Характеристика крупности показывает, какова должна быть степень измельчения:

$$\varepsilon = \frac{d_1}{d_m}$$

при переходе от большей массы первой пробы W_1 к малой массе конечной пробы W_m

при степени сокращения $S = \frac{W_m}{W_1}$,

где ε — степень измельчения;

d_1 — первоначальный диаметр кусков;

d_m — конечный диаметр кусков.

При сокращении пробы руды в общем виде возможны два случая:

а) исходный диаметр кусков руды настолько велик, что требуется дробление или измельчение руды в две или несколько стадий;

б) куски руды малы и соответствуют конечному размеру пробы (дробление не требуется).

При сокращении значительных масс материала в схему пробоотбирания, как правило, включают операции поверочного и контрольного грохочения. При пробах с малой массой вспомогательное грохочение исключается.

При выборе степени сокращения, осуществляемого за одну стадию, соотношение между массой сокращаемой пробы W_m , размером наибольшего куска d , определяющего массу сокращенной пробы W_{m+1} , и степенью сокращения S устанавливается по формуле

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

Кроме этого, при выборе степени измельчения $\varepsilon = \frac{d_n}{d_{n+1}}$ необходимо предусматривать также и удобную степень сокращения

$$S = \frac{W_n}{W_{n+1}}.$$

Для нахождения числа приемов сокращения (m) и соотношения между степенью измельчения и сокращения можно воспользоваться следующими формулами.

Если $W_n = Kd_n^2$ и $W_{n+1} = Kd_{n+1}^2$, то

$$\begin{aligned} \frac{W_n}{W_{n+1}} &= \frac{d_n^2}{d_{n+1}^2}, \text{ или } \varepsilon = \frac{d_n}{d_{n+1}} = \\ &= \sqrt{\frac{W_n}{W_{n+1}}} = \sqrt{S}, \end{aligned}$$

т. е. необходимая степень измельчения ε равна корню квадратному из заданной степени сокращения.

При квартовании проба после каждого приема обычно сокращается в два раза, т. е. $W_n = 2W_{n+1}$. Отсюда число приемов сокра-

щения в одной стадии m при квартовании может быть найдено из соотношения

$$S = \frac{W_n}{W_{n+1}} = 2^m,$$

откуда

$$\varepsilon = \sqrt[m]{2^m} = 2^{\frac{m}{2}}; \lg \frac{m}{2} = \frac{m}{2} \lg 2,$$

или

$$m = \frac{2 \lg \varepsilon}{\lg 2} = \frac{2}{0,301} \lg \varepsilon = 6,65 \lg \varepsilon.$$

Если $\varepsilon = 2$, 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 нахождения степени сокращения

Степень измельчения для случая применения валковой дробилки может быть принята равной 8. Найти число приемов сокращения в одну стадию, если проба подвергнута дроблению на валках и подлежит дальнейшему максимально возможному сокращению.

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

следовательно, дробление в валковой дробилке позволит применить 6 приемов сокращения пробы в одну стадию при степени сокращения 64.

Пример. Требуется сократить пробу вольфрамовой руды до лабораторной пробы массой $W_n = 0,3$ кг. Проба характеризуется первоначальным распределением в ней зерен вольфрамита. Ввиду этого в формуле $W = Kd^2$ при $a = 2$ коэффициент $K = 0,2$. Начальная масса пробы $W_n = 80$ кг, размер наибольших кусков $d_1 = 20$ мм.

Размер наибольшего куска лабораторной пробы определяется по формуле

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

При сокращении пробы в n раз (число n кратно двум) необходимо соблюдение следующего условия:

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

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

Для дробления в первой стадии сокращения следует применить щековую дробилку со степенью измельчения, равной 4. В этом случае $d_2 = \frac{20}{4} = 5$ мм. Это дает возможность сократить пробу до массы $0,2 \cdot 5^2 = 5$ кг, т. е. степень сокращения S должна находиться в пределах $\frac{80}{5} = 16$. Число приемов сокращения m находим из уравнения $2m = S = 16$, откуда

$$m = \frac{\lg 16}{\lg 2} = \frac{4 \lg 2}{\lg 2} = 4.$$

При опробовании веществ, содержащих ковкие включения, от просеивания пробы в предпоследних стадиях сокращения следует воздержаться. В этом случае следует отсеять металлические включения, взвесить отсеvy и пробу, проанализировать отсеvy и произвести пересчет содержания в отсеve на начальное содержание.

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 и степень сокращения $S = 16$. Таким образом будет получена проба массой $\frac{5000}{16} = 312,5$ г.

Размер наибольшего зерна будет $\frac{5}{4} = 1,25$ мм, что соответствует поставленному условию.

При определении размера первой пробы следует иметь в виду, что величина ее тем больше, чем больше опробуемая партия и чем выше неоднородность вещества.

На пробоотбирательных установках, принимающих руду из различных участков месторождений, первую пробу чаще всего берут в пределах 10—20% от всей руды со степенью сокращения $S = 5 \div 10$. В отдельных случаях, при взятии проб от небольших партий весьма богатых и неоднородных руд, в первую пробу отбирают (методом квартования) 50% исходной массы, при этом дальнейшие сокращения пробы производят также квартованием. Этот порядок применяется и при разделке проб, поступающих на технологические испытания.

В случае большей однородности поступающей руды (или малой ценности ее) массу первой пробы можно сократить до 5% и менее.

Примеры расчетов допустимого сокращения и необходимого измельчения геологоразведочных проб [18, 21, 22].

Пример 1. Проба взята способом борозды. Начальная масса пробы 20 кг, максимальная крупность кусков 50 мм, требуется ее сократить до 2 кг. До какого раз-

мера зерен можно дробить эту руду для обеспечения необходимой степени сокращения?

Руда данного месторождения относится к первой группе, для которой коэффициент K может быть принят равным 0,2. Подставляя это значение K в уравнение $W = Kd^2$, имеем

$$20 = 0,2 d^2; \quad d = \sqrt{\frac{20}{0,2}} = \sqrt{10} \approx 3,5,$$

или округляя (до ближайшей меньшей целой), получаем $d = 3,0$ мм. Это же решение мы можем найти в табл. 8, где крупности 3 мм при $K = 0,2$ соответствует необходимая масса пробы, равная 1,8 кг.

Пример 2. Валовая проба массой 1 т измельчена до минус 30 мм. Определить, до какой массы может быть сокращена проба при этой крупности?

Наиболее распространенный размер золотинок в кварцевой руде, представленной пробой, достигает 0,2 мм. В этих условиях значение K может быть принято равным 0,4, обработку пробы при такой сравнительно большой массе целесообразно вести по уравнению $W = Kd^a$ при $a = 1,8$.

При $K = 0,4$, $a = 1,8$ и $d = 30$ мм находим $W = 0,4 \times 30^{1,8}$ или $\lg W = \lg 0,4 + 1,8 \lg 30 = 1,603 + 1,8 \cdot 1,48 = 1,603 + 2,66 = 3,263$, или $W = 180$ кг.

По табл. 8 при крупности 30 мм и $K = 0,4$ масса пробы определяется равной 184 кг.

При начальной 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, несколько большей, чем необходимо (180 кг).

§ 8. Погрешности, возникающие при обработке проб, и меры по их устранению

В теории опробования наиболее существенно определение числа частичных проб и минимальной массы пробы. Ошибки, допускаемые при определении этих величин, не должны превышать некоторых предельных значений, при которых проба не теряет своей представительности.

Ошибки опробования в конечном счете сводятся к величине возможных отклонений содержания ценного компонента в конечной пробе от содержания его в исходном материале. Размеры и направленность этих ошибок (плюс или минус) зависят от ряда факторов.

При обработке и сокращении проб могут быть статистические и технические погрешности.

Статистические погрешности

Статистические погрешности, допускаемые в процессе отбора пробы, — неизбежное следствие получения средней пробы вещества, 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 [21—24].

О содержании ценного компонента в исходном материале обычно судят по среднему содержанию выборочной совокупности.

Если обозначить через X содержание металла, определенное в пробе, а через A — действительное содержание металла в этом материале, тогда отклонение содержания в отдельных пробах от действительного среднего содержания будет выражаться алгебраической суммой получающихся отклонений, т. е.

$$\Delta X = X - A.$$

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

$$e_1^n = \frac{X - A}{n}.$$

Величина среднего отклонения характеризует собой неоднородность, вариабельность совокупности, или, другими словами, изменчивость содержания в отдельных пробах.

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

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

При большом количестве вариантов значения $n-1$ условно можно принять равным n , тогда степень колеблемости признака будет

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

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

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

Величина δ характеризует абсолютную величину изменчивости признака, однако

более показательна относительная величина изменчивости. Эта величина называется коэффициентом вариации, выражается в процентах и вычисляется по формуле

$$V = \frac{\delta}{A} \cdot 100.$$

В теории вероятности доказывается, что величина стандартной (средней квадратичной) погрешности (или средней ошибки выборки) может быть определена по уравнению

$$M = \frac{\delta}{\sqrt{n}},$$

т. е. величина M прямо пропорциональна среднему квадратичному отклонению и обратно пропорциональна корню квадратному из числа вариантов (наблюдений) в выборке.

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

$$P = \frac{M}{A} \cdot 100.$$

Подставляя вместо M его значение $\frac{\delta}{\sqrt{n}}$ и заменяя значение δ через P , будем иметь

$$P = \frac{M}{A} \cdot 100 = \frac{AV}{100 A \sqrt{n}} \cdot 100 = \frac{V}{\sqrt{n}},$$

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 вариантов по формуле

$$n = \frac{\delta^2}{M^2},$$

или же

$$n = \frac{V^2}{P^2}.$$

Кривая, отвечающая уравнению $P = \frac{V}{\sqrt{n}}$,

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 ни были принятые при обработке значения K и a , определяющие ту или иную массу пробы (а в конечном счете то или иное количество частиц в ней), всег-

да будет иметься погрешность того или иного размера. Эта погрешность по существу является статистической; количество же частиц пробы и масса ее, определяющие величину ошибки, могут рассматриваться как величина выборки.

Правильным подбором величин K и a статистическая погрешность должна быть сведена до размера столь малого по сравнению с другими, слагающими суммарную погрешность пробы, при котором на величине этой последней она практически не отразится.

При отборе проб от движущихся потоков руды наиболее правильное нормирование величины первой пробы осуществляется частотой отсекания проб и масса первой пробы определяется умножением массы частичной пробы на число последних. Число частичных проб или частота отсекания находится в прямой зависимости от степени неоднородности рудного потока.

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

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

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

R_n — допустимая погрешность, %.

Для взятия первой пробы из навалов и на опробовательных площадках основным критерием пробоотбирания служит количество частных проб, взятых по сетке, нанесенной на поверхности слоя руды. Для этого случая Н. В. Барышевым предложена следующая формула определения надежной массы начальной пробы:

$$W = \frac{qt^2 V_m^2}{R^2},$$

где q — средняя масса частной пробы, кг.

Число частных проб $\frac{W}{q}$ определяется выражением

$$n = \frac{t^2 V_m^2}{R^2},$$

где t — коэффициент вероятности, соответствующий получению представительной пробы (для взятия первой пробы его значение рекомендуется в пределах $\leq 1,7 + 2,0$);

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

R — заданная погрешность пробоотбирания.

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

Ошибки, связанные с неблагоприятным 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 золото, рекомендуется прежде всего выяснить поведение золота при обычном способе обработки проб при величине $K = 0,8 \div 1,0$. Это может быть сделано параллельной обработкой достаточного числа проб с промывкой и без промывки. Каждую пробу при этом делят пополам, одну половину обрабатывают с промывкой, другую — обычным способом. По получении анализов содержания половин проб сопоставляют.

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

Погрешности при обработке проб

Погрешности этого типа обычно складываются из [17, 18, 21]:

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 предыдущей руды (сита, истиратель и другая аппаратура).

Потери, разубоживание, заражение 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, но в последних стадиях обработки даже и незначительные по своей абсолютной величине потери или привнос материала предыдущей пробы могут оказаться большими в сравнении с малой в этих стадиях массой проб; в результате 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 2—3 кг и руд третьей группы — далее 4 кг перед измельчением их в истирателе, несмотря на то что крупность материала, поступающего в истиратели (обычно 1—2 мм) при рекомендуемых значениях K , позволяет дальнейшее сокращение.

Сокращение проб золотых 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). Эти массы лучше всего принимать в качестве конечных (лабораторных).

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

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

Конечная масса проб хвостов при обработке с промывкой может быть такой же, как и проб руд второй группы, т. е. 1,0—1,5 кг.

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

Эффективность вспомогательного грохочения (просеивания), осуществляемого в основном для уменьшения количества материала, подлежащего измельчению, при механическом дроблении проб небольшой массы весьма незначительна. 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 итоговой погрешности всего ряда сокращений возрастает. Снижение погрешности в случаях, когда повышение качества перемешивания не дает положительного эффекта, должно идти по линии уменьшения количества приемов сокращений, что может быть достигнуто применением способа полного вычерпывания.

Необходимую точность сокращения золотых руд способом вычерпывания можно достигнуть при достаточно большом числе частиц и достаточной массе порций рудного материала, из которых составляется общая проба (так называемые частичные пробы).

Возможность систематических ошибок можно устранить, если частичные пробы отбирать 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 будет прочерпываться от поверхности до основания; отсюда и самый способ будет называться способом полного вычерпывания.

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

Если при сокращении проб способом вычерпывания 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 создаются необходимые условия, позволяющие достигнуть не меньшей точности, чем при взятии лабораторной навески.

§ 9. Контроль пробоотбирания [21, 25]

В процессе пробоотбирания возникают погрешности, в той или иной мере снижающие достоверность получаемых результатов. В связи с этим следует организовать периодический контроль за выполнением всех операций пробоотбирания.

Под погрешностью пробы понимается разница между показанием анализа пробы и действительным содержанием полезного компонента в той части рудного материала или рудного тела, которая должна была бы быть взята в пробу в соответствии с принятыми при производстве отбора проб размерами выемки (например, борозды) или порции (отсечки, четверти диска и т. п.).

Отклонение содержания полезного компонента в той части рудного тела или рудного материала, которая отбирается в пробу, от содержания его во всей партии руды, представляемой пробой, является следствием изменчивости содержания определяемого компонента в опробуемом объекте. Это отклонение не является погрешностью самой пробы, а относится к понятию о представительности получаемого с помощью ее результата опробования.

Погрешности проб разделяются на случайные и систематические. Первые при опробовании данного объекта искажают показания одних проб в сторону завышения против действительного содержания, а показания других — в сторону занижения. Систематические погрешности искажают показания преобладающего большинства проб на данной стадии работы в одну и ту же сторону.

Особенность случайных погрешностей — их способность взаимопогашаться при вычислении среднего содержания по ряду, составленному из результатов анализов некоторого количества единичных проб. При малом числе отдельных проб их случайные погрешности взаимопогашаются в меньшей

степени, более сильно влияя на величину определяемого среднего содержания. При большем количестве их влияние менее сильно. Подбором соответствующего количества проб влияние случайных погрешностей на величину среднего содержания можно в любой мере ограничить, а в ряде случаев практически устранить. Но нельзя ни устранить, ни ограничить его введением 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. Размер искажения среднего содержания за счет влияния систематических погрешностей в отличие от влияния случайных погрешностей не зависит от количества проб и им не регулируется, но в известных условиях влияние этих погрешностей можно устранить введением соответствующих поправочных коэффициентов.

В контроль опробования, кроме контроля пробоотбирания, входят контроль анализов, контроль обработки проб и общий контроль опробования.

§ 10. Контроль обработки проб

Для выяснения уровня случайных погрешностей обработки проб рекомендуется время от времени проводить испытания 15—25 проб, взятых в процессе текущего опробования или же специально отобранных для этой цели. Методика испытания состоит в следующем. Пробу измельчают до того размера кусков, который предусмотрен в первом приеме дробления принятой схемой обработки рядовых проб, после этого пробу перемешивают и делят квартованием на две равные части. Каждую часть обрабатывают затем как самостоятельную пробу по той же схеме и при том же значении K уравнения $W = Kd^2$, которое принято при обработке рядовых проб. По полученным анализам проб подсчитывают среднее арифметическое из содержаний обеих проб опытной пары и полуразность между ними.

Эту полуразность условно принимают как величину, характеризующую собой размер случайной погрешности обработки и анализа опытной пары проб, выраженный в тех же единицах, 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 вычисляются для всего ряда опытных проб средние арифметические величины содержания, абсолютной погрешности и относительной погрешности.

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 признается недостаточной. В целях повышения точности обработки должно быть увеличено значение коэффициента K уравнения $W = Kd^2$, в связи с чем схема обработки должна быть изменена и проверена новыми испытаниями.

Для предотвращения погрешностей, обусловленных содержанием в руде свободного металлического золота, при доводке проб рекомендуется извлекать его на контрольных ситах и отдельно взвешивать. Должна взвешиваться при этом и сама проба в тех стадиях отбора, в которых эти золотины были обнаружены.

Все извлеченное золото учитывают при вычислении общего содержания золота в пробе. При большом количестве крупного золота в рудах обработку всех рядовых проб и последующие их анализы следует производить с учетом необходимости предварительного извлечения свободного золота.

Для выявления систематических погрешностей обработки проб поступают следующим образом. Собирают остатки от сокращения достаточно большого количества рядовых проб (не менее 30—40), объединяют их и используют в качестве контрольной пробы. По результатам анализа этой пробы вычисляют разности $\Delta = C - C_k$ между содержаниями отдельных контролируемых проб C и содержанием контрольной пробы C_k . При этом подсчитывают количество положительных и отрицательных знаков разности. По соотношению количества положительных и отрицательных разностей вычисляют величину коэффициента вероятности и делают вывод о наличии или отсутствии систематической погрешности.

Такого рода контроль чаще всего рекомендуется совмещать с технологическими испытаниями руд.

§ 11. Контроль анализов

Контроль анализов проводят с целью установления размера случайных погрешностей определения данной лабораторией содержания полезного компонента в пробах и выяснения наличия или отсутствия систематических погрешностей.

Меру случайных погрешностей определяют контрольными анализами в той же лаборатории, которая выполняет массовые анализы (внутренний контроль).

Наличие или отсутствие систематических ошибок выясняют контрольными анализами, выполняемыми в арбитражной или другой достаточно авторитетной лаборатории, не

участвующей в производстве анализов всей массы проб данного месторождения (внешний контроль).

В стационарных разведочных партиях и на действующих предприятиях контрольные анализы рекомендуется проводить систематически. На объектах, где за год отбирается свыше 2000 разведочных проб, Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР рекомендует направлять в другую лабораторию на контрольный анализ ежемесячно не менее 3—5% общего числа проб. Такое же количество проб отбирают и для контроля работы действующей лаборатории. Указанные пробы отбирают чаще всего от дубликатов проб, ранее подвергнутых анализу; взятые пробы нумеруют новыми номерами и дают на повторный анализ. Методом, характеризующей абсолютный размер случайной погрешности, служит средняя

величина полуразности между показаниями первичных и контрольных анализов.

В пределах одного сорта руд величина погрешности лаборатории зависит от содержания золота в них. При малом содержании золота в руде абсолютная величина погрешности обычно мала, а относительная погрешность, выраженная в процентах к содержанию, высока. При высоких содержаниях, наоборот, велика абсолютная и сравнительно мала относительная погрешности.

При обработке результатов анализов внутреннего контроля пробы каждого сорта руды рекомендуется распределять по величине содержания на классы и размер погрешности, вычислять для каждого класса отдельно. При этом средние значения случайных погрешностей не должны превосходить размеров, указанных в табл. 9, иначе качество анализов считается неудовлетворительным.

Таблица 9

Пределы допустимого размера случайных погрешностей анализов проб на золото

Содержание золота в руде г/т	Допустимый размер случайных погрешностей для проб руд					
	с тонким дисперсным золотом, главным образом в сульфидах (до 0,1 м/м)		со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце (до 0,4—0,6 м/м)		с крупным часто видимым золотом, главным образом в кварце	
	г/т	%	г/т	%	г/т	%
0—1	Не более 0,2	20	Не более 0,4	40	Не более 0,6	60
1—4	0,2—0,4	20—10	0,4—0,8	40—20	0,6—1,2	60—30
4—16	0,4—0,8	10—5	0,8—1,6	20—10	1,2—2,4	30—15
16—64	0,8—1,6	5—2,5	1,6—3,2	10—5	2,4—4,8	15—7,5
Свыше 64	—	2,5	—	5	—	7,5

Примечание. Допустимые средние величины случайных расхождений результатов анализов, определяемые как половина среднего арифметического для единичных расхождений без учета их знака (полуразность), приведены в относительных процентах к содержанию золота.

Материалы внешнего контроля анализов позволяют установить систематическую погрешность или отсутствие ее в работе основной лаборатории, определить величины погрешности и обеспечить вывод поправочного коэффициента к данным анализов основной лаборатории с разделением погрешностей по времени, сортам руд и величине содержания золота в руде.

В табл. 10 дан пример обработки материала внутреннего контроля анализа руд с мелким и средним по крупности золотом.

Средние значения полуразностей, показанных в табл. 10, не выходят из пределов цифр, помещенных в табл. 9. Поэтому в приведенном примере случайные погрешности при производстве анализов на золото в контролируемой лаборатории следует считать допустимыми.

Способ обработки материалов внешнего контроля анализов иллюстрируется табл. 11, где сопоставлены результаты анализов

60 проб, сделанных контролируемой лабораторией рудника, с результатами контрольных анализов тех же проб, выполненных контрольной лабораторией.

По результатам анализа 60 проб определяем величину отклонений ($\pm$):

$$+123,9 + (-61,2) = +62,7.$$

Среднее значение разности составляет $62,7 : 60 = 1,04$.

По данным табл. 11 среднее содержание C , вычисленное по анализам первичной лаборатории, составляет 31,09 г/т, среднее содержание по контрольным анализам $C_k = 30,05$ г/т, а разность между ними $C - C_k = 1,04$ г/т, что составляет приблизительно 3,5% по отношению к C_k .

Из 60 проведенных анализов получено положительных значений разности ($C - C_k$) 43, отрицательных 13 и в четырех случаях разности равны нулю.

Таблица 10

Пример обработки материалов
внутреннего контроля анализов

№ пробы	Содержание золота, г/т			Отклоне- ние от среднего (полу- разно- сть) г/т
	основ- ные анализы	конт- рольные анализы	среднее между анали- зами	
Пробы с содержанием золота 0—1,0 г/т				
1	0,65	1,01	0,83	0,18
2	0,80	0,60	0,70	0,10
. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .
14	1,33	0,66	1,00	0,34
Итого	7,15	8,39	7,76	2,35
Среднее	0,51	0,59	0,55	0,16

Пробы с содержанием золота 1—4 г/т

1	1,13	0,90	1,02	0,12
2	2,88	1,00	1,94	0,94
3	1,46	1,67	1,56	0,11
...	...	...	...	...
28	3,20	3,0	3,10	0,10
Итого	51,19	62,19	58,19	9,83
Среднее	1,82	2,22	2,07	0,35

Пробы с содержанием золота 4—16 г/т

1	4,53	3,90	4,22	0,32
2	5,20	6,70	5,95	0,75
3	3,30	5,67	4,48	1,19
...	...	...	...	...
19	14,26	9,56	11,90	2,35
Итого	142,48	137,73	140,14	21,85
Среднее	7,49	7,25	7,37	1,11

Пробы с содержанием золота 16—64 г/т

1	28,10	33,50	31,30	2,20
2	16,80	17,00	16,90	0,10
Итого	44,90	50,50	48,20	2,30
Среднее	22,45	25,25	24,10	1,15

Все 63 пробы

Итого	245,72	258,81	254,29	36,83
Среднее	3,80	4,11	4,03	0,58

Таблица 11

Способ обработки материалов внешнего
контроля анализов

№ пробы	Содержание золота по анализам первич- ной лаборатории (C) г/т	Содержание золота по анализам кон- трольной лаборато- рии (C _к) г/т	Разность между по- казаниями лаборато- рий в содержании отдельных проб (C—C _к) г/т
1	15,8	13,6	+2,2
2	21,9	15,2	+6,7
3	1,4	0,4	+1,0
4	50,0	51,4	-1,4
...	...	...	...
60	7,2	4,2	+3,0
Итого	1865,5	1802,8	+123,9
Среднее	31,09	30,05	+62,7

Среднее значение разности:

$$C - C_k = 31,09 - 30,05 = 1,04$$

анализов. Однако очень большое превыше-
ние количества положительных значений
разности, подсчитанных по отдельным про-
бам, над отрицательными (в 3,3 раза) дает
основание предположить наличие система-
тических ошибок в одном из сопоставляе-
мых рядов определений и вызывает сомне-
ния в достоверности анализов контролируе-
мой лаборатории.

Справедливость предложения о система-
тических (в данном случае положительных)
ошибках анализов контролируемой лабора-
тории при отмеченном соотношении коли-
чества противоположных знаков разностей
(43 плюс и 13 минус) весьма вероятна, но
не может считаться вполне доказанной.
Для более полной оценки этих погрешно-
стей следует взвесить вероятность случай-
ного происхождения наблюдаемого соотно-
шения знаков разности методами, приме-
няемыми в математической статистике.
В данном случае установленная системати-
ческая ошибка, равная 3,5%, ввиду неболь-
шой ее величины не служит препятствием
для использования анализов при подсчете
запасов. Если же величина ошибки оказа-
лась бы более существенной, то наличие ее
могло бы послужить основанием для выво-
да о непригодности анализов и установ-
ления необходимого поправочного коэффи-
циента к показаниям проб контролируемой
лаборатории.

Данные табл. 11 позволяют сделать вы-
вод об отсутствии систематического расхож-
дения между показаниями сопоставляемых

§ 12. Общий контроль опробования

На предприятиях, где организовано систематическое пробоотбирание в горных выработках и цехах обработки, весьма часто возникает необходимость общего контроля всего процесса пробоотбирания периодическим сопоставлением результатов опробования отдельных участков очистной добычи, разведочных и горноподготовительных выработок с данными контрольного валового опробования тех же участков.

В этом случае устанавливают количество отбитой на руднике горной массы и тщательно опробуют содержание металла в ней с одновременным систематическим опробованием руды в цехе обработки, при котором должны учитываться извлеченный металл, потери его в хвостах, возможные размеры его концентрации в отдельных звеньях аппаратуры в виде так называемой аккумуляции.

Для контроля при этом используют также головные валовые пробы, систематически отбираемые на протяжении всего периода опробования.

§ 13. Отбор и подготовка проб для технологических испытаний

Технологическое пробоотбирание имеет целью отбор и приготовление проб для технологических исследований. Последние чаще всего выполняются 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 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 перерабатывающих фабрик и расчета стоимости обработки руды.

Промышленные испытания проводятся с целью опытного применения разработанной качественной и количественной схемы 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 заводские технологические пробы (250—1000 т). Эти пробы в ряде случаев можно рассматривать как валовые пробы.

Технологические пробы часто отбирают с учетом необходимости определения технологии переработки руд различного состава и характера, находящихся в месторождении (окисленные, сульфидные, смешанные).

Малые технологические пробы в условиях разведочных работ обычно отбирают с помощью специальных борозд или задирок в стенках, кровле и почве горноразведочных выработок, вскрывающих рудное тело.

При разведке месторождения буровыми скважинами в пробу берут керн и шламы, получаемые при проходке скважин по руде (от $\frac{1}{2}$ до $\frac{1}{4}$ части от выхода керна или шламов).

На разрабатываемых месторождениях малые технологические пробы можно отбирать, как и в условиях разведки, специальными выемками в выработках, вскрывающих рудное тело, а также от керна или от шлама буровых скважин.

Наиболее эффективный способ отбора малых технологических проб при разработке маломощных (менее 0,8—1,0 м) рудных жил — выемка добываемой на месторождении рудной массы методом «задирковых» проб. Этот способ дает наиболее точные результаты также и в применении к более мощным рудным телам. В случае применения этого способа малые технологические пробы можно отбирать сокращением рудной массы после рудоразборки, если она применяется при добыче. Если же при добыче рудоразборка не производится, то пробы можно отбирать непосредственно в забое после отпалки руды (из навала).

Продолжительность отбора таких проб для различных условий, характеризующих месторождения, может составлять от 5 до 20 суток.

Материал для пробы отбирают непосредственно в забое после отпалки, из вагонеток, с конвейера, подающего руду, или из фабричного бункера, предназначенного для этой цели. Иногда эту 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 около 5 кг с точками взятия, 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 способов от нее должна быть отобрана контрольная химическая проба в соответствии с формулой $W = Kd^a$ 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 пробоотбирание повторяют заново.

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

Для отбора больших технологических проб делаются специальные выработки, большие высечки или восстающие, расположенные в нескольких местах на площади распространения данного сорта руд.

Места взятия пробы выбирают с таким расчетом, чтобы подсчитанное по нему среднее содержание золота и других компонентов не отличалось бы от среднего содержания по всей изучаемой части залежи более чем на 10—15%.

Общий объем отбираемой горной массы должен быть равен при этом удвоенной конечной массе, т. е. 10—40 т.

При отборе больших технологических проб в пробу включают также и боковые вмещающие породы в пределах продуктивной мощности данного месторождения. Целесообразность рудоразборки при этом определяется в процессе технологического исследования руды.

Промышленные технологические пробы должны представлять состав рудной массы в том виде, в каком она в качестве товарной руды будет перерабатываться на обогатительной фабрике или гидрометаллургическом заводе.

Предназначенную для большой пробы рудную массу при выгрузке из вагонеток, бадьи или тачек на площадку делят на две равные части, из которых одна служит пробой, а другая — дубликатом.

Пробу сокращают перелопачиванием, при этом, как и при сокращении малых технологических проб, от исходного материала отбирают контрольные химические пробы (2—3 кг), выделяемые методическим сокращением в соответствии с формулой $W = Kd^a$.

Когда характер месторождения не меняется, технологические пробы можно отбирать методическим сокращением добываемой рудной массы непосредственно на фабрике.

Пробы для промышленных технологических испытаний на месторождениях, еще не введенных в эксплуатацию, отбирают тем же способом специальных расщечек или выработок и в том же порядке, как это указывалось при взятии больших технологических проб.

На разрабатываемых месторождениях для отбора промышленной пробы часто используют отбитую рудную массу нужной технологической разновидности, добываемую рудником в течение 3—5 суток. Отбор представительной пробы от этой массы руды лучше всего производить непосредственно на фабрике с использованием при этом аппаратуры, предназначенной для отбора и сокращения рудного материала.

МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ

§ 14. Методы и схемы пробоотбирания (8, 9, 26—29)

Продукты, подлежащие опробованию, можно разделить на следующие основные группы:

- 1) кусковая и сыпучая масса;
- 2) металлы и их сплавы;
- 3) растворы и фабрично-заводские пульпы;
- 4) газы.

Твердые продукты первой группы весьма часто встречаются как в неподвижном виде, так и в состоянии движения (на транспортерах и других приспособлениях), что обуславливает применение самых различных методов пробоотбирания.

Кусковые материалы и некоторая часть промышленных сплавов представляют известные трудности для пробоотбирания и требуют применения специальных способов, обеспечивающих взятие правильной исходной пробы и последующего сокращения ее до средней лабораторной. При взятии проб от неподвижных рудных масс чаще всего применяют ручное пробоотбирание, в то время как при отборе от движущихся материалов все шире распространяется механизированное пробоотбирание.

Наиболее распространены: а) метод вычерпывания; б) метод сбрасывания на конус с последующим квартованием; в) метод прокладки канав; г) фракционное пробоотбирание; д) пробоотбирание буром (шупом); е) пробоотбирание различными горными выработками (шурфы, дудки и т. п.); ж) валовое опробование на фабриках, перерабатывающих руды.

Метод вычерпывания

Этот метод — один из наиболее простых способов ручного пробоотбирания. Его осуществляют взятием небольших, по возможности одинаковых порций отбитой руды лопатой или совком из различных точек на поверхности отбитой руды. Полученные при этом частичные пробы смешивают вместе и направляют на дальнейшую обработку.

Этот метод часто дает неточные результаты вследствие неоднородности состава и распределения ценных компонентов в мелких и крупных фракциях материала, возможности отбора в пробу наиболее обогащенных кусков руды и наличия элементов субъективного воздействия оператора на правильность получаемых результатов.

Для практических целей при отборе проб отбитой руды этим методом обычно задаются определенным показателем массы отбираемых частичных проб и их количеством.

При емкости пробоотборного совка 0,25—0,50 кг руды количество частичных проб для обычного типа золотых руд принимают не менее 40, для более равномерных руд этот минимум может быть сокращен до 25.

Метод вычерпывания до сих пор еще часто применяют при взятии пробы материалов из вагонеток, штабелей, различного рода отвалов и отгружаемых руд.

Метод сбрасывания на конус с последующим квартованием

Применение этого метода в производственной практике чаще всего ограничивается взятием проб от рудных штабелей, находящихся на поверхности. При доводке и сокращении проб этот метод используют в самых разнообразных случаях. Таггарт допускает использование этого метода для партий руды массой до 50 т; советские исследователи (Глазковский, Барышев, Трушков, Артемьев) величину предельной массы материала для этого метода пробоотбирания устанавливают в 2—3 т.

Применение этого способа тесно сочетается с операциями многократного перемешивания (методом кольца и конуса) и квартования, пока проба не достигнет соответствующей массы, требующей дальнейшего дробления и сокращения.

Метод прокладки канав

Этот метод используют при отборе проб от рудных штабелей массой до 100 т. Опробуемый материал в этом случае выравнивают в форму плоского квадрата или прямоугольника с толщиной слоя 0,6—0,9 м при массе исходного количества 100 т и 0,3—0,6 м при меньших количествах материала.

В пробу поступает либо весь материал из канав, либо переменное количество порций, отбираемых лопатой и отбрасываемых в сторону. Для влажного и мелкого материала метод прокладки канав наиболее подходящий (проходимые канавки не осыпаются).

Фракционный отбор проб при перелопачивании

Этот метод осуществляют откидыванием или отделением части материала при вз-

тии проб от отвалов и штабелей небольшого объема (несколько тонн), а также и для более крупных партий рудного материала. Достоинства этого метода — простота и быстрота выполнения. К недостаткам его следует отнести: вероятность просчета кратности проб, ненадежность пробоотбора при размере кусков свыше 5 мм, невозможность соблюдения равных масс отбираемых порций и, наконец, возможная неточность пробоотбирания, возникающая вследствие сегрегации исходного материала.

Метод фракционного пробоотбирания часто применяют при взятии проб однородных и небогатых золотосодержащих концентратов, отбором материала из кратного количества крафтмешков, в которых обычно затаривают этот вид продукции.

Пробоотбирание шурфами

Этот метод широко применяют при разведке рудных и россыпных месторождений золота, он также достаточно эффективно используется при опробовании различного рода рудных отвалов большой высоты и объема. Шурфы в таких случаях пробивают до почвы и закрепляют во избежание осыпания руды. Сетка разбивки шурфов обычно находится в пределах $10 \times 10 + 50 \times 50$ м. Материал, получаемый при проходке шурфов, перемешивают и сокращают.

Способ пробоотбирания шурфами и различного рода другими горными выработками считается наиболее дорогим и к нему прибегают лишь в случаях, требующих повышенной точности опробования.

Мелкоизмельченный материал, отличающийся однородным составом, чаще всего опробуется щупом. В пробу при этом отбирают от 2 до 10% исходного материала в зависимости от ценности материала, его массы, числа мест и емкости тары.

Сравнение различных методов пробоотбирания неподвижно лежащих материалов

Метод вычерпывания целесообразно применять при опробовании кусковых 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, щупом и бурением значительно точнее метода вычерпывания, но дороже по выполнению.

Метод прокладки канав может быть использован как для кускового, так и для измельченного материала.

Метод квартования при опробовании небольших количеств материала наиболее точен как для кускового, так и для мелкоизмельченного сыпучего материала и весьма

широко применяется при доводке и сокращении проб.

Фракционный или выборочный метод позволяет опробовать всю массу материала, поэтому он значительно точнее метода вычерпывания и приближается по точности к методу квартования. Он, кроме того, не требует больших затрат времени для опробования даже относительно богатой массы материала, причем операции по отбору пробы этим способом чаще всего выполняются попутно при разгрузке или погрузке железнодорожных вагонов, барж, автомашин и т. д.

При опробовании золотосодержащих концентратов, шламов, концентратов редких металлов пробы берут щупом из каждой емкости. При упаковке концентратов в бочки точки взятия проб намечают в центре бочки, на половине радиуса и у стенки. Для тары из крафтмешков пробу обычно берут в двух местах: в центре мешка и у края.

Для взятия пробы применяют двойной щуп длиной 650—700 мм, диаметром 25—30 мм и шириной продольной щели 12 мм.

В практике взаиморасчетов золотодобывающих предприятий с заводами цветной металлургии при поставке золотосодержащих флюсов широко применяются схемы отбора проб, показанные на рис. 7—9.

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 институтом «Цветметпроект» для отбора головной пробы золотосодержащей руды, приводится на рис. 10. Надежная масса суточной пробы руды, получаемой на этой установке при среднепромышленном содержании золота в руде, составляет 400—600 кг.

При поступлении конвертерных руд на завод-потребитель в саморазгружающихся вагонах пробы целесообразно отбирать по следующим вариантам:

1. При разгрузке руды из вагона на площадку ее разравнивают с помощью бульдозера слоем 25 см, затем всю площадь рудного материала разбивают с помощью металлической решетки на 400 квадратов, при этом из каждого квадрата лопатой вычерпывают пробу массой 6 кг. Объединенные пробы в последующем сокращают по схеме (см. рис. 9) до средней лабораторной пробы.

2. При разгрузке руды из вагонов транспортером пробоотбирание производится с помощью ковшового или секторного механических пробоотбирателей. Количество отсеков при этом устанавливают в пределах не

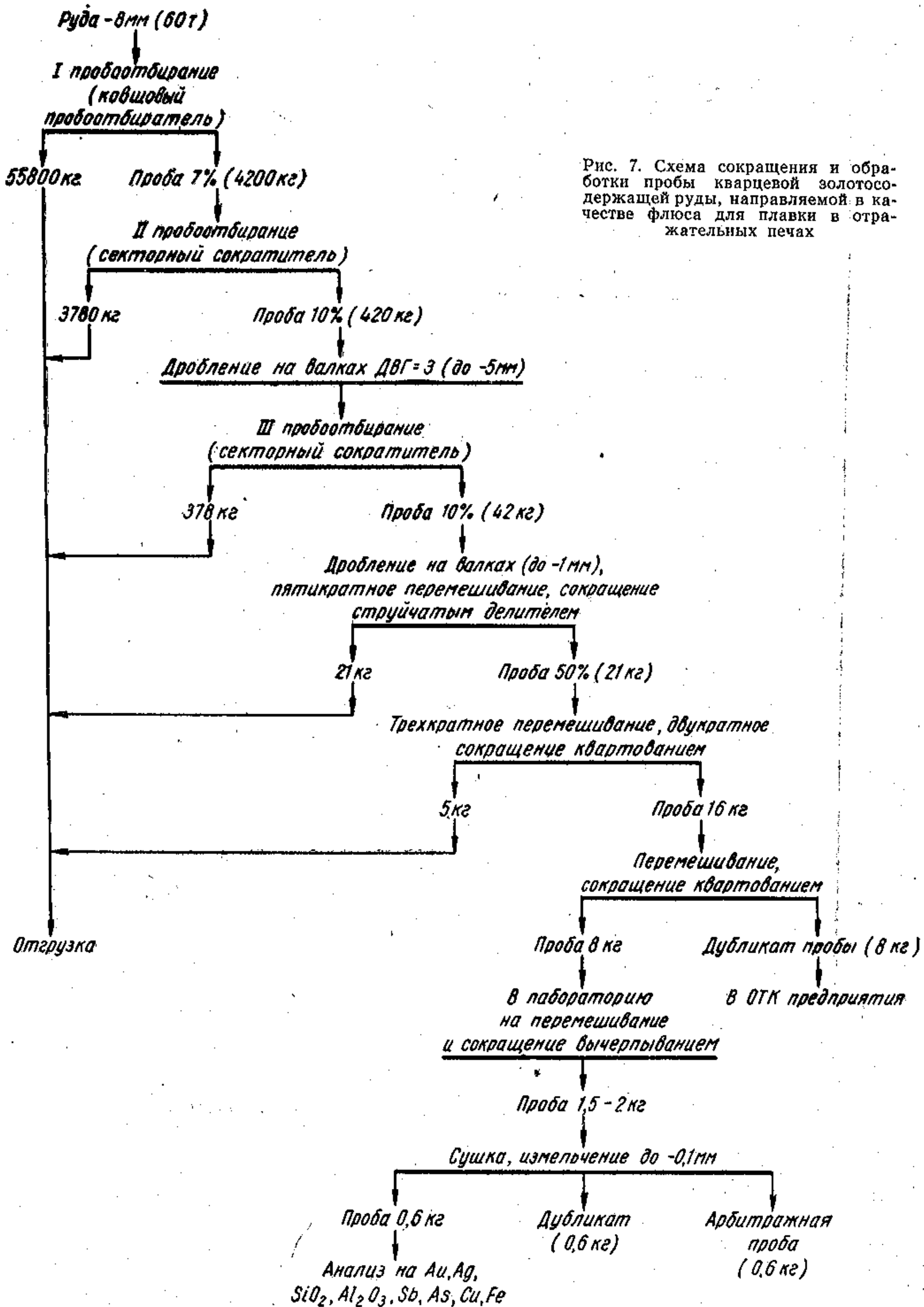


Рис. 7. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей руды, направляемой в качестве флюса для плавки в отражательных печах

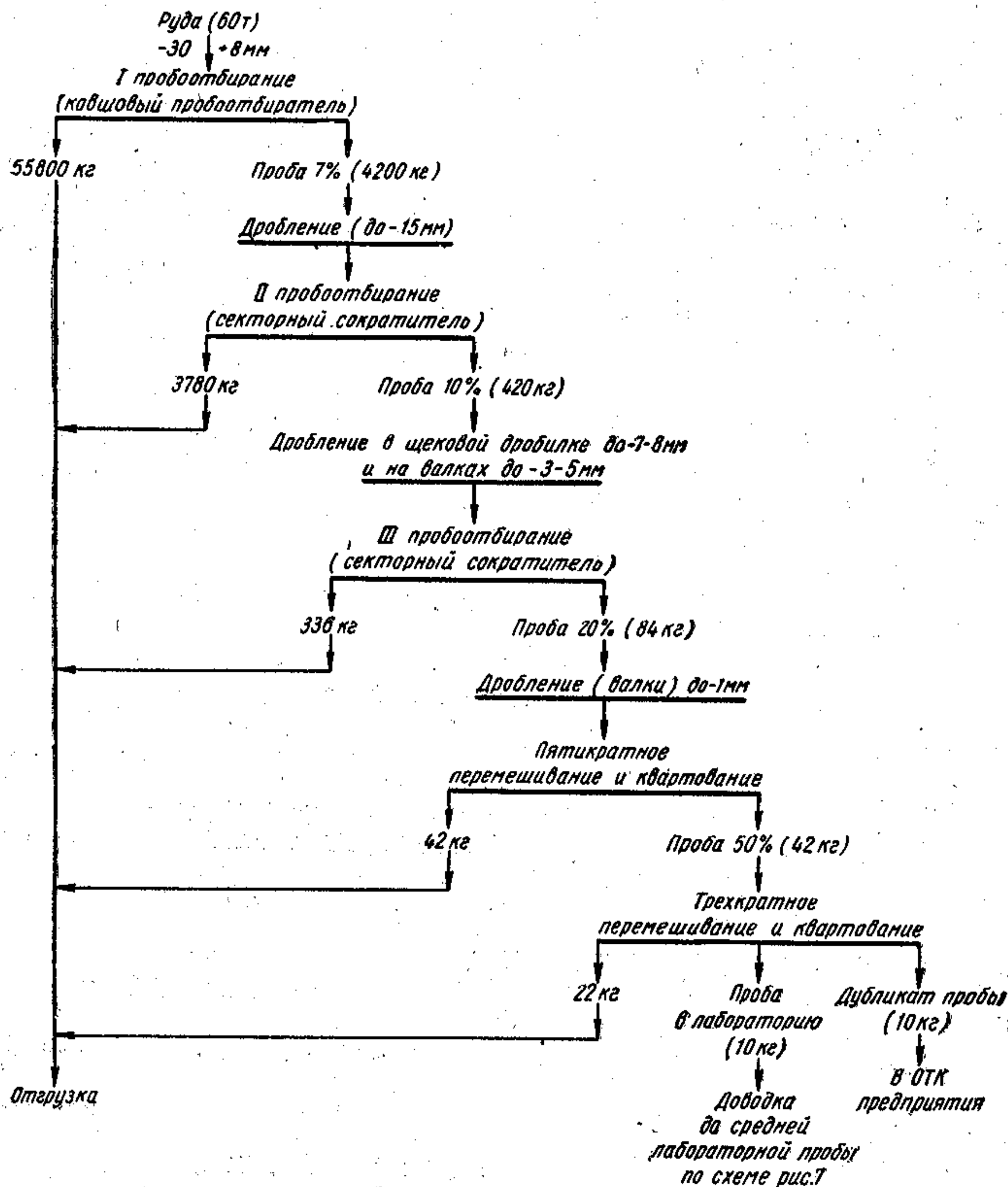


Рис. 8. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей руды, направляемой в качестве флюса для плавки в конвертерах ($-30 +8$ мм)

менее 400 по 6 кг каждая. В основу сокращения пробы принимают формулу Ричардса — Чечотта с повышенным коэффициентом K (1,8—3), имея в виду необходимость последующего расчета с предприятием-поставщиком на основе отбора одной представительной пробы.

Иногда по условиям разгрузки вагонов (при достаточном фронте разгрузки) первоначальную пробу отбирают с помощью

грейферного крана, направляя при этом каждый 7-й или 10-й ковш грейфера в пробу.

При разгрузке вагонов через люки пробу руды можно отбирать из откосов пересечением массы разгруженной руды бороздами, перпендикулярными оси вагона и расположенными против каждого разгрузочного люка.

При этом масса проб, отбираемых с каж-

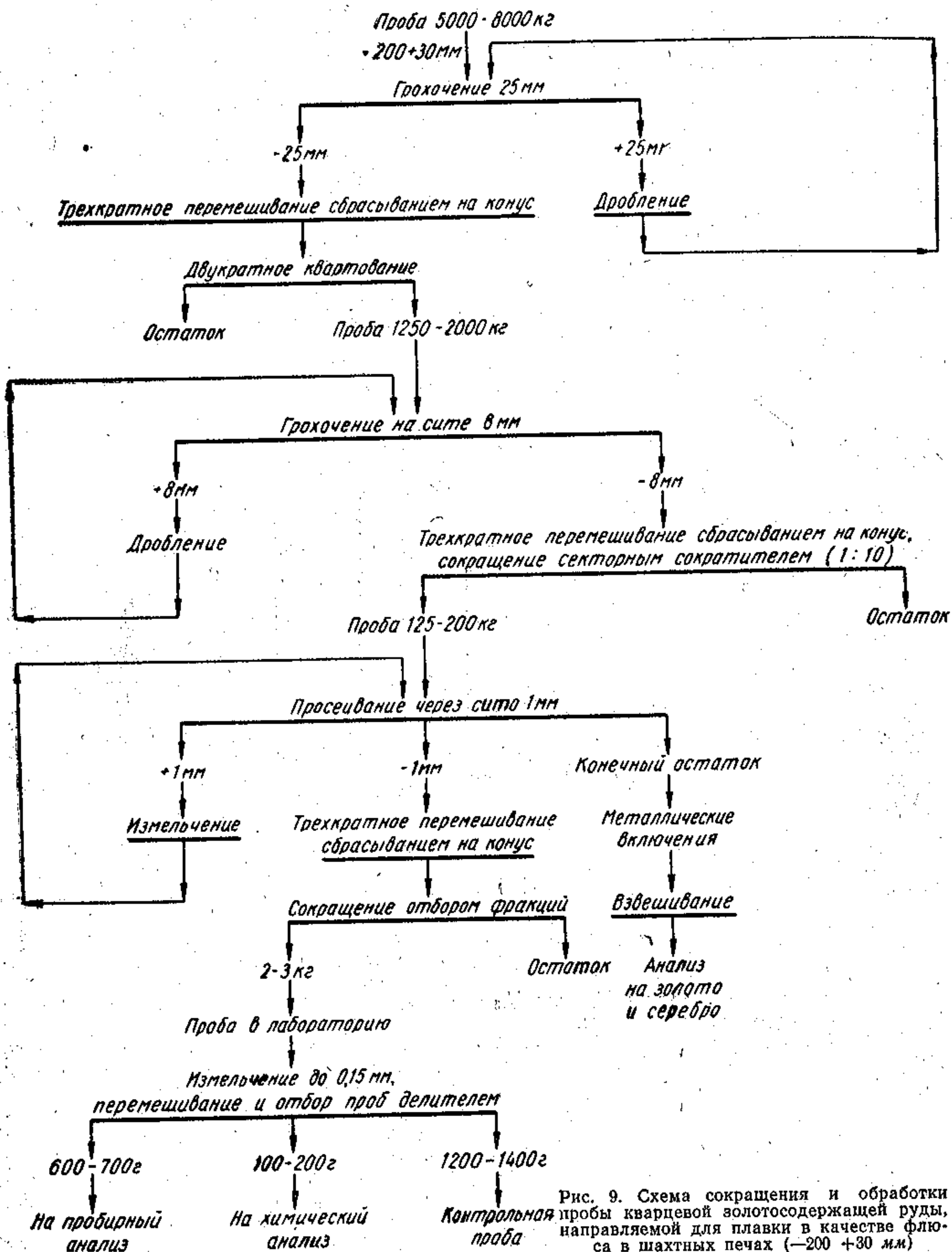


Рис. 9. Схема сокращения и обработки пробы кварцевой золотосодержащей руды, направляемой для плавки в качестве флюса в шахтных печах (-200 +30 мм)

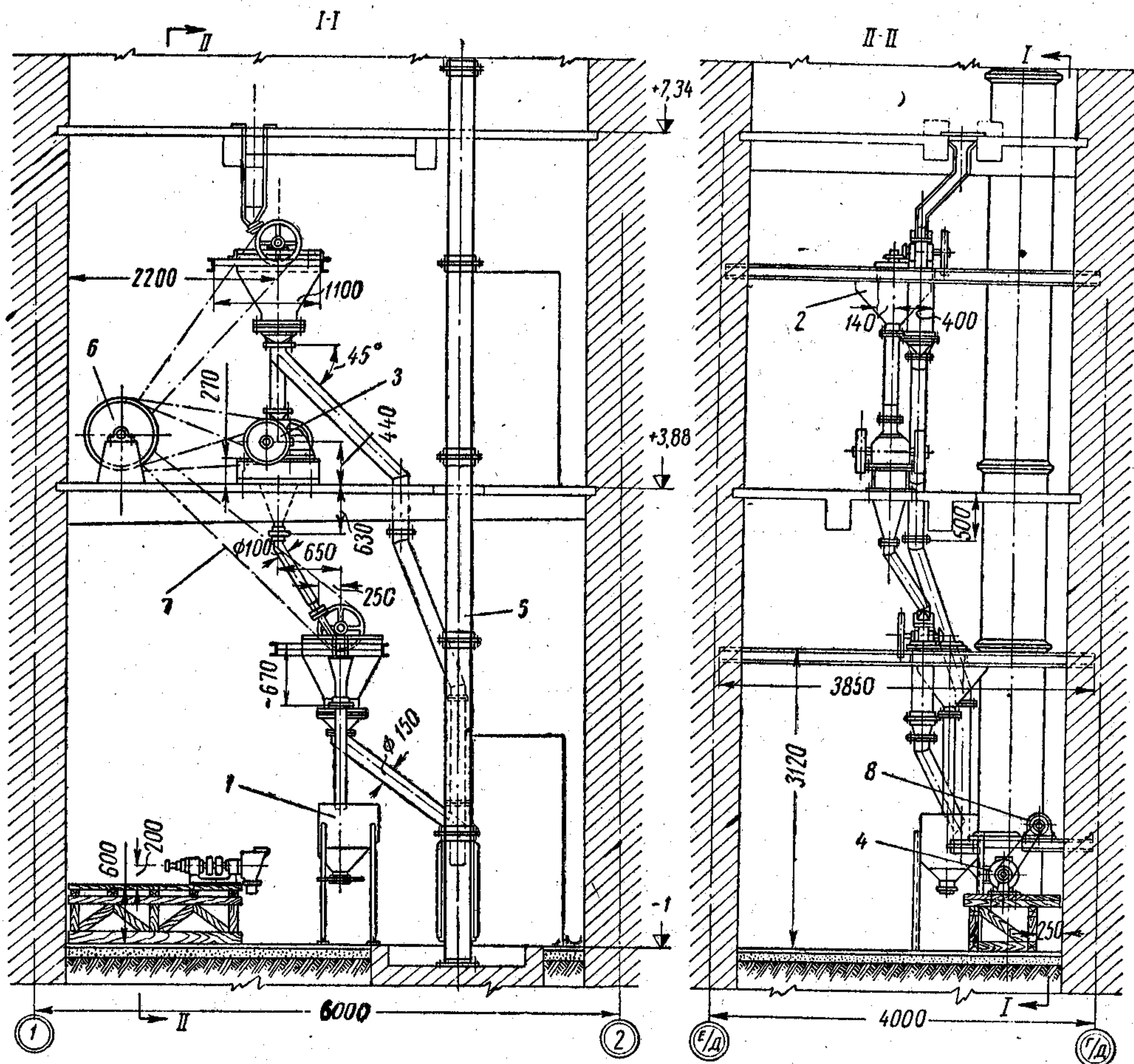


Рис. 10. Установка для отбора головной пробы руды на Желомбетской фабрике треста «Каззолото»: 1 — приемный бункер; 2 — дефлекторный пробосократитель; 3 — дробильные валки; 4 — дисковый истиратель; 5 — элеватор ковшовый; 6 — трансмиссия; 7 — приводной ремень; 8 — электродвигатель

дой борозды, должна быть одинаковой и соответствовать общей массе пробы от вагона. Обычно это составляет $\frac{1}{10}$ или $\frac{1}{15}$ часть от массы разгруженной руды.

Сокращение и доводку проб золотосодержащих флотоконцентраторов рекомендуется осуществлять по схеме рис. 11.

§ 15. Пробоотбирание от движущихся масс [6, 7, 30, 31]

В современной металлургической и обогащательной практике при поточном перемещении различных материалов (руды, концентратов, хвостов, различных шихт и т. п.) широко применяются механические пробоотбиратели.

Для отбора проб от движущихся масс в промышленности применяется чаще всего

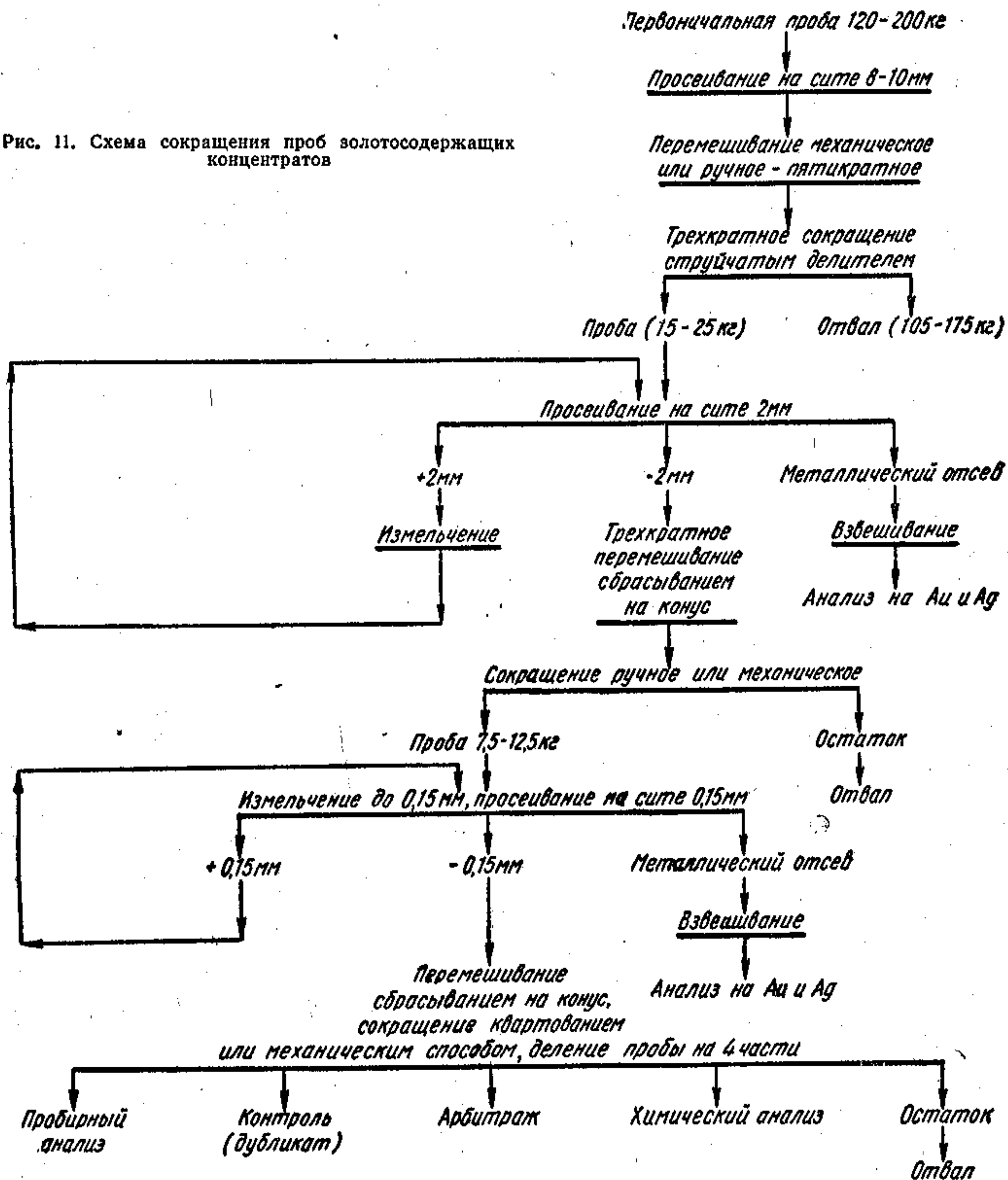
метод отбора фракций. Сущность его состоит в том, что некоторая часть потока опробуемого материала непрерывно или чаще периодически через определенные и равные промежутки времени отсекается в пробу. Различают при этом метод продольного и метод поперечного отбора проб.

Первый состоит в том, что 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.

Метод поперечного отбора проб состоит в периодическом отсекании в пробу равных порций материала от движущегося потока через определенные и равные промежутки времени.

Частота отсекания пробы должна компенсировать изменение содержания интере-

Рис. 11. Схема сокращения проб золотосодержащих концентратов



сующего компонента вдоль потока. По принципу действия различают стационарные и механические пробоотбиратели различных типоразмеров и конструкций.

Стационарные пробоотбиратели непрерывно отбирают пробы отводом части падающей струи руды или пульпы в соответствующую емкость; механические пробоотбиратели действуют периодически и отбирают пробу потока через определенные и равные интервалы времени.

К стационарным непрерывным пробоотбирателям относятся трубчатые, желобчатые и струйчатые пробоотбиратели.

§ 16. Механические пробоотбиратели

Пробоотбиратели этого типа работают по принципу отсекаания в пробу части всего потока материала через равные промежутки времени. Точность отбора проб этим методом зависит от массы частичных проб, т. е. скорости и частоты отсекаания проб. Для достижения высокой точности опробования необходимо предусматривать:

1) возможно большее сужение потока материала перед поступлением его в пробоотбиратель для уменьшения времени прохождения пробоотбирателя через поток мате-

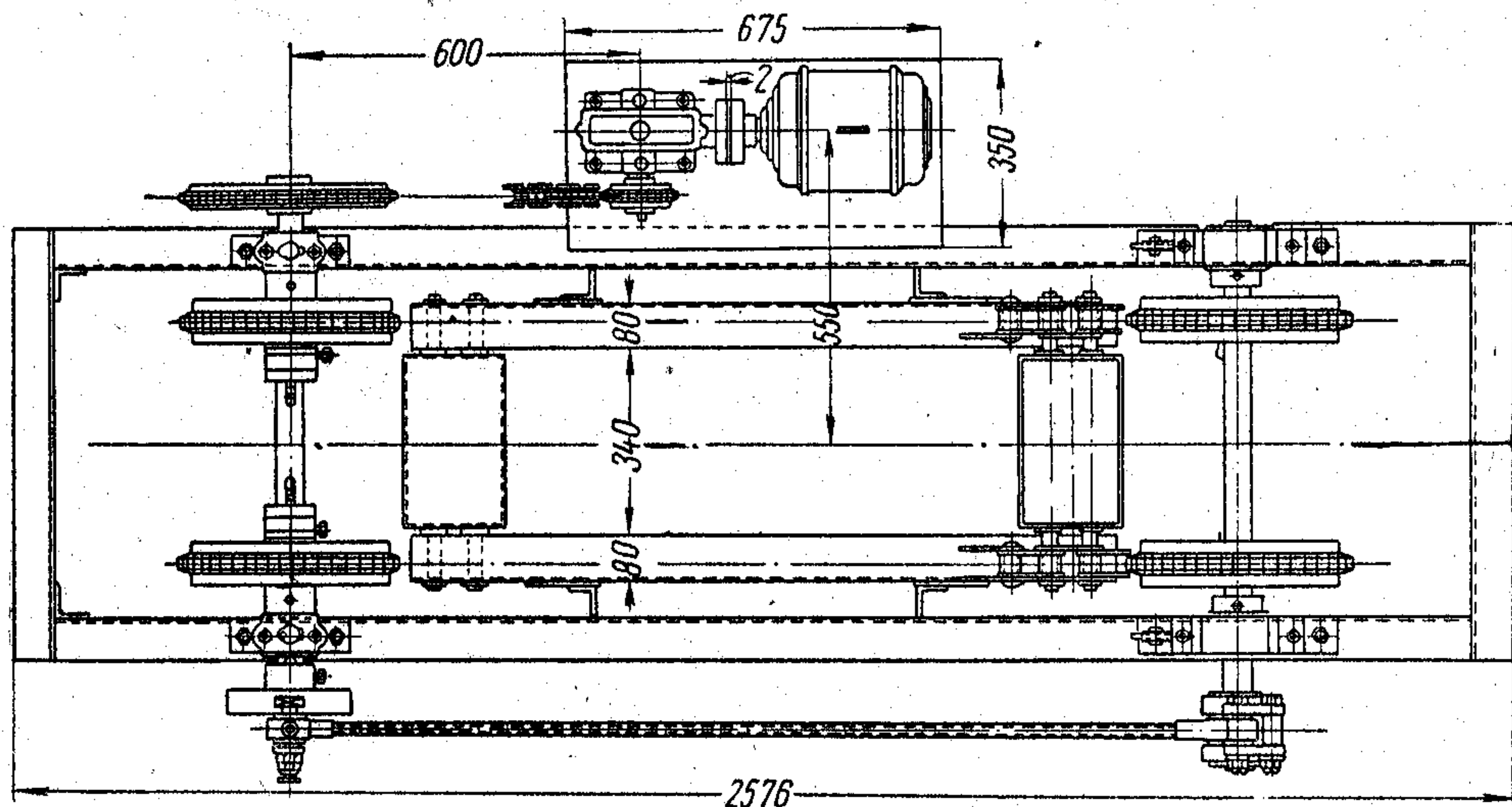


Рис. 12. Ковшовый пробоотбиратель с дифференциальным движением ковша (Тахтамыгдинский завод)

риала (предел сужения определяется размером наибольших кусков материала);

2) постоянные интервалы между отсеканиями пробы;

3) достаточную частоту отсекания проб так, чтобы все изменения в составе потока материала находили необходимое отражение в пробе;

4) равномерную скорость потока материала.

К механическим пробоотбирателям предъявляются следующие требования:

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

2) расстояние между секущими ребрами дефлектора должны быть в пределах четырехкратного диаметра максимальных кусков опробуемой руды с тем, чтобы самые большие куски материала могли свободно проходить между ними;

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

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

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

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

Пробоотбиратели применяют для сухого материала и для пульпы.

Для опробования сухих материалов обычно применяют пробоотбиратели с большой частотой отсекания. На фабриках золотодобывающей промышленности для опробования руд с крупностью около 20 мм нашли применение ковшовые цепные пробоотбиратели с дифференциальным движением ковша (рис. 12).

Масса отбираемой при этом пробы за единицу времени определяется по формуле

$$W = \frac{q \cdot b n}{3600 v} \text{ кг/ч,}$$

где q — производительность опробуемого потока, т/ч;

b — ширина ковша, мм;

v — скорость движения ковша при отборе пробы, м/сек;

n — число отсеканий в час.

Пробоотбиратель указанного типа позволяет в широком диапазоне 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 возникающих затруднений при их опоражнивании. Кроме того, при использовании ковшовых пробоотбирателей трудно осуществить надежную герметизацию их, что имеет важное значение при отборе проб от токсичных материалов, загрязняющих вредной пылью производственную атмосферу цехов и помещений.

Схемы действия этого типа пробоотбирателей показаны на рис. 13 и 14. Общий вид

и технические характеристики цепных ковшовых пробоотбирателей, принятых к серийному производству и выпускаемых ма-

шиностроительными заводами, приводятся на рис. 15 и в табл. 12—14.

Таблица 12

Техническая характеристика цепных ковшовых пробоотбирателей

Основные параметры	Пробоотбиратель		
	с постоянной скоростью движения ковшей (рис. 12)	с переменной скоростью движения ковшей (рис. 13)	с паузным механизмом (тип 26-ОП) Механобра (рис. 14)
Расстояние между осями звездочек или цепных колес, мм	2500—10000	2500	2500
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/сек	0,2—1,0	0,9	0,6
Число отсечек в час	—	12—20	1
Масса отсекаемой пробы, % от потока	0,4—20	0,0044—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 ковшовых пробоотбирателей (по данным института «Центрогипрошахт»)

Основные параметры	Пробоотбиратель		
	типа НКМЗ Краснотульского машиностроительного завода	горизонтальные (по проекту Южгипрошахта)	двухковшовые (опытная партия по проекту Донгипроуглемаша)
Производительность потока, т/ч	До 750	340—1030	До 600
Крупность исходного материала, мм	150	50—150	До 200
Ширина ковша, мм	1,0; 1,45; 2,15	1,87	2
Количество отсечек в час	4—15	—	—
Масса пробы одного ковша, кг	до 24	10—70	250—400
Масса пробоотбирателя, кг	910—976	1000—1500	933—970
Габаритные размеры, мм:			
длина	3202, 3902, 4402	1879, 2345, 2911, 3427, 3493	—
ширина	1500	—	—
высота	460	—	—
Электродвигатель:			
тип	К21-8	ТАГ-31/4	ТАГ-31/4
мощность, кВт	4,0	2,3	2,3

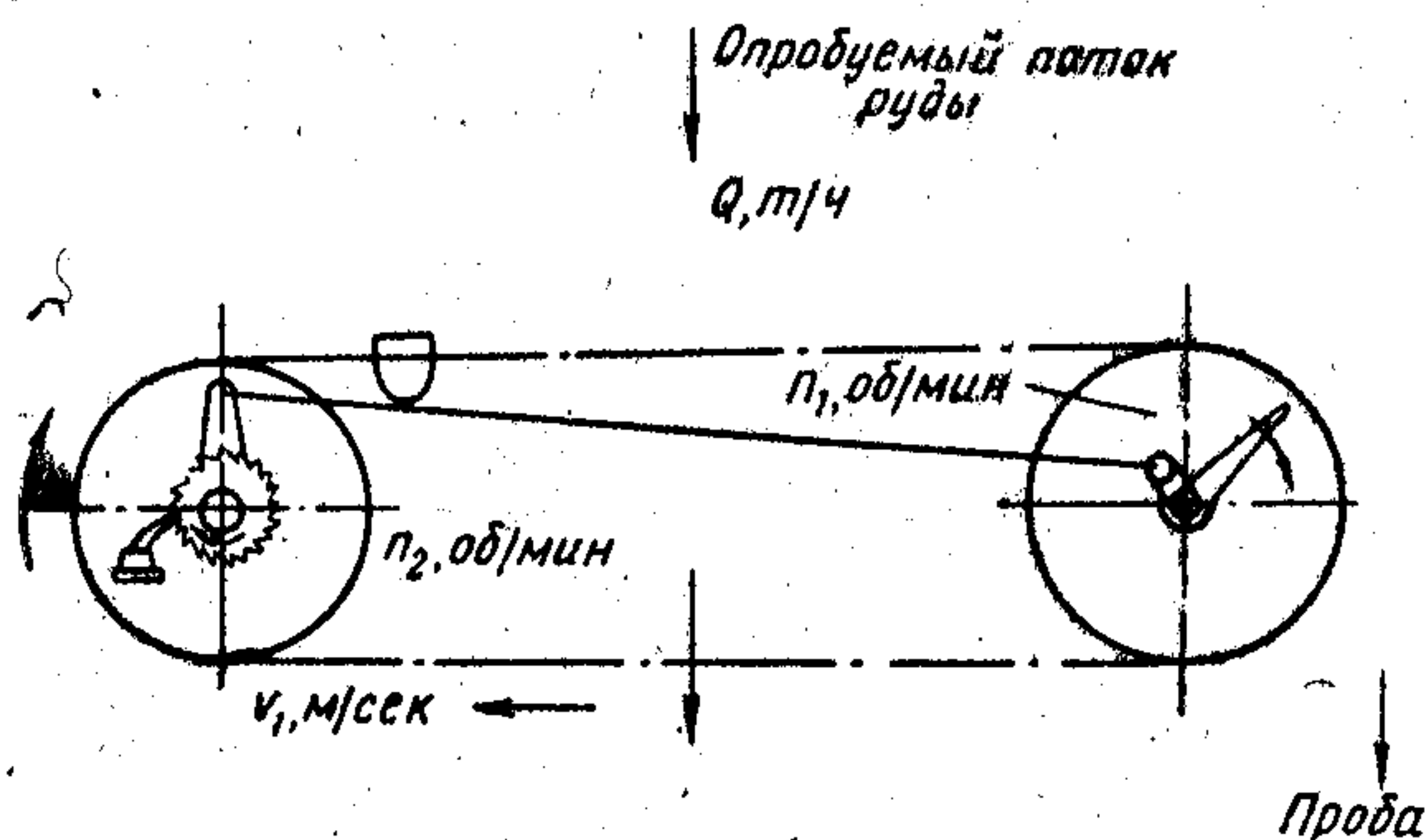


Рис. 13. Схема цепного ковшового пробоотбирателя с переменной скоростью движения ковша

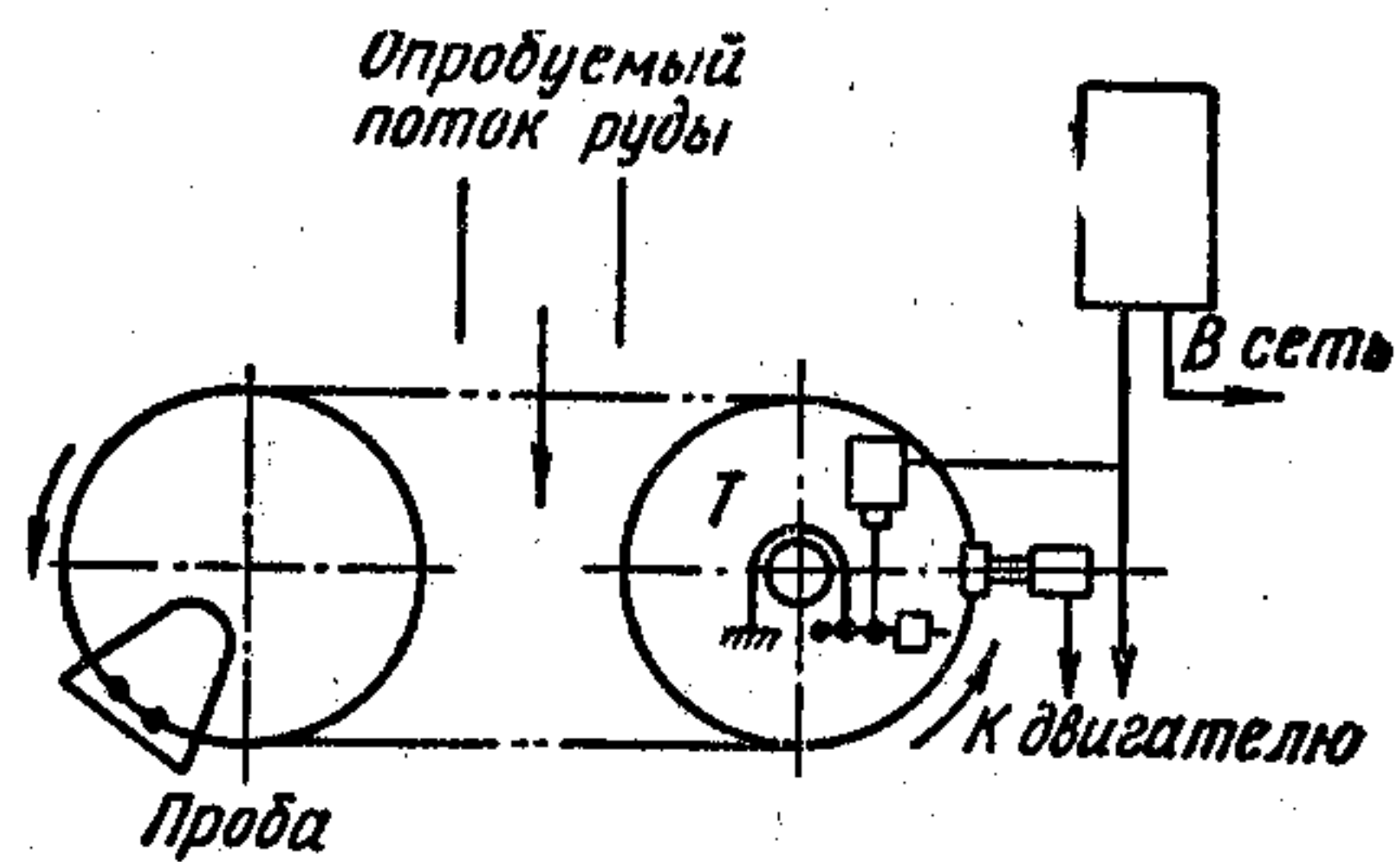


Рис. 14. Схема цепного ковшового пробоотбирателя с паузным механизмом

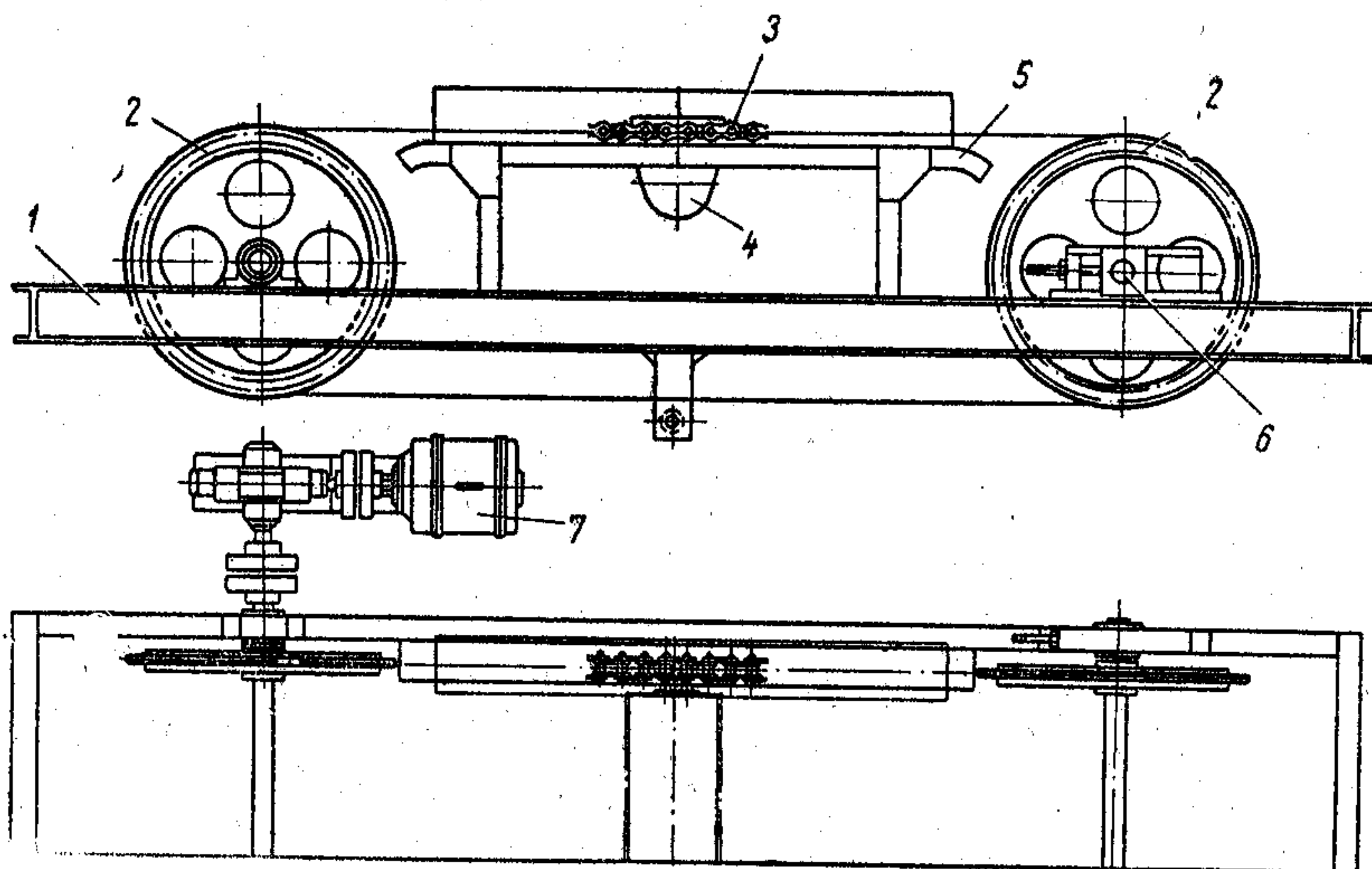


Рис. 15. Цепной ковшовый пробоотбиратель с постоянной скоростью движения ковшей:

1 — рама; 2 — цепные колеса; 3 — роликовая цепь; 4 — ковш; 5 — направляющие; 6 — винтовое устройство; 7 — электродвигатель

Таблица 14
Техническая характеристика пробоотбирателей для руды, выпускаемых Магнитогорским заводом горнорудного оборудования

Основные параметры	Тип пробоотбирателя					
	450П ковшовый	460П ножевой	26 ВОП ковшовый	34-А-ОП сектор- ный	ОП-1	
					1 тип сектор- ный	2 тип ковшовый
Скорость перемещения ковша, м/сек	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
Масса пробы за 1 ход ков- ша при потоке, т/ч	0,101	0,00125	9,0	—	—	—
Максимальный поток, при котором допускается уста- новка 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

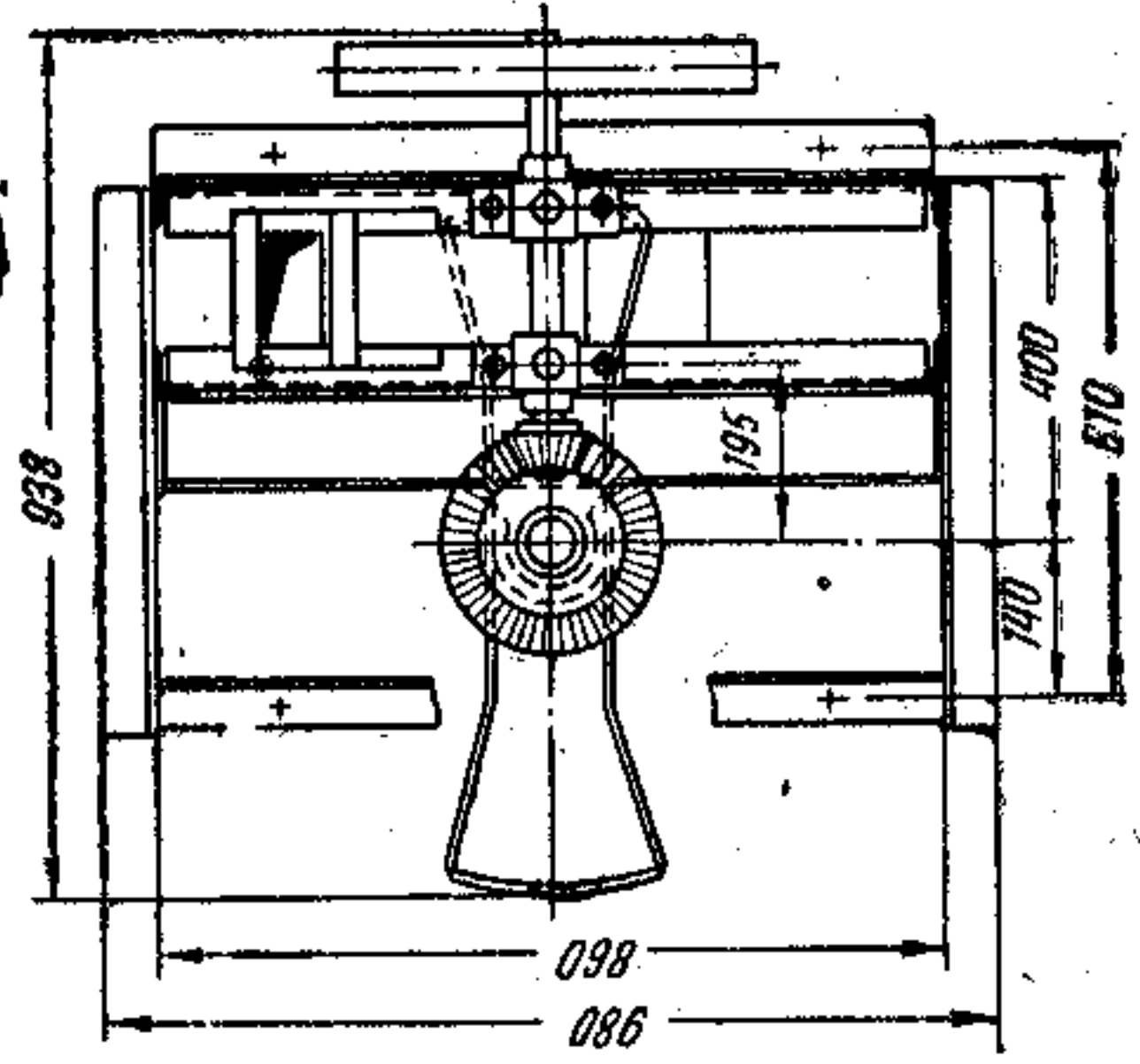
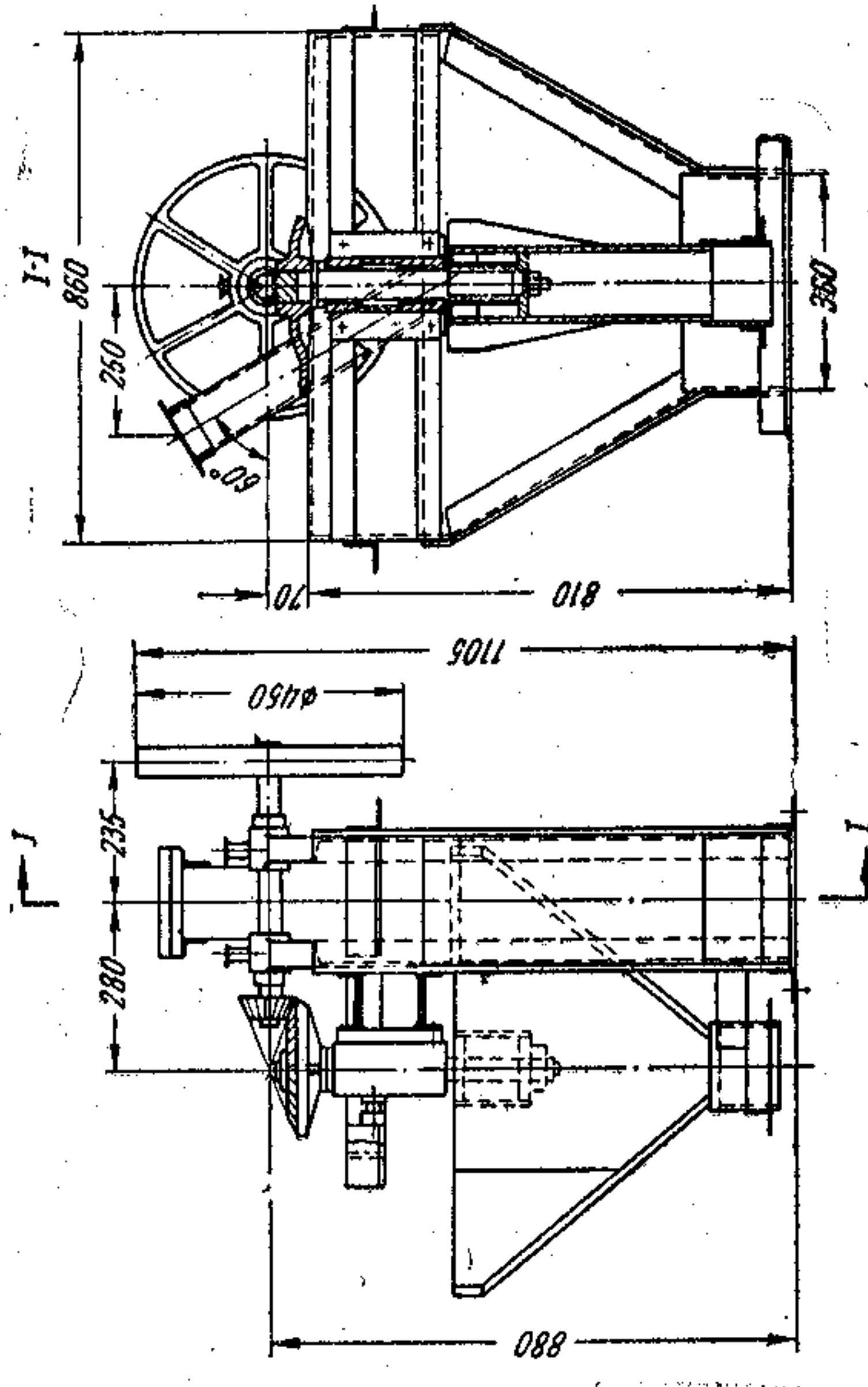


Рис. 17. Секторный пробоотбиратель (общий вид)

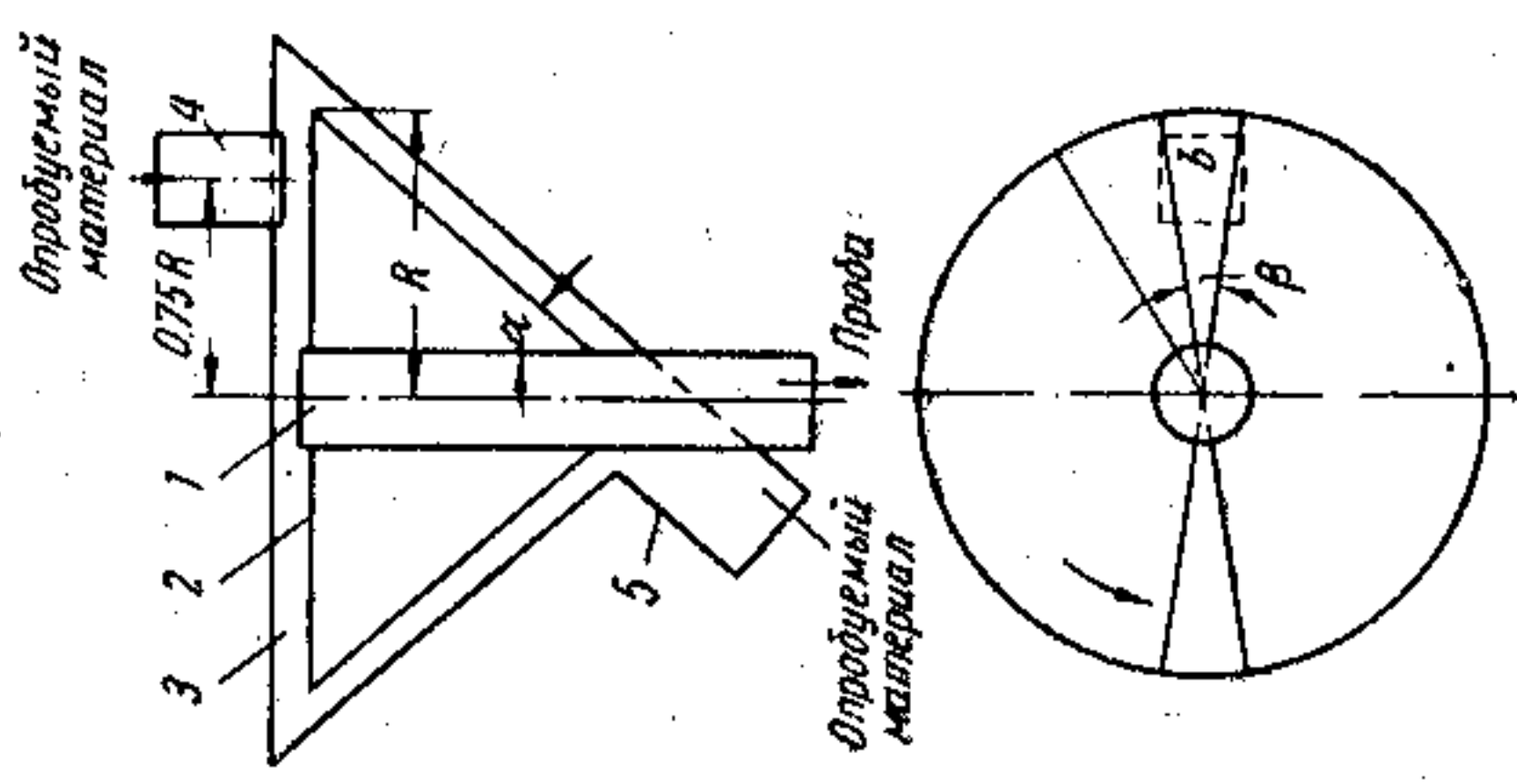


Рис. 16. Схема секторного пробоотбирателя с двумя пробоотбирающими секторами:

1 — труба; 2 — пробоотсекательный сектор; 3 — корпус пробоотбирателя; 4 — патрубок для направления потока руды на пробоотсекающий сектор; 5 — патрубок для отвода отобранного потока руды

На обогатительных фабриках СССР для отбора проб от непрерывно движущегося рудного потока применяются также и другие пробоотбиратели. К ним относятся сек-

торные пробоотбиратели, схема действия которых и конструкция показаны на рис. 16 и 17, а основные технические параметры (по Механобру) приведены в табл. 15.

Таблица 15

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 опробуемого материала, мм	15	30
Максимальная производительность опробуемого потока, т/ч	5	5
Масса пробы, отбираемой при максимальной производительности, кг/ч	250	500
Степень сокращения	20	10
Скорость вращения, об/ч	30	не более 40
Потребная мощность двигателя, кВт	0,6	0,5
Масса пробоотбирателей, кг	140 (с электродвигателем)	105 без электродвигателя

За последние годы на ряде предприятий цветной металлургии получили распространение пробоотбиратели Механобра типа ОП [31] (рис. 18, 19) со скоростью движения ковша 0,33 м/сек, максимальной крупностью опробуемого материала 60—100 мм и про-

изводительностью опробуемого потока от 500 до 1200 т/ч.

Для мягких пород выпускаются скреперные пробоотбиратели (Горловский машиностроительный завод). Техническая характеристика их приведена в табл. 16.

Таблица 16

Техническая характеристика скреперных пробоотбирателей (изготовитель — Горловский машиностроительный завод)

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

§ 17. Области применения пробоотбирателей различного типа

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 пробы при степени сокращения в пределах 20—250; в аппаратах со сложным

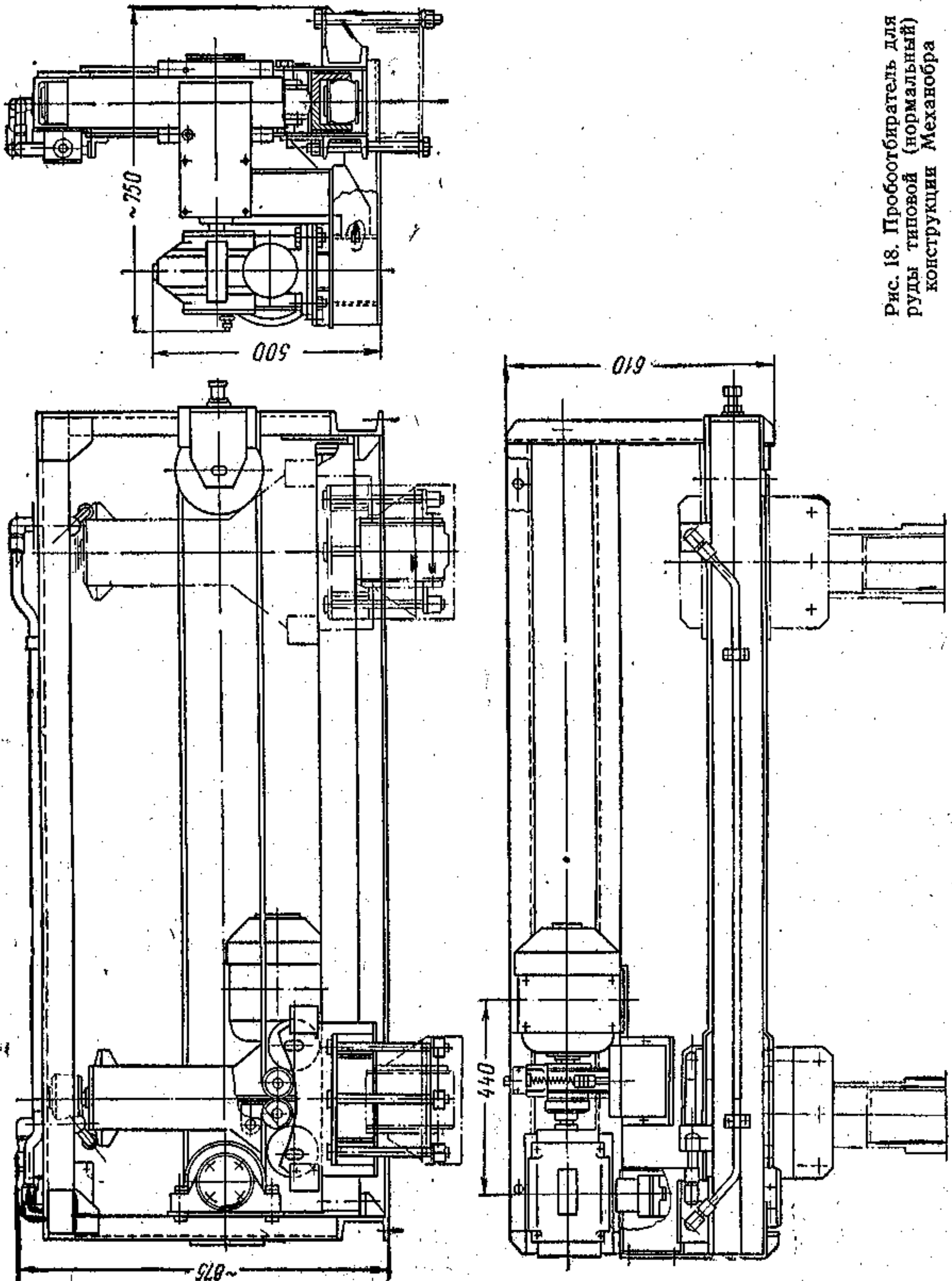


Рис. 18. Прообоотбиратель для руды типовой (нормальный) конструкции Механобра

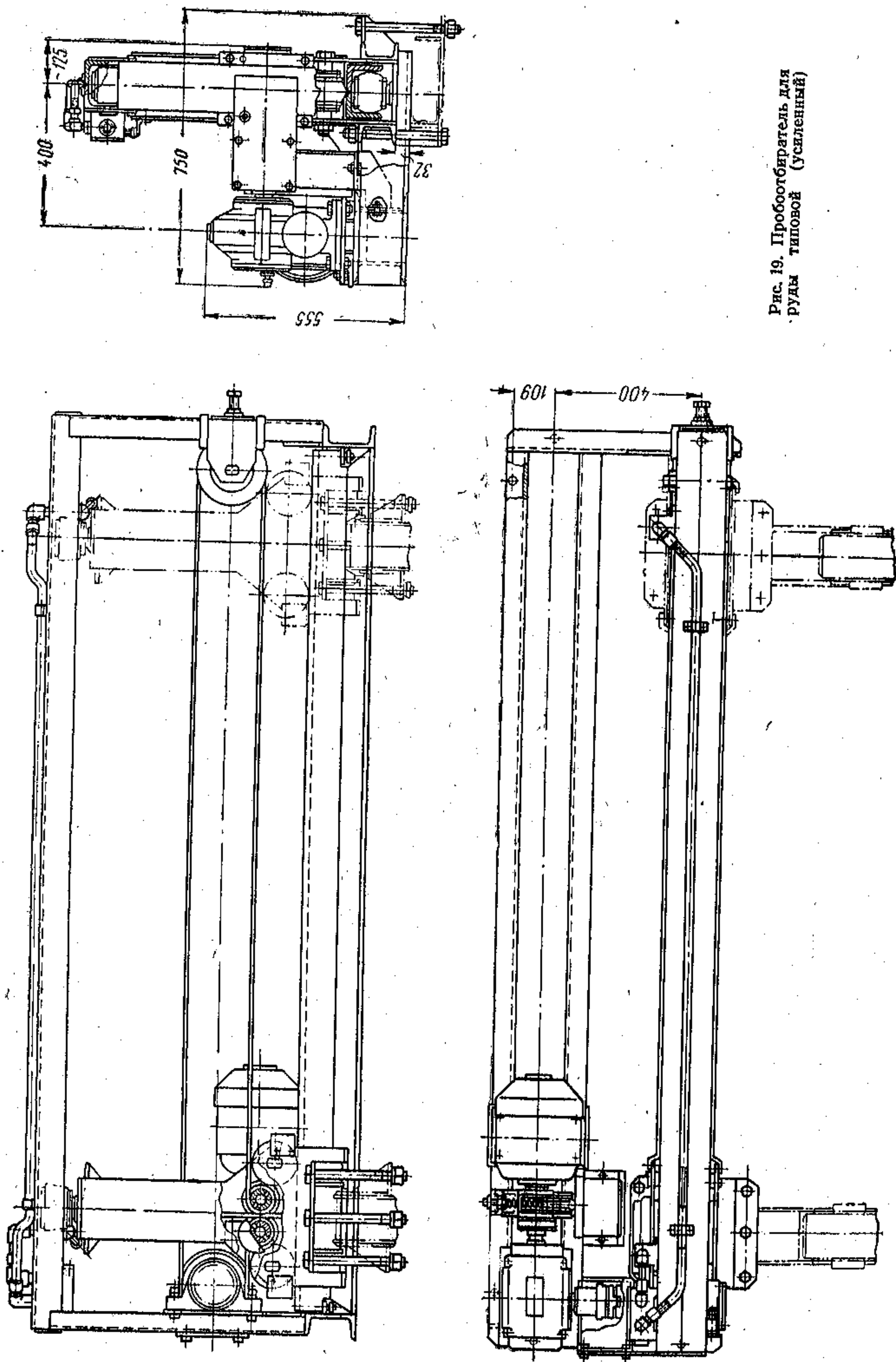


Рис. 19. Пробоотбиратель для
руды типовой (усиленный)

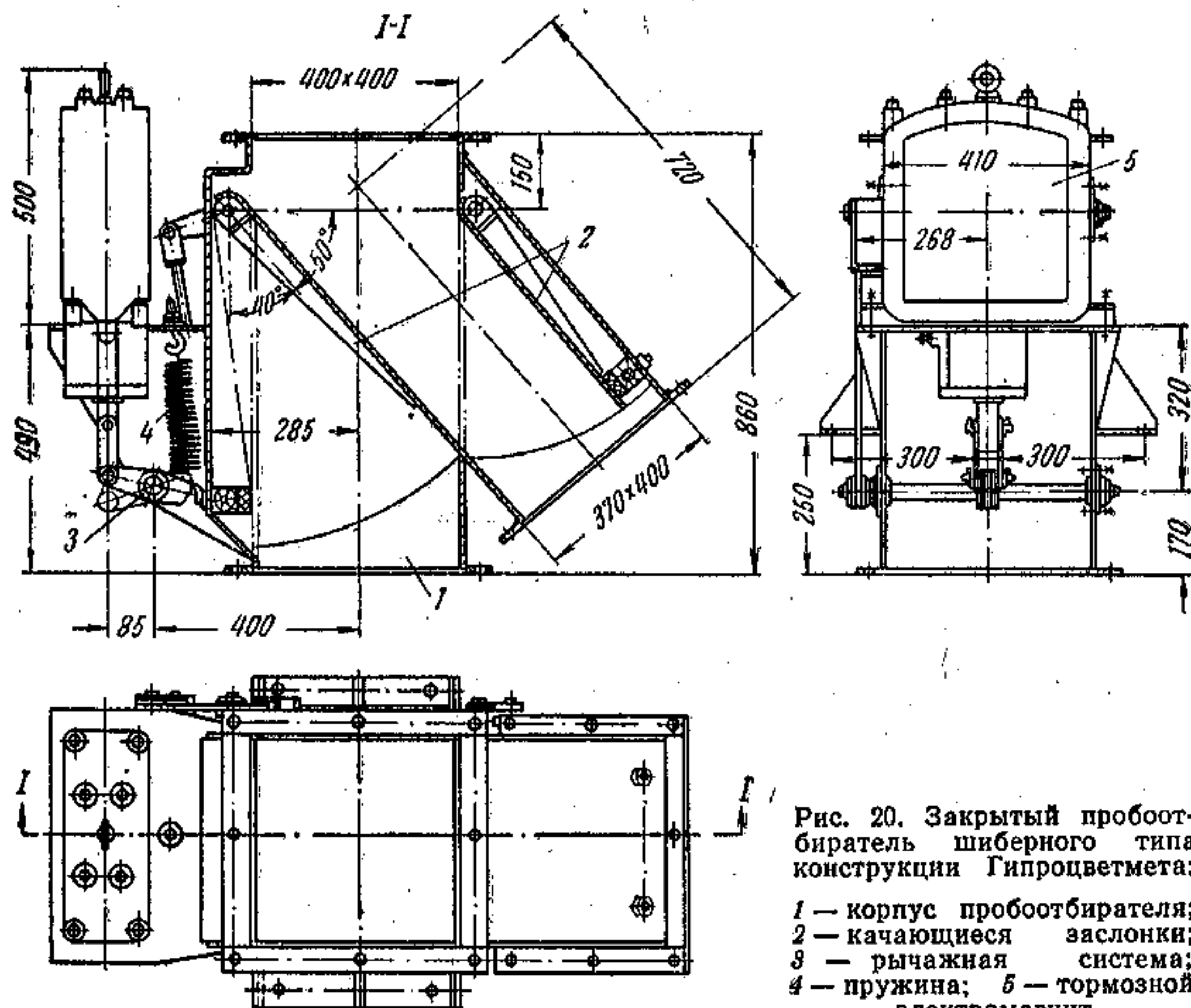


Рис. 20. Закрытый пробоотбиратель шиберного типа конструкции Гипроцветмета:

1 — корпус пробоотбирателя;
2 — качающиеся заслонки;
3 — рычажная система;
4 — пружина; 5 — тормозной электромагнит

движением ковша степень сокращения может быть принята 250—22 500. Случаи взятия проб с еще большим диапазоном сокращения встречаются при отборе проб от пульп (пробоотбиратели типа ПАР или АП-1). Таким образом, различные типы пробоотбирателей с вращающимся отсекающим устройством пригодны преимущественно для операций по сокращению проб при невысокой степени сокращения. Для взятия первой пробы они пригодны лишь в случае большой исходной массы ее, что может быть при весьма неоднородных и богатых рудах и значительно изменяющемся содержании полезных компонентов в потоке опробуемого материала или при относительно небольшом количестве вещества, подлежащего опробованию. Наоборот, цепные ковшовые пробоотбиратели не применяются для последовательных операций сокращения проб, а используются преимущественно для отсекаания порций, образующих первую пробу при отборе ее от рудных потоков с относительно равномерным содержанием полезных компонентов.

Для устранения недостатков, свойственных ковшовым пробоотбирателям при работе на мелких, влажных и токсичных материалах, Гипроцветметом спроектирована пробоотбирательная установка с применением пробоотбирателя шиберного типа (рис. 20).

Пробоотбиратель предложенной конструкции [32] представляет собой прямоугольную

коробку с боковым отвалом, в котором установлены две поворотные заслонки. Проба отсекается кратковременным поворотом заслонок на угол 40 град., что осуществляется через рычажную систему с помощью тормозного электромагнита. Обратный ход шиберная задвижка делает под действием собственной массы и специальной оттягивающей пружины.

Продолжительность отсечки одной пробы и интервалы между отсечками проб регулируют с помощью реле времени. Интервал времени между отсечками проб выбирают в зависимости от требуемой наименьшей массы представительной пробы и производительности транспортера.

Для разделки влажных проб мелкозернистых материалов проектом рекомендуется производить их распулровку в специальных мутилках, содержимое которых методически сокращается до средней лабораторной пробы с помощью обычных пробоотбирателей для пульп.

Предельный объем отбираемых проб рассчитывают в зависимости от характера опробуемых материалов и установленного диапазона сокращения проб. От партии флюсов при диаметре исходного материала в пределах 10 мм первичную пробу отбирают в количестве 250 кг, которую затем додрабливают в валках и сокращают до необходимой массы с помощью струйчатого делителя проб.

Группой авторов комбината «Северони-

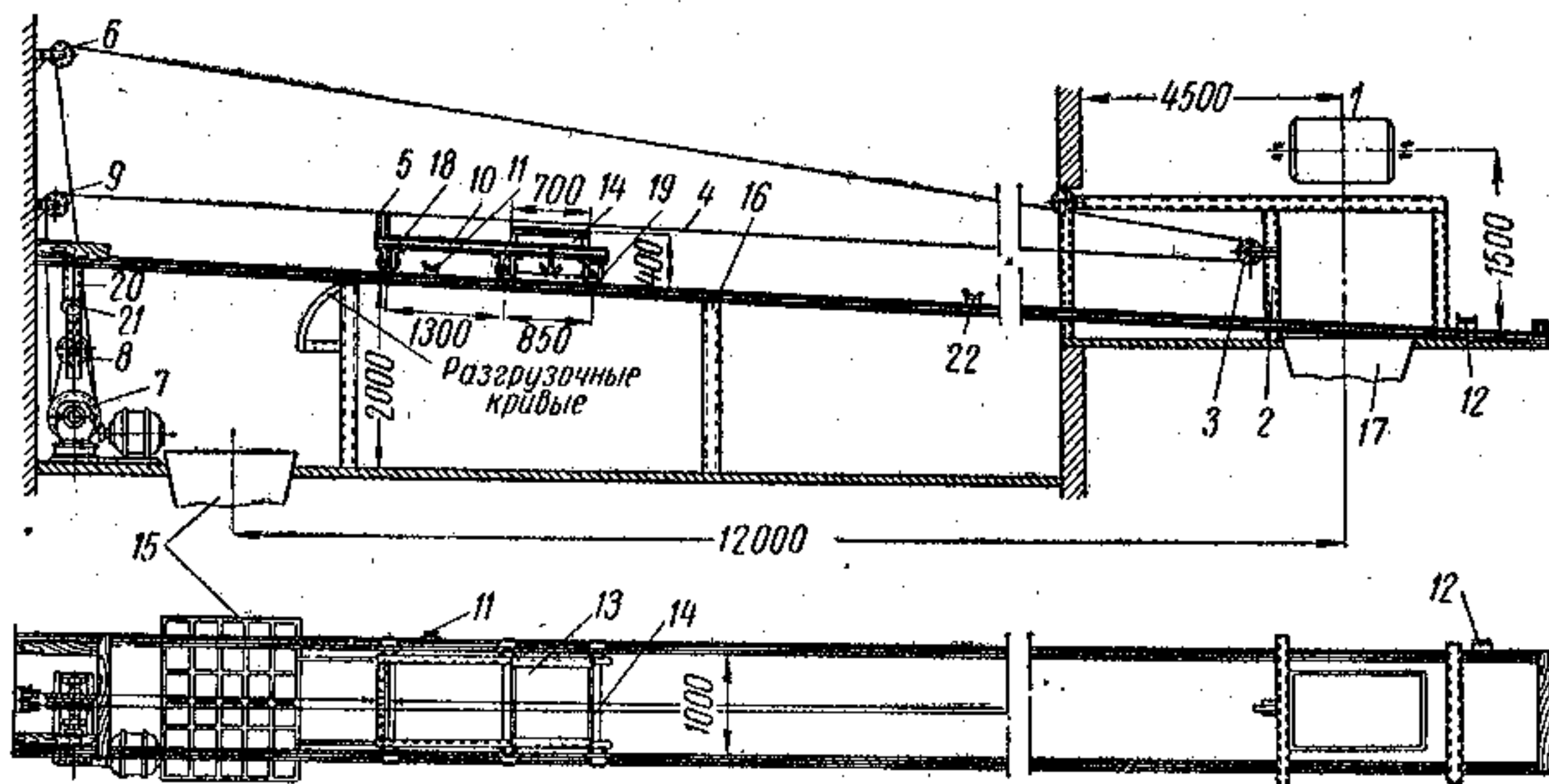


Рис. 21. Схема установки автоматического пробоотбирателя для крупнокусковой руды:

1 — головной барабан питающего транспортера; 2 — течка; 3 — концевой блок; 4 — трос; 5 — кронштейн тележки; 6 — вспомогательный блок; 7 — приводная станция; 8 — натяжное устройство; 9 — направляющий блок; 10 — тележка; 11, 12 — концевые выключатели; 13 — днище бункера пробоотбирателя; 14 — бункер пробоотбирателя; 15 — бункерная решетка пробоотбирателя; 16 — направляющие рельсы; 17 — воронка; 18 — амортизирующие пружины; 19 — катки тележки; 20 — опора; 21 — болт с контргайкой; 22 — переключатель хода

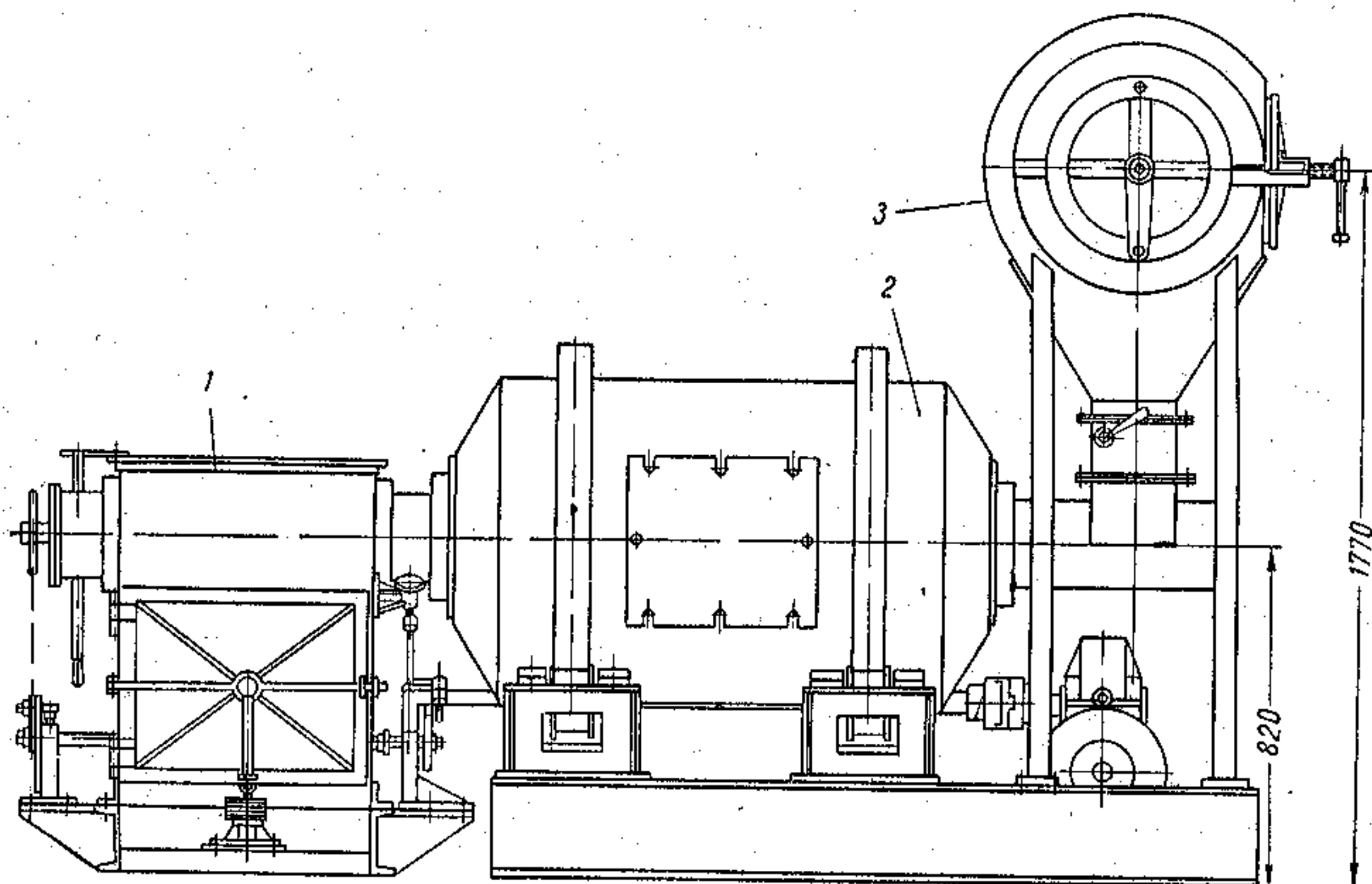


Рис. 22. Аппарат для перемешивания и отбора проб:

1 — разгрузчик; 2 — смеситель; 3 — загрузчик

кель» под руководством С. З. Малкина [33] разработана и внедрена конструкция механического пробоотбирателя для опробования руды крупностью свыше 200 мм с приводом от лебедки. Схема установки этого прибора представлена на рис. 21. Привод-

ная станция пробоотбирателя приводится в движение с получением импульса от реле времени, в результате чего тележка механизма движется навстречу потоку руды, падающему с транспортера.

При поворотном срабатывании реле вре-

Рис. 23. Универсальная установка для отбора представительных проб конструкции Рудановского;

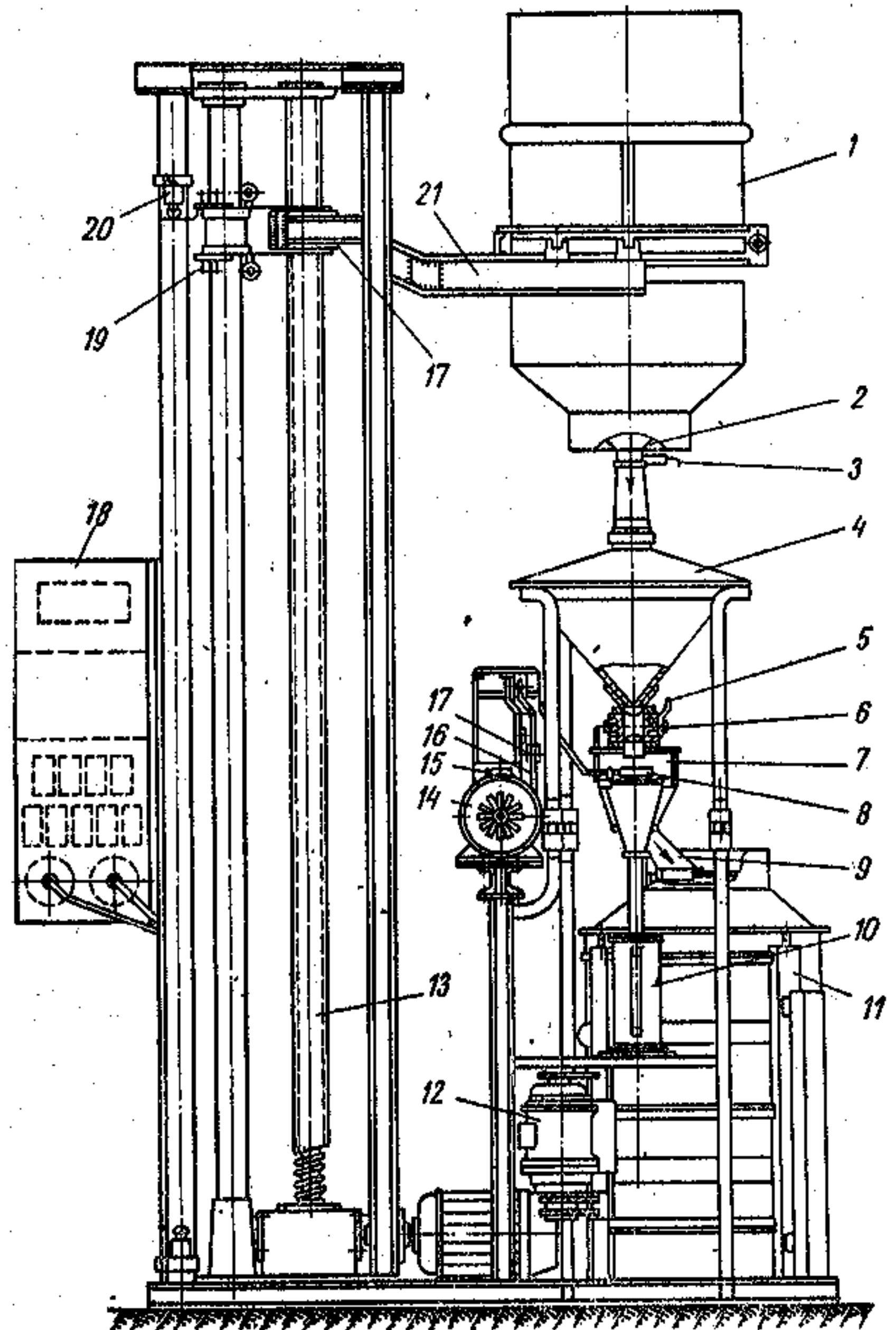
1 — контейнер; 2 — съемный разгрузочный конус; 3 — шибер; 4 — бункер; 5 — пружинный толкатель; 6 — пробковый кран; 7 — камера; 8 — ковшик; 9 — рукав камеры; 10 — посуда для пробы; 11 — рычаг с роликом; 12 — электровибратор; 13 — подъемник; 14 — электродвигатель; 15 — червячный редуктор; 16 — кулачок редуктора; 17 — поворотная втулка; 18 — пульт управления; 19 — упорные ролики; 20 — вставка подвески вибратора; 21 — рамка с вибратором

мени пробоотбиратель движется в обратном направлении и снова пересекает струю опробуемого материала. Проба в приемный бункер разгружается через открывающееся днище в бункере тележки, имеющее автоматическое запорное устройство. Периодичность движения тележки определяют, исходя из количества необходимых отсечек, составляющих пробу.

На некоторых предприятиях успешно отбирают пробы от небольшого количества мелких сыпучих материалов с помощью специального аппарата для перемешивания и взятия проб, сконструированного на одном из заводов СССР (рис. 22). Аппарат состоит из загрузочного бункера, смесительного барабана, разгрузочного шнека, разгрузочного бункера с пробоотбирателем и приводного устройства.

Работа аппарата осуществляется в две стадии: вначале исходный материал тщательно перемешивается, 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. По окончании перемешивания при работе смесителя включается шнековое устройство и опробуемый материал транспортируется по закрытому шнековому желобу.

Масса конечной пробы регулируется изменением скорости и числа ковшей пробоотбирателя, установленного в разгрузочном бункере. В качестве пробоотбирателя используют ковшовый транспортер или



цепь Галля. Избыток материала отводится в специальный сосуд — контейнер, расположенный в нижней части разгрузочного устройства, а проба поступает в отдельный самостоятельный сосуд. Производительность аппарата составляет 250—600 кг по исходному материалу за 6-ч рабочую смену.

Установка обеспечивает хорошее перемешивание материала, отбирает необходимую среднюю пробу (1—2%) и может быть рекомендована для опробования тонких сыпучих материалов и мелких богатых концентратов (шламов) с влажностью не более 8—10%. К числу достоинств прибора следует отнести полную герметизацию всей аппаратуры, исключающую возможность потерь ценного материала через распыливание.

Для механизированного отбора представительных проб от небольшого количества сухих сыпучих материалов С. Н. Рудановский [34] предложил специальную установку, общий вид которой представлен на рис. 23.

Установка указанной конструкции состоит из винтового подъемника, предназначенного для подъема и опоражнивания контейнера, автоматического устройства для отбора проб (рис. 24), подвески с вибратором,

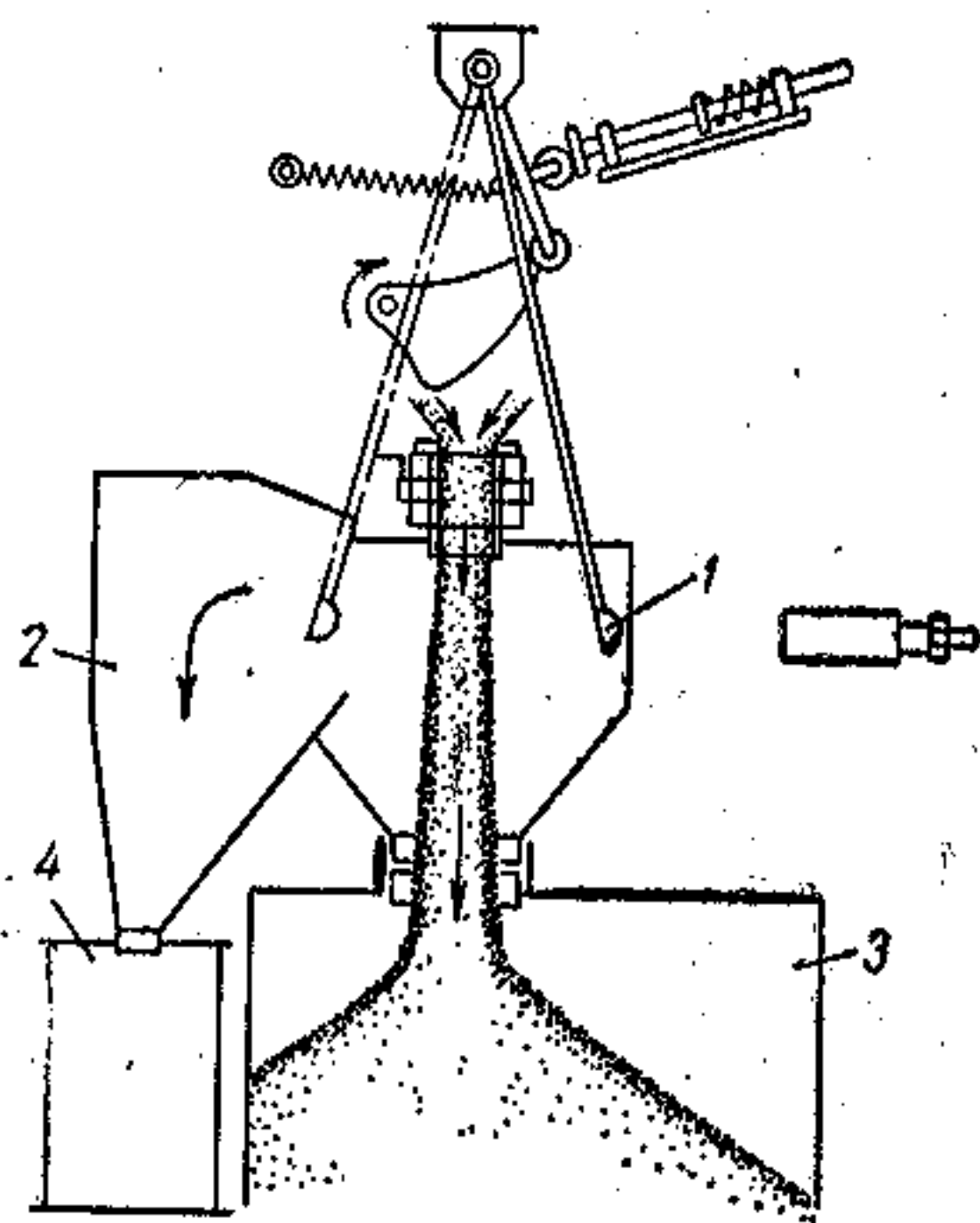


Рис. 24. Схема устройства для автоматического отбора проб:

1 — ковшик; 2 — бункер; 3 — барабан с вибратором; 4 — емкость для пробы

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 трудоемкость отбора

§ 18. Отбор проб от рудных пульп

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

Ручное опробование, еще сохранившееся на многих фабриках, осуществляется специальными пробоотбирателями (рис. 25).

Для обеспечения правильного отбора проб к механическим пробоотбирателям пульп предъявляются следующие требования:

1) пробоотбиратель должен иметь щель не меньше 3—4 диаметров самого крупного зерна, находящегося в пульпе;

2) внутренняя поверхность его должна быть гладкой и он должен легко разгружаться;

3) пробоотбиратель должен быть достаточно емким, чтобы предупредить выливание пульпы;

4) пробоотбиратель должен пересекать струю так, чтобы отсекающие ребра его были перпендикулярны направлению движения струи и направлению движения пробоотбирателя и проходили весь рудный поток по возможности равномерно;

5) интервалы между отсеканиями пробы должны быть достаточно частыми и по возможности равными;

6) для каждой пульпы необходимо поль-

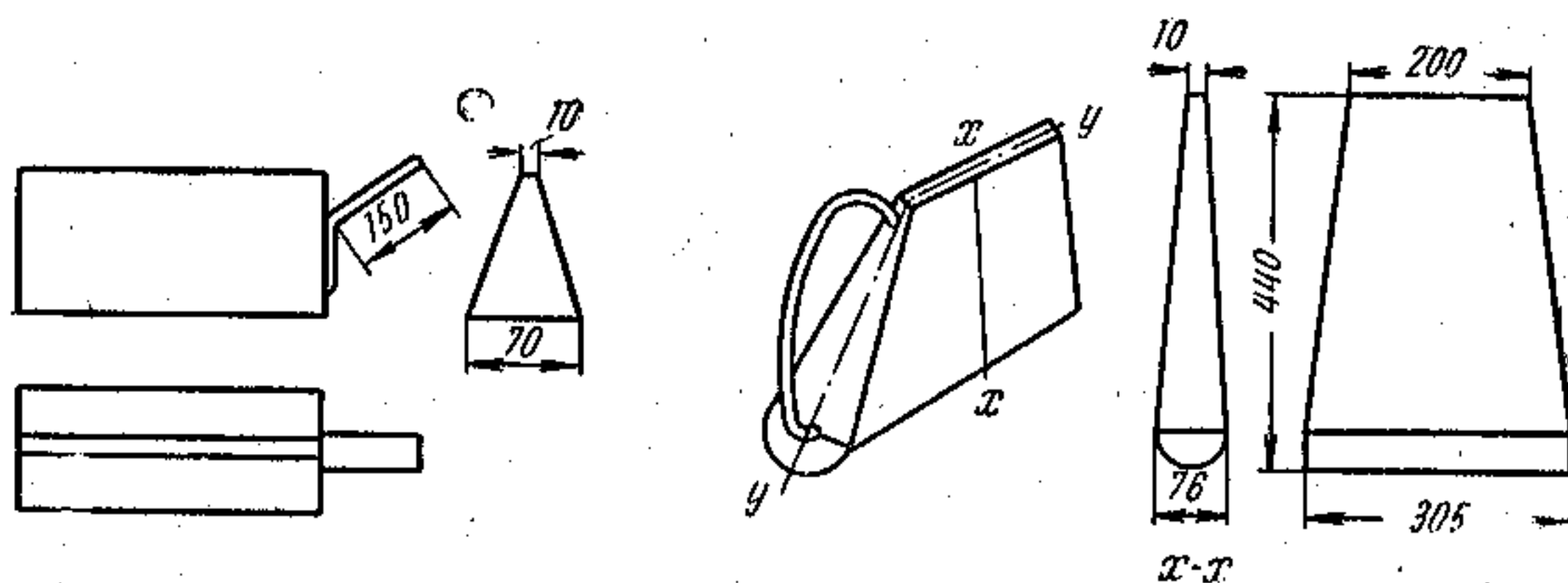


Рис. 25. Ручные пробоотбиратели для опробования пульпы

проб в 2—3 раза и обеспечивает возможность получения надежной представительной пробы. При необходимости она может быть встроена в технологический поток для непрерывного пробоотбирания мелких сухих сыпучих материалов.

зоваться отдельным пробоотбирателем;

7) после выгрузки пульпы пробоотбиратель рекомендуется промыть водой и воду присоединить к пробе.

Для непрерывного отбора пульпы чаще всего применяют желобчатые делители

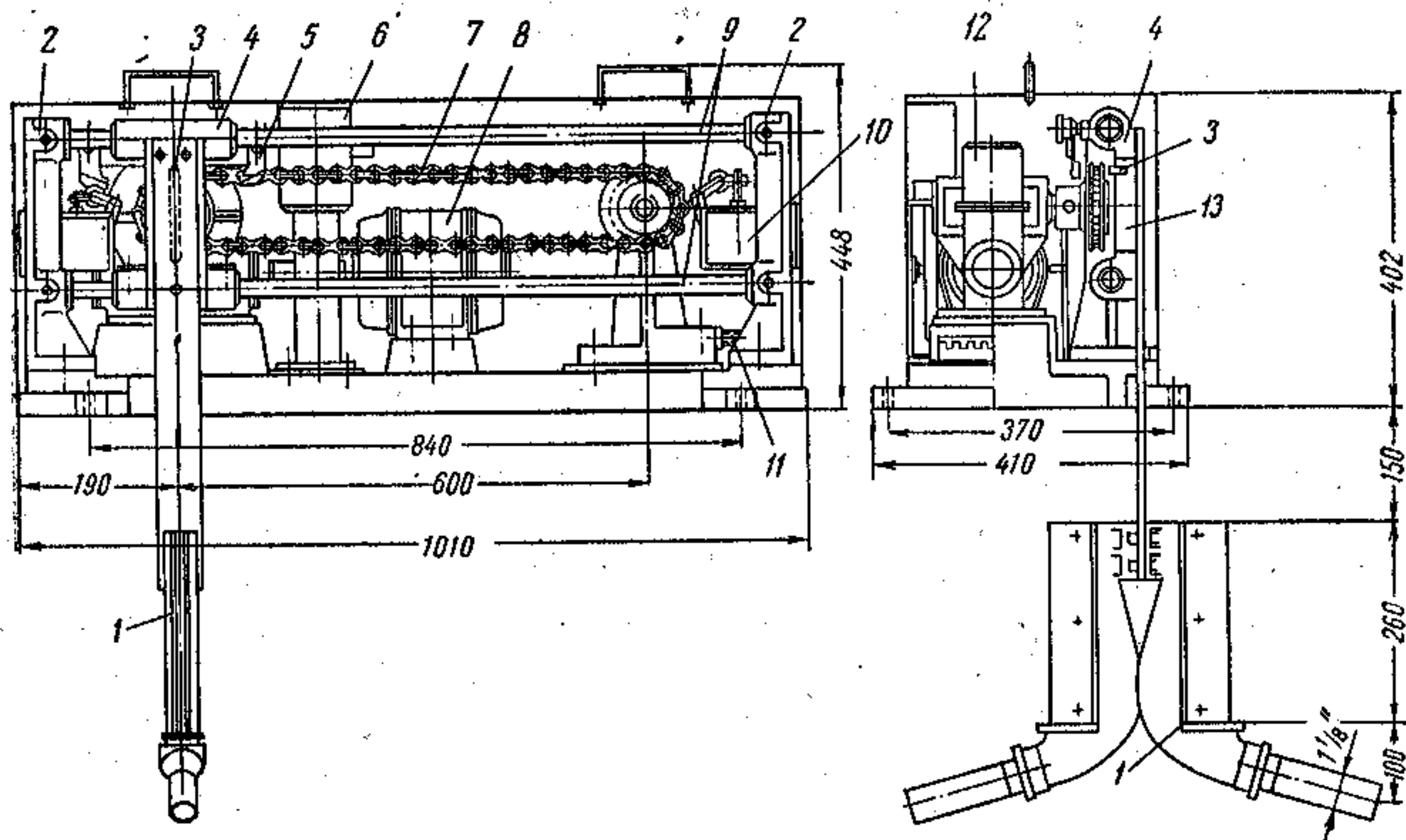


Рис. 26. Автоматический пробоотбиратель для пульп и мелких сыпучих материалов:

1 — пробоотборный нож; 2 — чугунная плита; 3 — каретка; 4 — поводок; 5 — прерыватель; 6 — ленточный тормоз; 7 — роликовая цепь; 8 — электродвигатель; 9 — направляющие; 10 — концевой выключатель; 11 — винтовое устройство; 12 — редуктор; 13 — прорезь

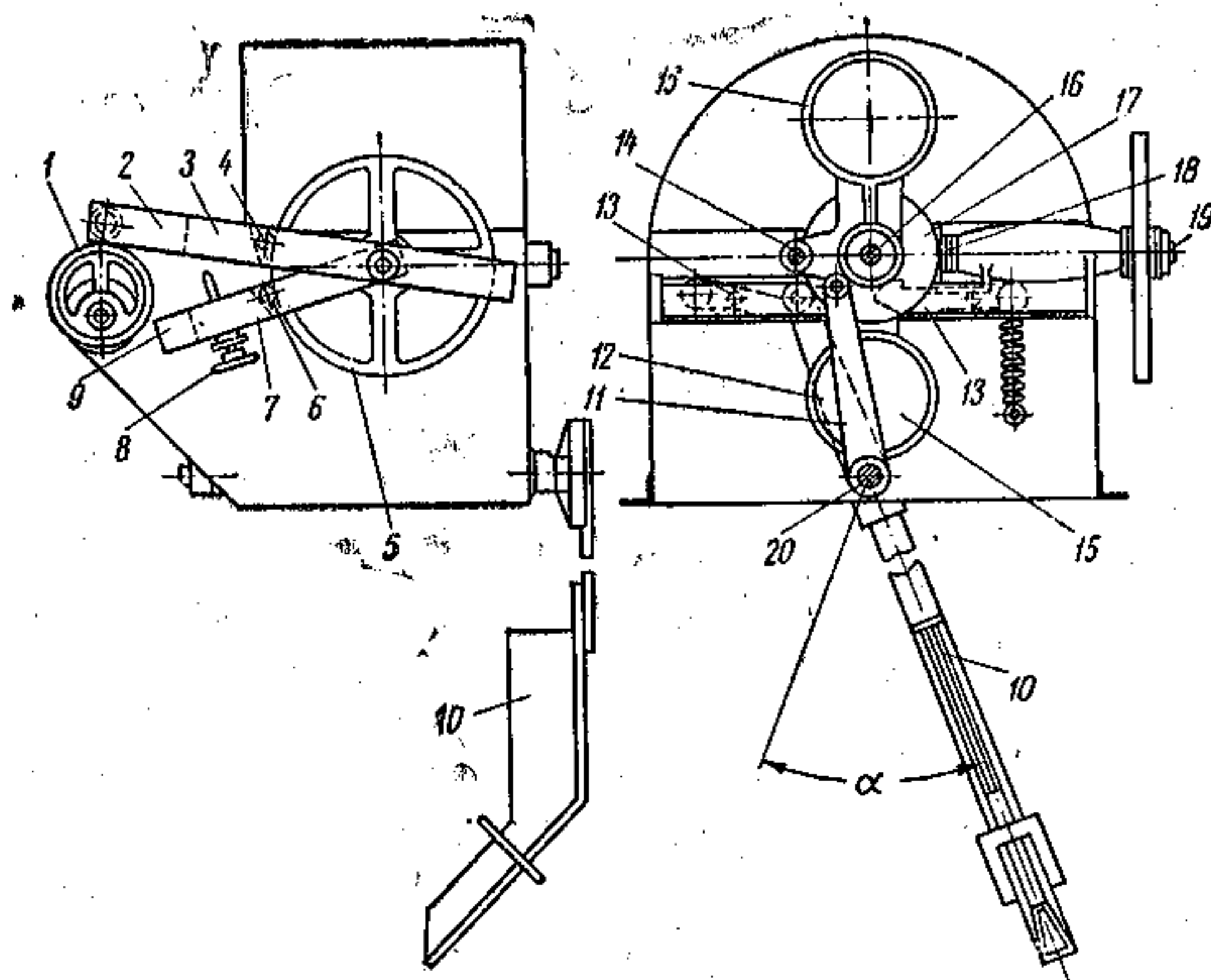


Рис. 27. Маятниковый пробоотбиратель типа ОГ:

1 — эксцентрик; 2 — фрикционный рычаг; 3 — колодка; 4 — ролик; 5 — фрикционное колесо; 6 — тормозной ролик; 7 — колодка; 8 — винт; 9 — рычаг; 10 — пробоотсекающий нож; 11, 12 — рычаги; 13 — защелка; 14 — палец; 15 — грузы; 16 — вал; 17, 18 — конические шестерни; 19 — вал; 20 — вал

плиты 2,5 кВт, предельная температура 250° С).

В ряде лабораторий золотодобывающей промышленности для сушки проб применяют электросушильные четырехполочные шкафы с принудительным отсосом выделяющихся паров и газов (рис. 29). Максимальная рабочая температура печи 200° С при расходе мощности на нагревание в пределах 14,4 кВт.

§ 19. Методы сокращения проб [6—9]

Сокращение проб — это стадия общего пробоотбирания, при которой от первой (генеральной) пробы вещества с помощью взятия сначала частных или промежуточных проб отбирается окончательная, средняя лабораторная проба. По своему составу, характеру, распределению и содержанию компонентов эта конечная проба должна соответствовать содержанию компонентов в исходном материале.

Сокращают (разделяют) не только первую пробу, но и пробы, отобранные, например, для технологических исследований, испытаний или других целей.

Вследствие неоднородности проб по крупности и содержанию ценных компонентов в крупной и мелкой рудных фракциях, обработка проб обычно включает три основные операции: дробление, перемешивание и собственно сокращение.

Лабораторные пробы обычно дробят на различного типа лабораторных дробилках или 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 способы сокращения проб:

- 1) фракционный отбор;
- 2) квартование;
- 3) сокращение с помощью рифленых желобчатых делителей;
- 4) квадратование;
- 5) сокращение пробы на разграфленном столике и др.

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

На рис. 30 показана принципиальная схема сокращения исходной первой пробы до средней лабораторной.

Типовые способы доводки и сокращения рудных проб, предназначенных для технологических исследований, по данным работ В. Я. Мостовича и других советских исследователей приведены на рис. 31—35 [35].

Схемы сокращения проб руд, предназначенных для технологических исследований, весьма часто по условиям отработки месторождений предусматривают необходимость смешивания проб руд и вмещающих пород в определенной пропорции, а также отбор

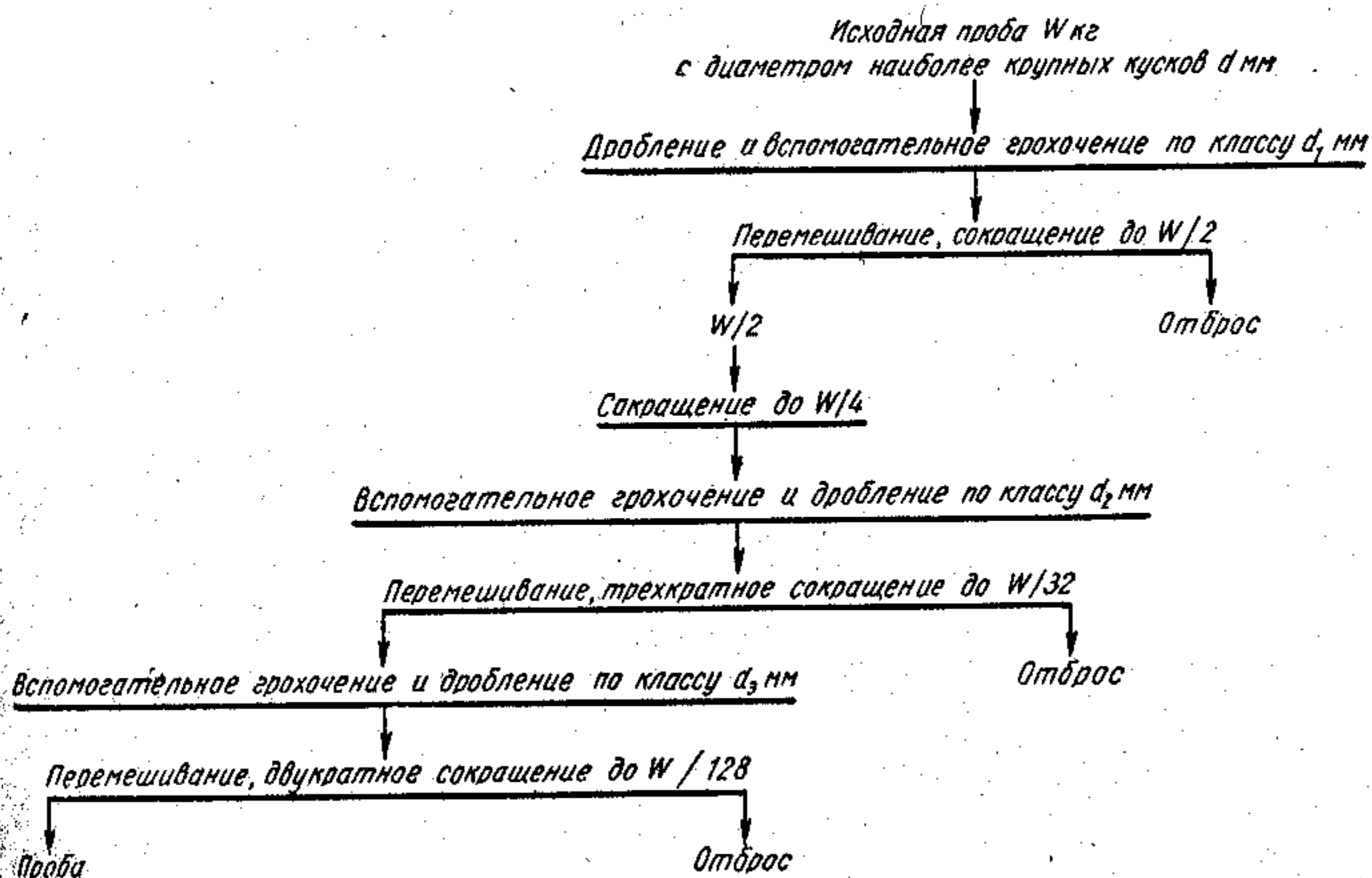


Рис. 30. Принципиальная схема сокращения пробы до средней лабораторной

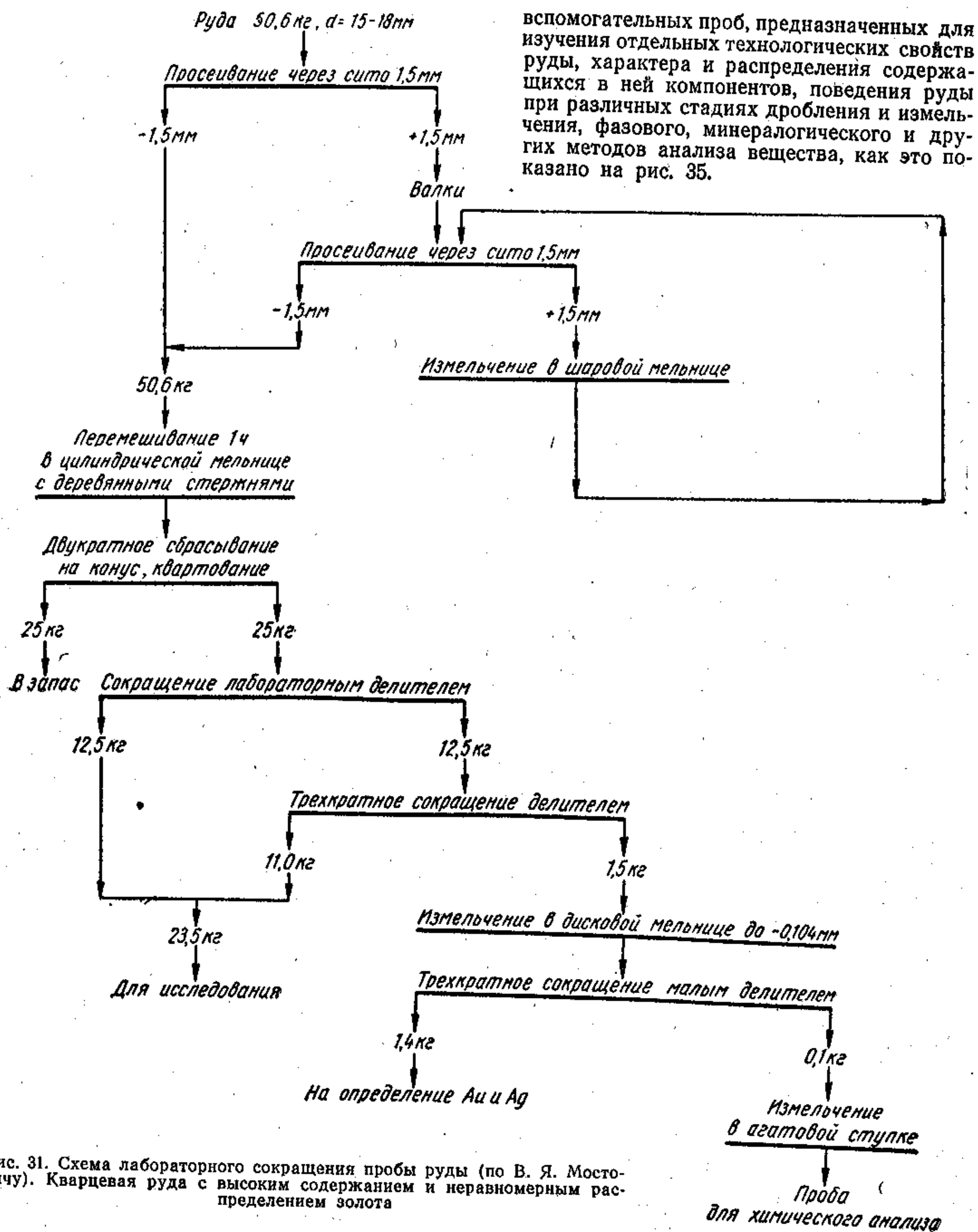


Рис. 31. Схема лабораторного сокращения пробы руды (по В. Я. Мостовичу). Кварцевая руда с высоким содержанием и неравномерным распределением золота

§ 20. Опробование продуктов обогащения руд, полуфабрикатов и продуктов металлургического производства

Основная задача опробования материалов, содержащих благородные металлы, сводится к возможно точному определению

количества металлов и учету их распределения между продуктами обогащения и металлургического производства с целью контроля технологического процесса и обеспечения необходимых взаиморасчетов между поставщиками и потребителями.

Факторами, определяющими точность отбора проб, являются ценность и содержание

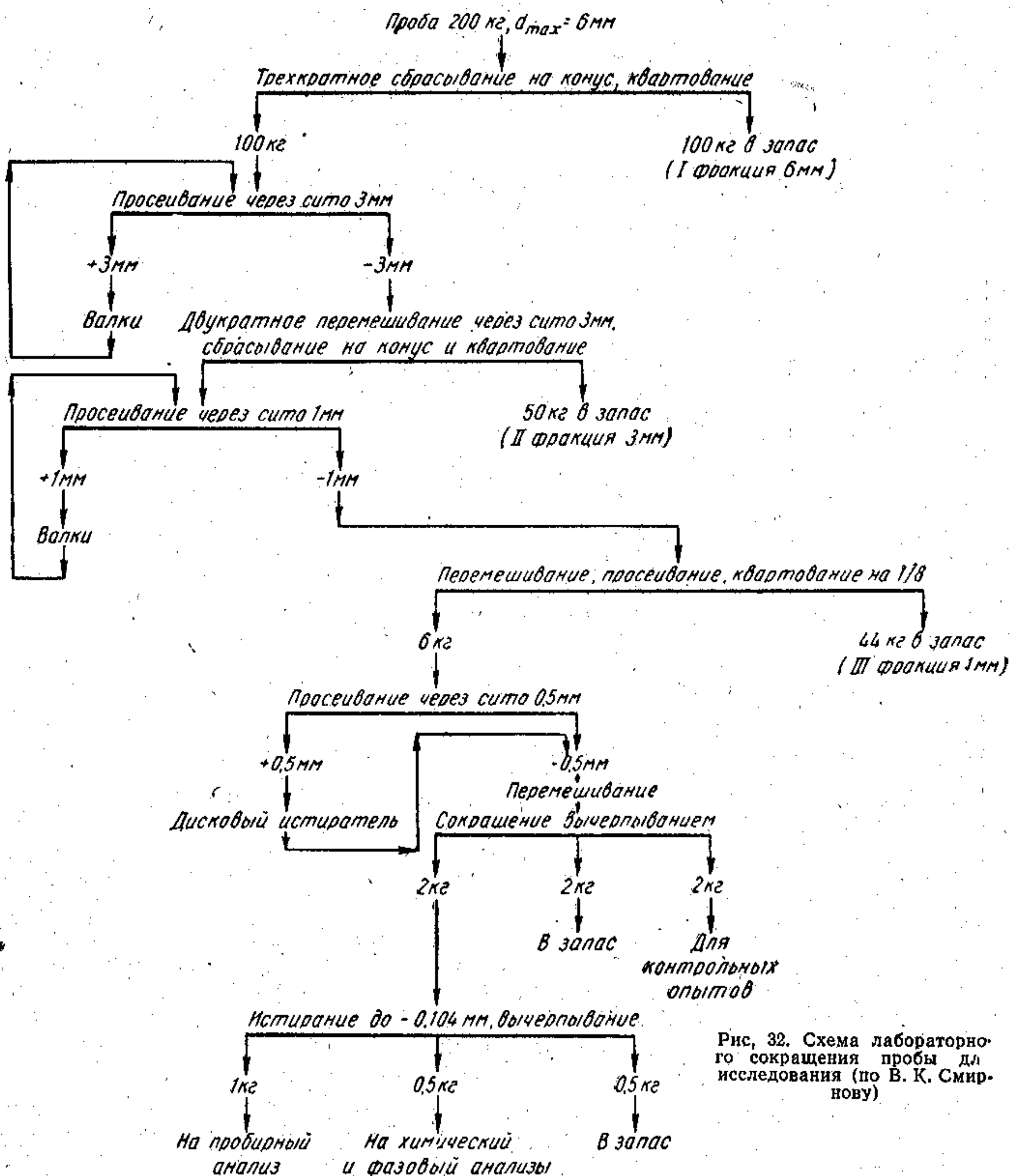


Рис. 32. Схема лабораторного сокращения пробы для исследования (по В. К. Смирнову)

определяемого металла, степень неоднородности опробуемого материала, величина частиц, из которых состоит опробуемый материал, и масса опробуемого материала и отбираемой пробы.

Взятие пробы от однородных тонкоизмельченных и хорошо перемешанных материалов не представляет особых затруднений и на практике хорошо обеспечивается применением современной опробовательной аппаратуры.

В условиях металлургических заводов чаще всего приходится иметь дело с самыми разнообразными, мало похожими друг на друга материалами и продуктами, в процессе опробования которых возникают затруднения при сокращении проб вследствие возникающей сегрегации материалов при контрольном грохочении и перемешивании проб (для сухих материалов) или явления ликвации, весьма распространенного при отливке различного рода металлических сплавов.

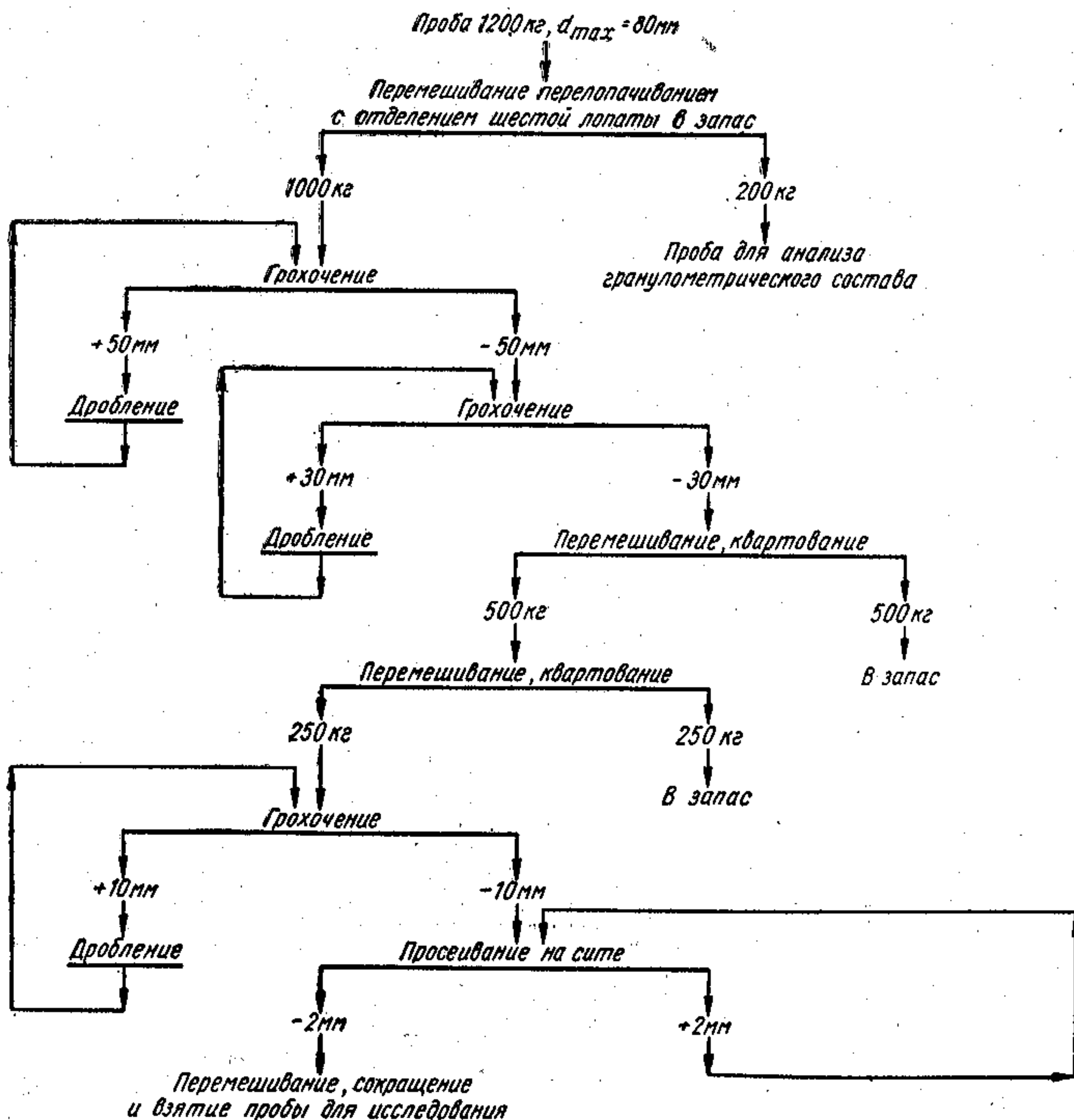


Рис. 33. Схема сокращения пробы руды Куросанского месторождения (институт ЦНИГРИ)

От неметаллических продуктов металлургических и обогатительных предприятий (шламов, концентратов, окислов металлов, солей и пр.) обычно отбирают пробы по существующим стандартным методам с учетом специфических особенностей отдельного вида продуктов. От расплавленных материалов (шлака, штейна, шпейсы, черновых и рафинированных металлов или их сплавов) пробы чаще всего берут при выпуске их из печей зачерпыванием и отливкой проб через определенные и строго установленные интервалы времени. Особое внимание при этом уделяют изысканию таких методов отливки, которые предупредили бы ликвацию и обеспечили бы 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 сплава в массе слитка.

Отливка образцов в тонкую медную рубашку, охлаждаемую водой, для сильно ликвирующих сплавов обеспечивает более однородную структуру пробы. Инертные материалы, получаемые в расплавленном виде (металлургические шлаки и др.), при отборе проб весьма часто подвергают грануляции, обеспечивающей получение наиболее однородных и мелких по размеру зерен. От материалов, содержащих металлические включения (раймовка, бой огнеупоров), исход-

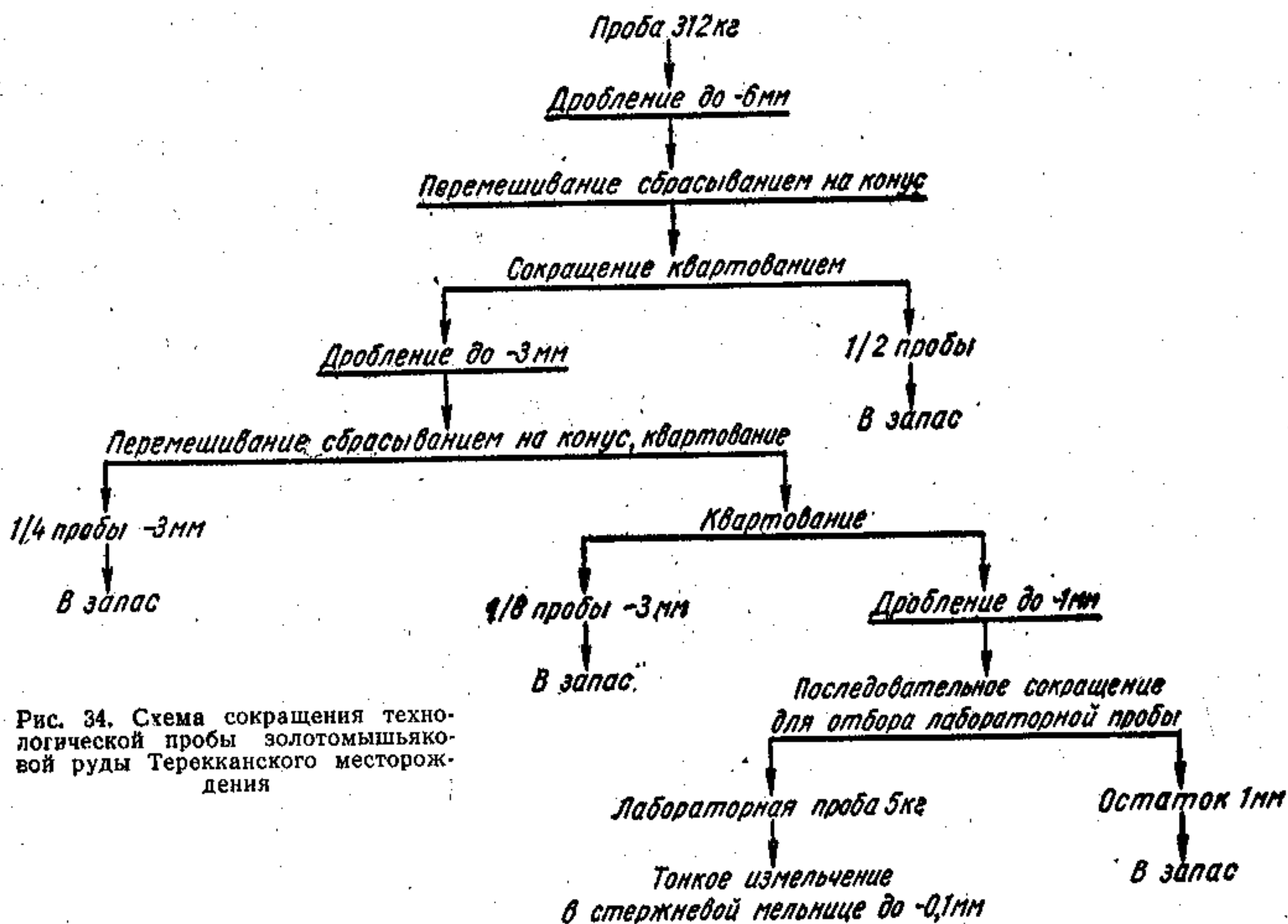


Рис. 34. Схема сокращения технологической пробы золотомышьяковой руды Терекканского месторождения

ную пробу обычно отбирают в большом количестве. При доводке такой пробы из опробуемого материала рекомендуется тщательно выделять металлические включения в различных стадиях сокращения.

Если пробу сплава отливают в изложницу, в дальнейшем ее сокращают сверлением, распиливанием или фрезерованием. Размер стружки не должен превышать 1 мм.

От сильно ликвирующих сплавов (например, чернового свинца, черновой меди) рекомендуется брать пробу сверлением слитков по определенным шаблонам [3]. Количество точек для сверления и их расположение на слитке устанавливают опытным путем.

Для подготовки пробы к анализу стружку рассеивают 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:

$$W_K = W \frac{K}{K+M} \text{ и } W_M = W \frac{M}{K+M},$$

где W_K — часть навески, состоящая из крупной стружки;

W_M — часть навески, состоящая из мелкой стружки;

W — навеска стружки для анализа;

$$W = W_K + W_M.$$

K — масса крупной части стружки в пробе;

M — масса мелкой части стружки в пробе.

Если пробу слитка сокращают методом сверления, то стружку, получаемую от верхней и нижней поверхности слитка, собирают и анализируют отдельно, а результат определения золота и серебра выводят как среднее арифметическое между результатами анализа верхней и нижней части при условии, что полученные результаты не выходят из норм допускаемых расхождений при анализе золотосеребряных слитков.

Пределы допустимых расхождений в результатах анализа параллельных определений золота и серебра в стружке верхней и нижней частей слитка регламентируются данными, приведенными в табл. 17.

При больших расхождениях анализируемые слитки опробуют вторично. При равномерном и низком содержании благородных металлов в слитках пробы, взятые в виде стружек или опилок, могут быть объединены, тщательно перемешаны и сокращены методом квартования. Навески для анализа отбирают в этом случае от предварительно сокращенных проб.

При отборе проб от крупных и неоднородных по составу металлических материалов

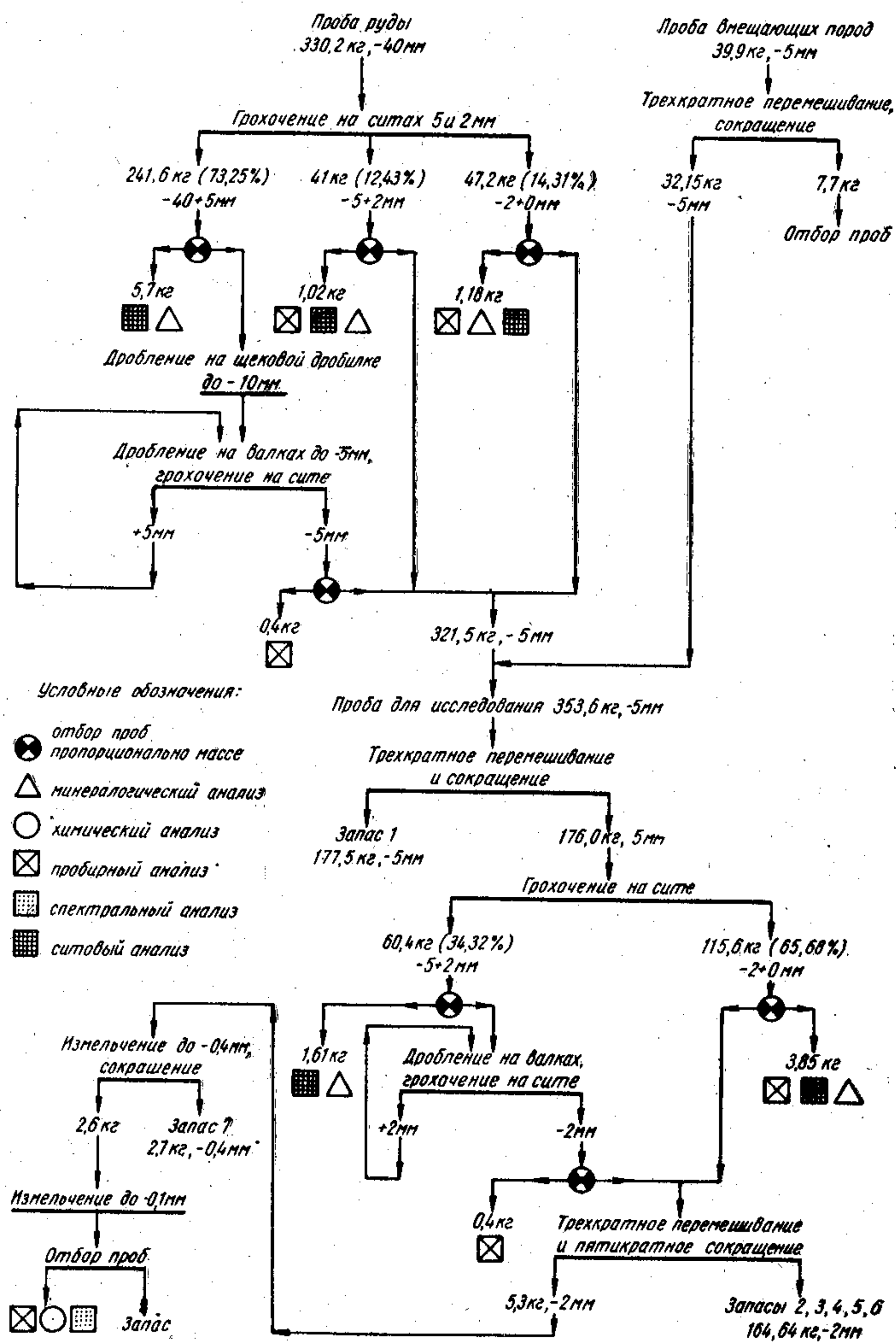


Рис. 35. Схема составления и сокращения пробы руды Б для исследования (по Б. Н. Лебеву)

Т а б л и ц а 17

Допустимые расхождения в результатах анализа золотых и серебряных слитков в пробах (по Е. А. Маренкову) [3]

Содержание в пробах	Допустимые расхождения в результатах анализа в пробах между	
	параллельными навесками	верхом и низом слитка
Золото		
До 400 •	2	3
401—600	1	2,5
601—800	0,6	2
801—1000	0,3	1
Серебро		
До 500	3	6
501—700	2	4
701—900	1	2
901—1000	0,5	1

(лома, металлических отходов и т. п.) рекомендуется брать первоначальную пробу возможно в большем количестве, подвергая последнюю восстановительному плавлению в графитовом или угольном тиглях. От полученного расплава пробу металла отбирают методом вычерпывания.

§ 21. Отбор проб от металлов и сплавов

Отливки различных металлов и особенно сплавов нередко характеризуются значительной неоднородностью состава и внутренней структуры, что зависит от ряда условий и в том числе от:

- состава сплава и содержания в нем тех или иных примесей;
- плотности компонентов, находящихся в сплаве;
- температуры их плавления;
- условий охлаждения отливок.

При взятии проб от металлов и сплавов обычно пользуются следующими способами:

1. Расплавленный в тигле или другом сосуде сплав тщательно перемешивают и перед началом разлива в изложницу отбирают огненножидкую пробу сливанием части сплава в специальную изложницу. В аффинажной практике пробы от золотых и серебряных сплавов чаще всего отбирают отделением части огненножидкого сплава в специальные изложницы. Металлы и сплавы плавят в индукционных электрических печах, обеспечивающих хорошее перемешивание расплавленного металла. При большой

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

2. Пробу расплавленного металла или сплава зачерпывают подогретой ложкой из огнеупорного инертного материала и отливают в изложницу.

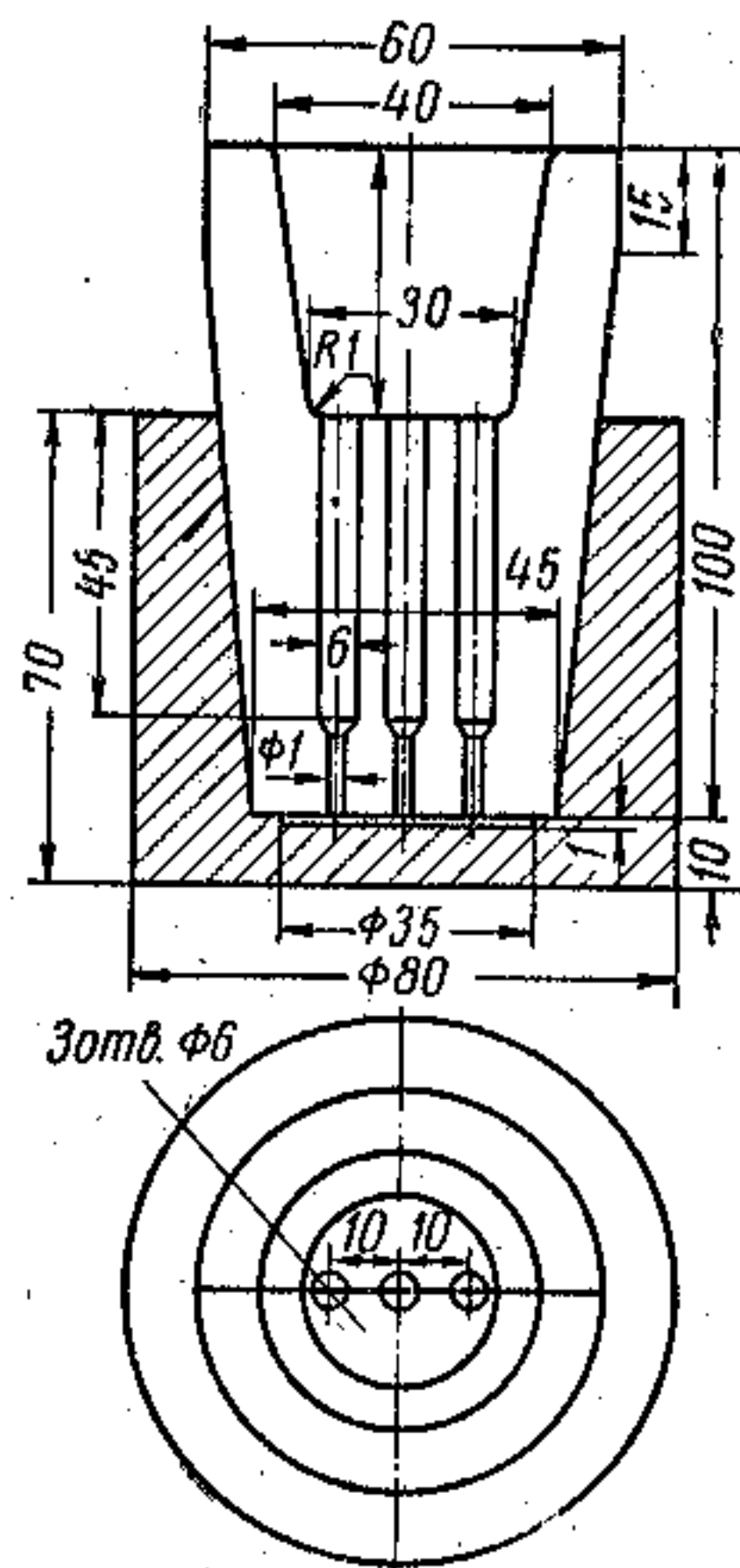


Рис. 36. Изложница разъемная для отливки стерженьковых проб золота и его сплавов

3. От сплавов, склонных к ликвации, при отсутствии возможности взятия огненножидкой пробы, последнюю берут от слитка сверлением низа и верха в определенном, установленном опытом порядке.

4. Однородные по составу сплавы можно опробовать отрубанием пробы из двух противоположных по диагонали уголков слитка.

5. Пробу от высокотемпературных сплавов при массе плавки свыше 2 кг очень часто отбирают выливанием расплавленного металла через специальные отверстия, остающиеся в дне туфовых изложниц.

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

Хорошие результаты опробования золото-серебряных сплавов получаются при отливке огненножидких проб в виде стерженьков, расположенных в днищах металлических или туфовых изложниц (рис. 36, 37).

При массе слитков до 2 кг пробы от них отбирают распиливанием, сверлением или фрезерованием. Отобранные в виде отрез-

ков или стерженьков металлические пробы расковывают и прокатывают в ленту толщиной не более 0,3 мм, которую зачищают мелким речным песком или туфом, промывают в воде, протирают досуха фильтровальной бумагой и отжигают.

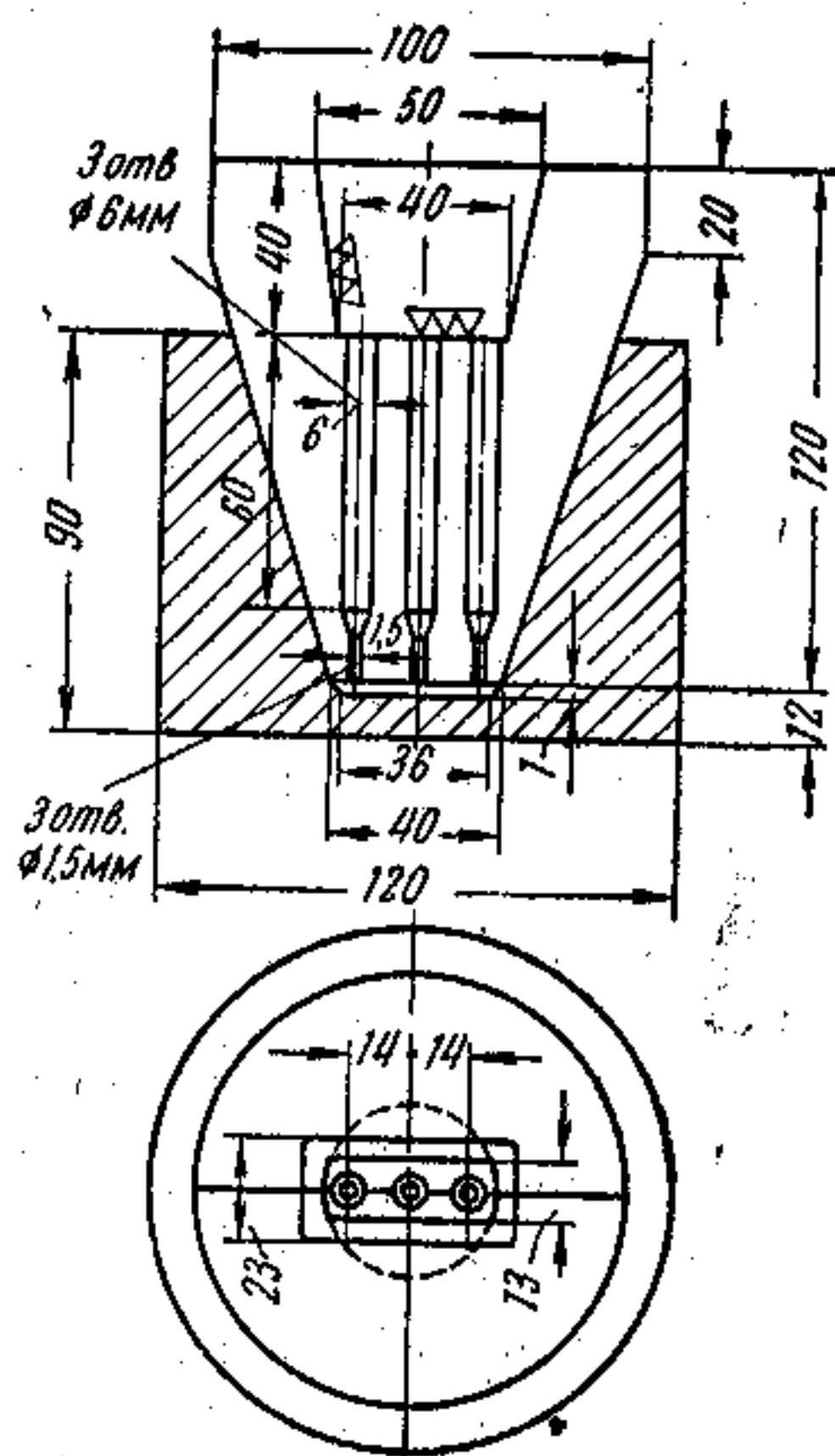


Рис. 37. Изложница разъемная для отливки стерженьковых проб серебра и его сплавов

При необходимости полученную ленту иногда 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, пробы берут отрубанием уголков от прокованной пластины с двух противоположных (по диагонали) ее сторон.

Размеры навесок проб, отбираемых для анализа серебряных сплавов, обычно определяют в пределах 50–200 г, для золотосеребряных сплавов 10–100 г и для сплавов платины 15–200 г. Для металлов и сплавов, отливаемых в слитки в туфовые или металлические изложницы, отбирают стерженьковые пробы 6–45 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 900°С в течение 0,5–1 ч.

Прокатку сплавов платины и палладия, содержащих иридий и родий свыше 10%, для последующего химического анализа рекомендуется проводить с промежуточным отжигом в индукторе высокочастотной печи.

Губчатые металлы (платина, палладий, иридий, родий) поступают на опробование в виде спекшейся массы после прокаливании соответствующих химических солей. Платина и палладий, как наиболее сильно спекающиеся металлы, трудно поддаются тонкому измельчению, особенно губчатый палладий.

Прокаленные губчатые металлы — платину и палладий — измельчают в фарфоровой ступке до крупности 5 мм. От приготовленной таким образом губки вычерпыванием 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. Отбранную навеску растирают в ступке до крупности 1 мм и просеивают через сито 1 мм. При этом некоторая часть платины и палладия выделяется в виде ковкого отсева, который измельчают и просеивают на сите 1 мм до тех пор, пока масса этой фракции будет 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 опробования этих металлов представлены на рис. 38 и 39. Масса основной пробы ОТК для платины и палладия 16 г, для иридия 30 г и для родия 20 г. Шифрованную пробу отбирают периодически в качестве контрольной.

§ 22. Отбор проб от солей благородных металлов

Соли благородных металлов могут быть гигроскопичными и негигроскопичными.

Гигроскопичные соли опробуют на месте их приготовления отбором отдельных кусков из разных мест застывшей массы. Отбранную 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). Отдельно взятые пробы тщательно перемешивают в фарфоровой чашке и от смешанной массы вычерпыванием на всю глубину слоя отбирают пробу массой 20–50 г. Последнюю помещают в тарированную банку с притер-

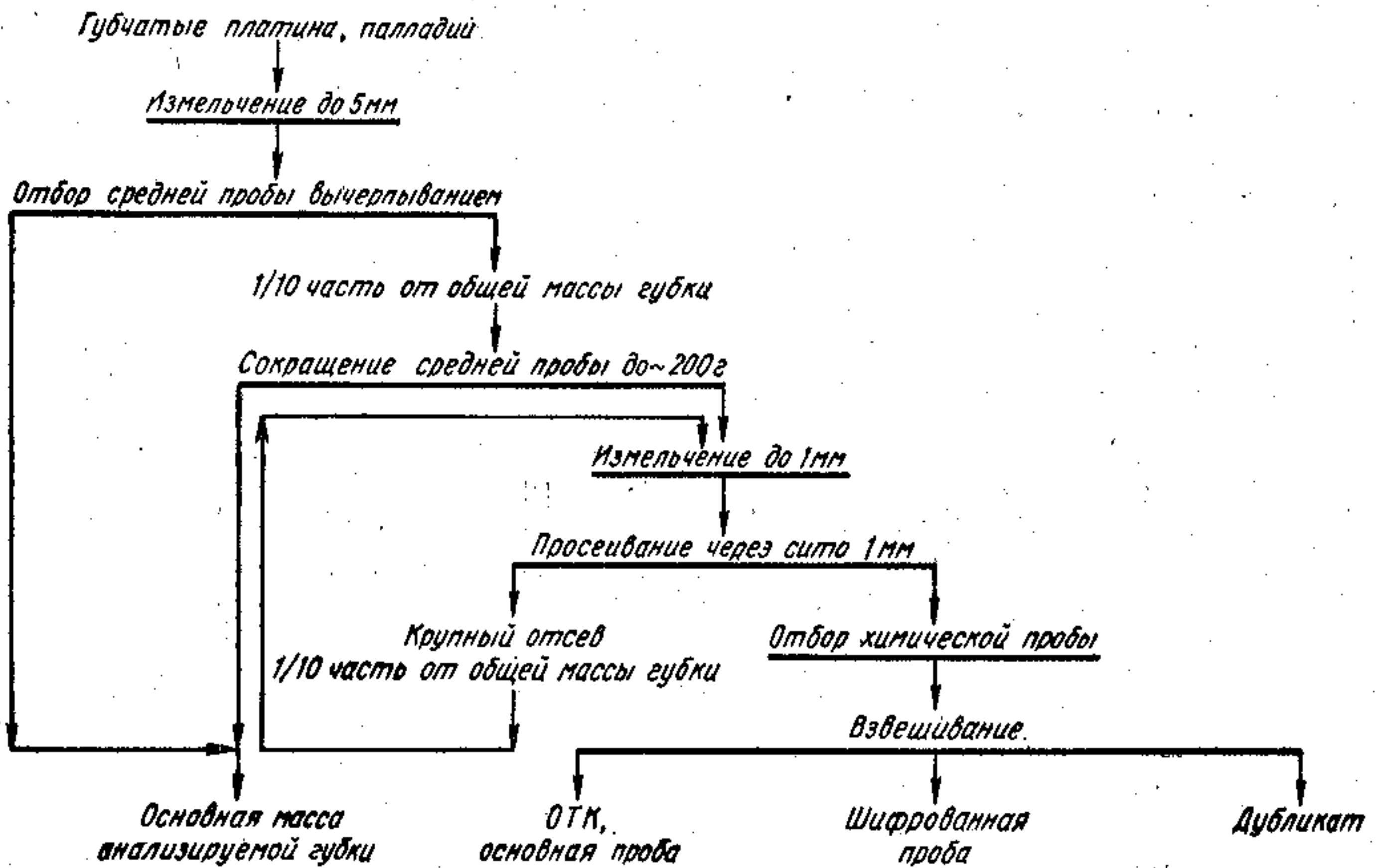


Рис. 38. Схема опробования губчатых платины и палладия

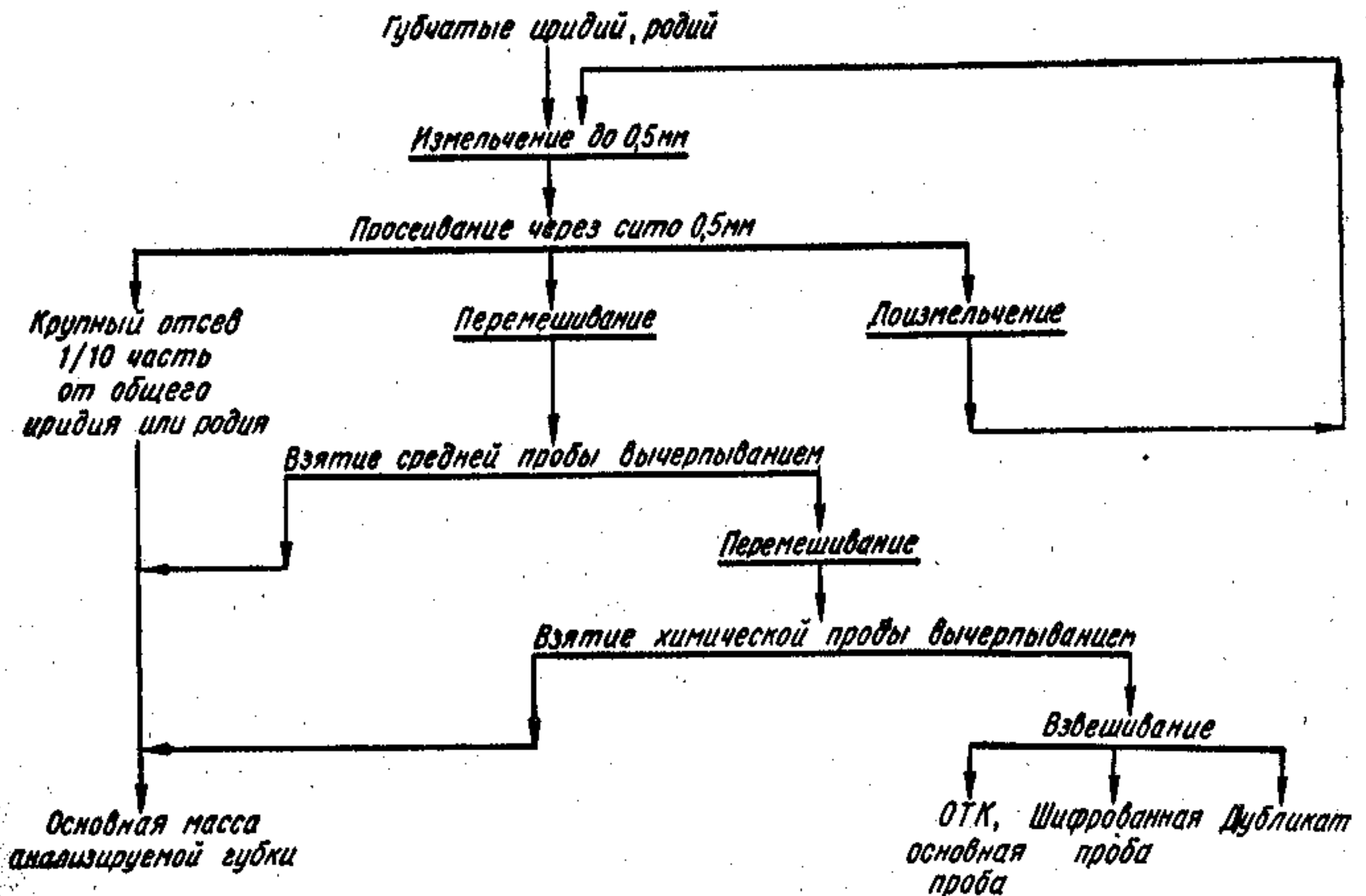


Рис. 39. Схема опробования губчатых иридия и родия

той пробкой, печатают и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г.

§ 23. Отбор проб от богатых и бедных растворов

Растворы, получаемые в процессе выделения солей благородных металлов и в стадии аффинажа, относительно однородны и не представляют особых трудностей при их опробовании. Отбор правильной средней пробы от растворов и правильный учет ме-

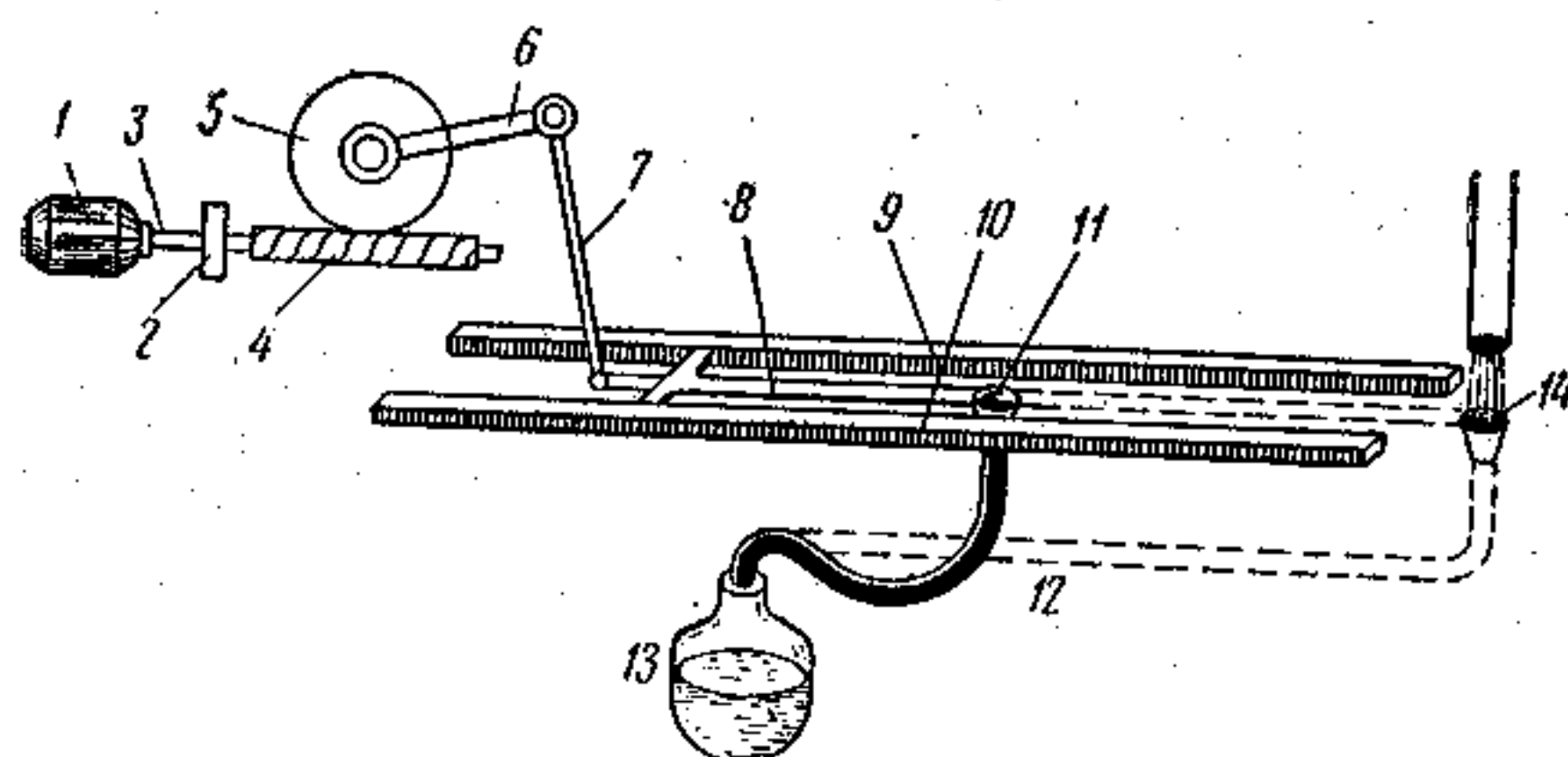


Рис. 40. Механический пробоотборник сбросной воды

талла в растворе зависят главным образом от точности замера объема или массы всего раствора и от метода взятия и хранения пробы.

Пробу от растворов берут, как правило, после фильтрации растворов и очистки их от твердых осадков или взвешенных частиц.

От богатых растворов, содержащих соли платиновых металлов, отбирают пробу массой 100—200 г.

Перед взятием пробы богатый раствор, если количество его невелико, взвешивают в заранее подготовленной таре с точностью до 0,1 г.

Затем после тщательного взбалтывания раствора (или барботирования воздухом) от него отбирают небольшую пробу в тарированную сухую склянку с притертой пробкой.

С. А. Преловский и Н. П. Машьянов [36] описывают две конструкции пробоотбирателей для жидких проб, установленных на одном из предприятий цветной металлургии.

Первый из них работает по схеме, представленной на рис. 40. Двигатель 1 с помощью малой шестерни 2 и вала 3 вращает червячный винт 4, приводящий в движение большую шестерню 5. На валу указанной шестерни жестко насажен рычаг 6. Другой конец его шарнирно соединен через тягу 7 с тягой 8, которая движется по направляющим 9 и 10. На конце тяги 8 прикреплена воронка 11 со шлангом 12 для взятия пробы. При вращении рычага 6 по окружности приемная воронка 14 периодически пересе-

кает струю жидкости и отбирает необходимую пробу в бутылку 13. Интервал отсечки пробы 25 мин.

Пробоотбиратель второго типа состоит из резервуара 2, вмонтированного в трубопровод 1, клапана 3 с пружиной 4 и резинового шланга 5 (рис. 41). При периодической работе насоса, перекачивающего жидкость, резервуар 2 наполняется и пружина 4 сжимается, а клапан закрывает выпускное от-

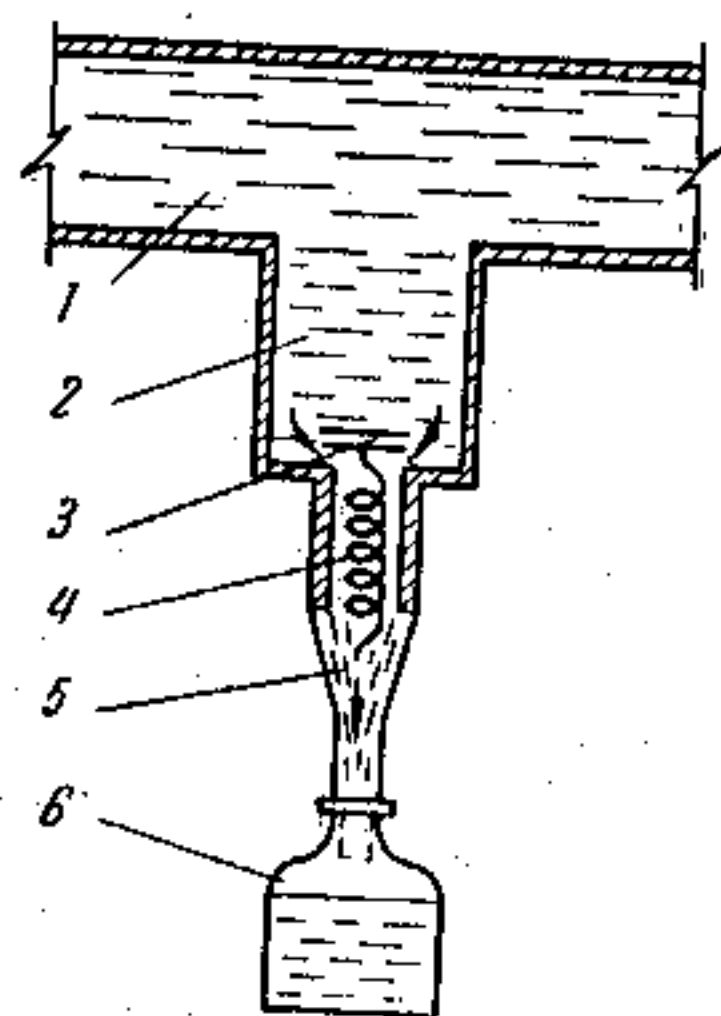


Рис. 41. Автоматический пробоотборник для растворов:

1 — трубопровод; 2 — резервуар;
3 — клапан; 4 — пружина; 5 — шланг;
6 — бутылка

верстие резервуара. После отключения насоса пружина отжимает клапан, отверстие под клапаном открывается и проба жидкости поступает в приемник 6. Количество проходящих растворов учитывается с помощью автоматических счетчиков. Объем отбираемых проб можно регулировать в широких пределах.

§ 24. Отбор проб от сыпучих некондиционных отходов

Различают два вида некондиционных отходов: бедные и богатые. К бедным некондиционным отходам относится бой различного рода тиглей и посуды, в которых плавил или хранили благородные металлы, шлаки, сор, пыли и другие продукты.

Все указанные материалы содержат незначительные количества благородных металлов (десятые и сотые доли процента) в виде включений, весьма неравномерно распределенных или адсорбированных на поверхности материала. Эти материалы после опробования чаще всего направляют на другие заводы цветной металлургии для извлечения из них благородных металлов.

К богатым некондиционным отходам и продуктам относятся осажденные металлы, прокаленные соли, гидраты, различного рода остатки благородных металлов и концентраты. Содержание благородных метал-

лов в этих продуктах колеблется от 1 до 60% и иногда выше.

Схема отбора проб от сыпучих отходов представлена на рис. 42. Масса пробы для бедных отходов 200 г, для богатых 50 г. От подготовленного и измельченного до

ного остатка свыше 100 г последний направляют на растворение.

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

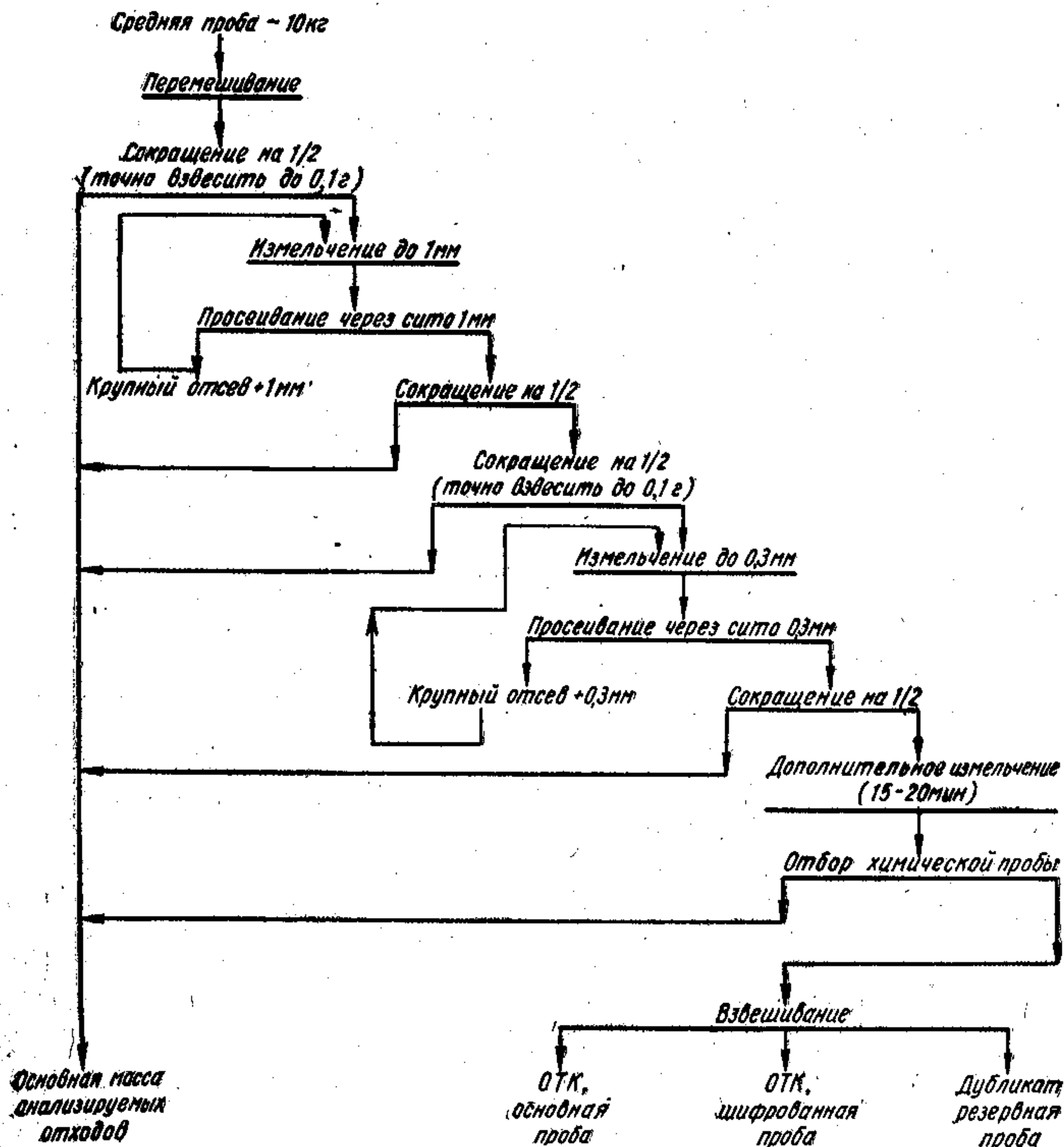


Рис. 42. Схема отбора проб сыпучих отходов

2—3 мм материала с помощью лабораторного желобчатого делителя отбирают примерно 1/10 часть всего материала, которую последующим квартованием доводят до 10—12 кг (средняя проба).

Выделяемые в процессе сокращения пробы металлические отсеивы возвращают на доизмельчение, а в случае получения конеч-

Ниже приводится количественная схема отбора пробы от сыпучих отходов (рис. 43).

§ 25. Отбор проб от соров и опилок

Отходы этого типа по степени их загрязненности, методам переработки и условиям

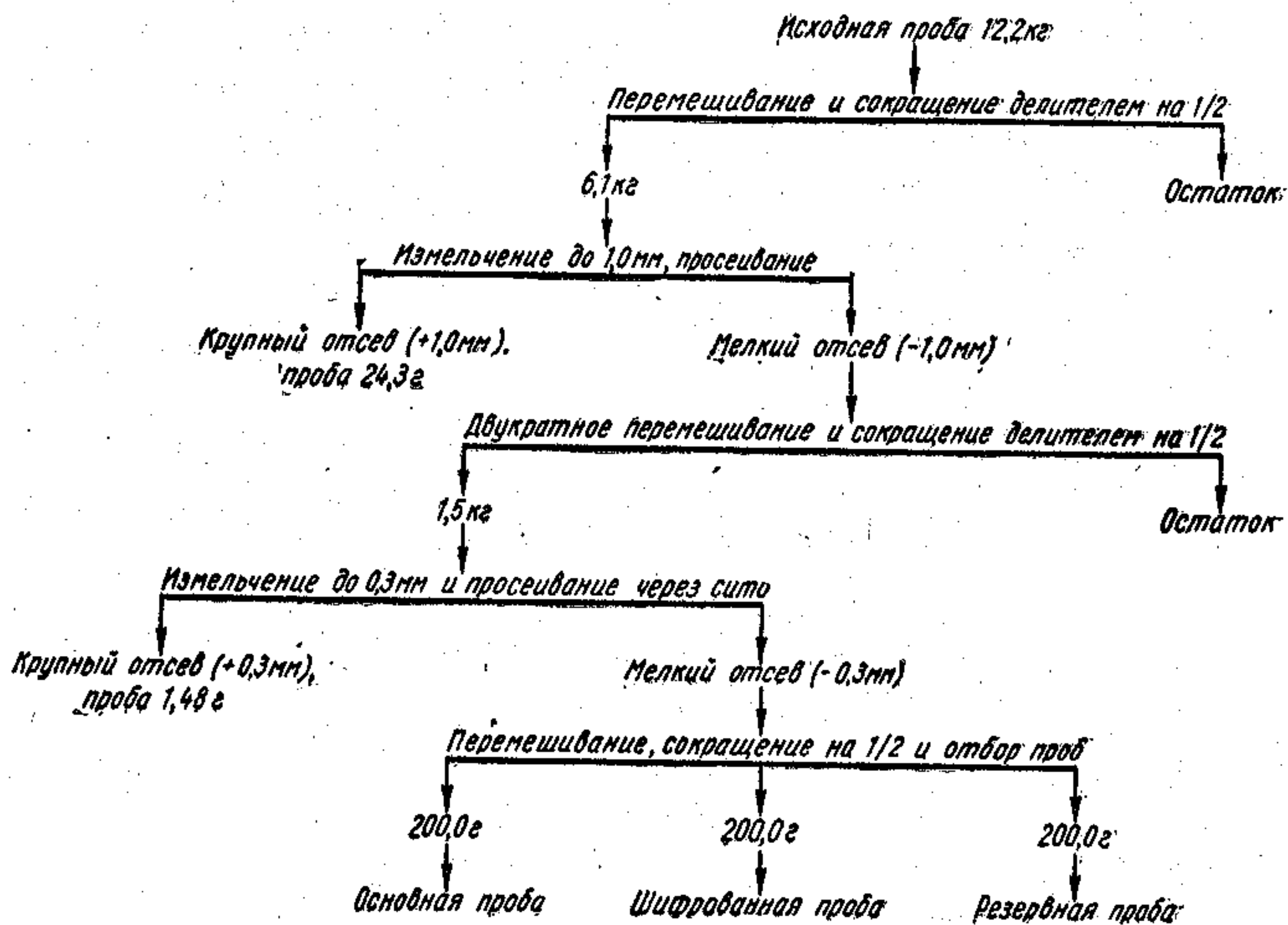


Рис. 43. Количественная схема взятия пробы от сыпучих отходов

опробования разделяются на кондиционные и некондиционные.

К кондиционным отходам относятся: опилки золотых, серебряных и платиновых металлов или сплавов, получающихся от зачистки последних шабером, рашпилем, креповочной щеткой и т. п. Они накапливаются в течение квартала или года и поступают на опробование как отходы металлообработки.

Всю металлическую стружку, получаемую вышеуказанными приемами, собирают отдельно по металлам (сплавам), по возможности не загрязняя ее посторонними примесями. Собранную стружку предварительно проверяют и затем ежеквартально объединяют по технологическим операциям передела или по наименованиям металлов (сплавов) и сплавляют для опробования (в высокочастотных или мотор-генераторных печах). Сора от металлообработки (сметки со станков и полов, стен и т. п.) обычно бывают загрязнены наждаком и другими примесями неблагородных металлов. Они содержат сравнительно небольшое количество драгоценных металлов в виде мелких включений проволоки, опила и т. д. Перед опробованием сора прокаливают для сжигания органических соединений, затем измельчают и просеивают через сито 0,3 мм. Мелкую фракцию (-0,3 мм) обра-

батывают и опробуют по схеме опробования сыпучих отходов (см. рис. 43).

Крупный отсев, не поддающийся измельчению, взвешивают и полностью посылают на химический анализ. Некоторые специальные виды соров также полностью направляют на растворение.

На растворение чаще всего направляют следующие отходы:

- 1) слитки, представляющие собой хрупкие, не кующиеся конгломераты;
- 2) некондиционные отходы с наждачной шкуркой;
- 3) прокаленные сора ткацкого и волочильного отделений.

Взятие проб от плавных отходов производства осуществляется различными методами в зависимости от количества и массы слитков.

От слитков массой более 200 г обычно отбирают огненножидкую пробу от расплавленного металла. После охлаждения поверхность пробы очищают от неметаллических включений металлической щеткой. Отдельные включения вырубятся зубилом. От пробы слитка отбирают стружку методом фрезерования. Если стружка получается хрупкой, ее направляют на растворение. При ковке стружку поступают так же, как и в случае опробования металлических сплавов.

От слитков массой менее 200 г пробу берут сверлением (в виде стружки) с противоположных углов по диагонали. При этом сверлить следует с каждой стороны слитка глубиной на половину его толщины. Отходы сплава (Pt+25% Ir) сплавляют и 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 (при массе <200 г) на электролитическое растворение и анализ или (при массе >200 г) на отбор проб в виде пластинок установленных размеров.

§ 26. Отбор проб от бытовых вод

Сюда относятся воды душевых, прачечных и заводских лабораторий или цехов. Пробы от бытовых вод отбирают после фильтрации их на фильтрессе перед сбросом в дренажную систему. Пробы отбирают непрерывной отсечкой струи раствора через шланг, надетый на припаянную к трубопроводу трубочку $d=4\div 6$ мм. Величину сечения струи устанавливают обычно опытным путем с таким расчетом, чтобы от каждого кубометра растворов отбиралось 0,2—0,4 л.

При необходимости из этих проб составляют месячные и квартальные пробы путем отбора аликвотных частей от суточных и месячных проб растворов.

§ 27. Отбор проб пыли отходящих газов

Потери благородных металлов с отходящими газами определяют измерением запыленности газов методом внешней фильтрации по схеме, изображенной на рис. 44, и определением объемного выхода газов.

Запыленность газа определяют по формуле

$$Q = \frac{q+a+b \cdot 1000}{V_0},$$

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

При малой концентрации пыли в газе и неравномерном содержании в ней благородных металлов в газоходе устанавливают две фильтрующие гильзы, рассчитанные на круглосуточную работу. Фильтрующая гильза набивается гигроскопической ватой (масса тампона 5 г). Их меняют по мере накопления пыли, но не реже одного раза в двое суток. Вату с пылью из фильтрующих гильз собирают 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 ваты. Полученный осадок с пылью взвешивают, растирают в агатовой ступке и просеивают через сито 0,147 мм. Из остатка берут пробу для анализа.

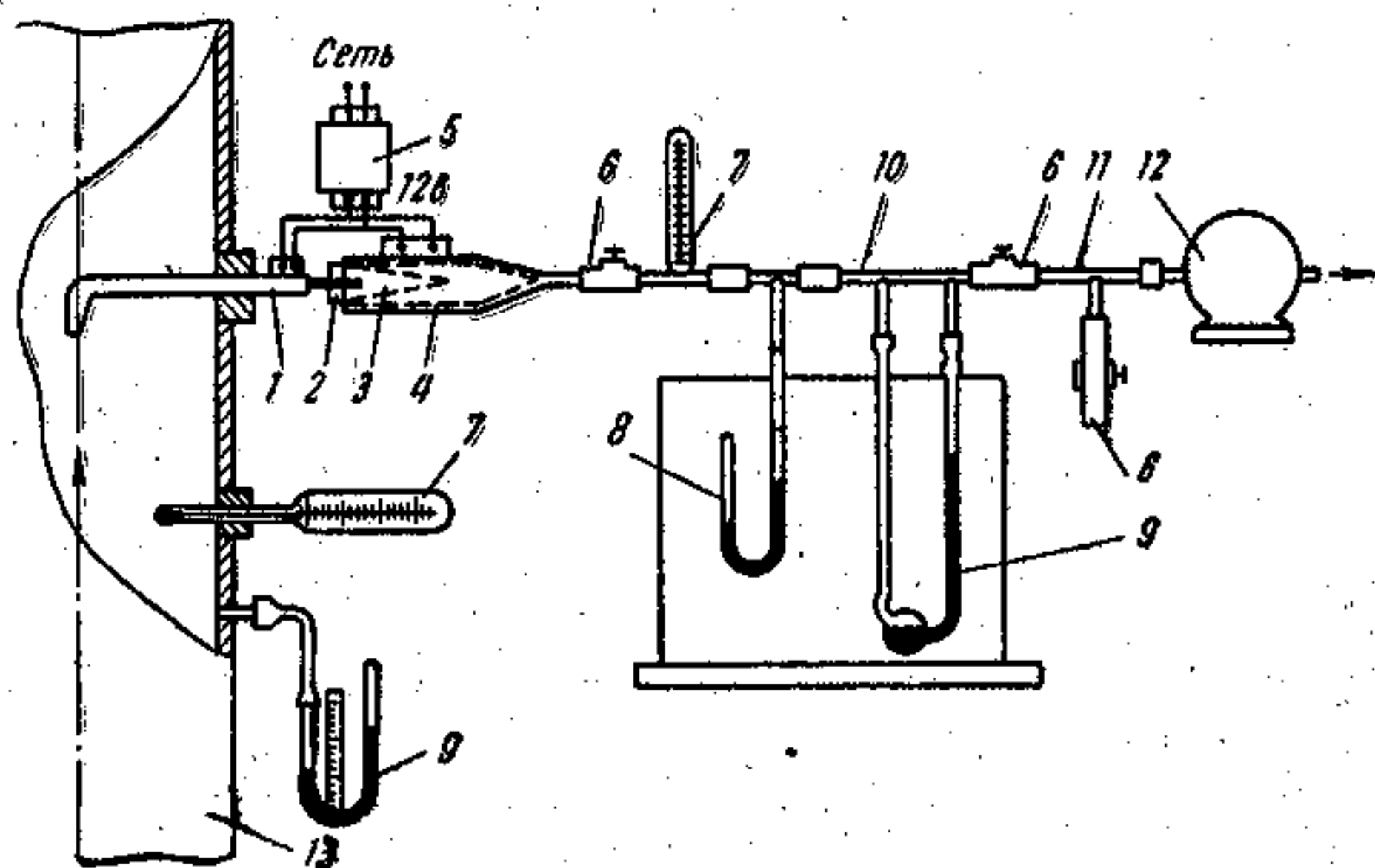
§ 28. Отбор и разделка проб черновой меди

Пробу черновой меди отбирают от каждой операции разливки. Опробованию подвергают каждый ковш черновой меди во время разливки ее по изложницам непосредственно от струи, поступающей в изложницу.

От каждого ковша отбирают три пробы: в начале, середине и в конце разливки. Пробу берут специальной пробной ложкой-изложницей размерами 100×100 мм, глуби-

Рис. 44. 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 — термометры; 8 — ртутный манометр; 9 — дифференциальный манометр; 10 — диафрагма; 11 — тройник; 12 — вакуум-насос; 13 — газоход



ной 40 мм и толщиной стенок 10 мм. Перед взятием пробы ложку-изложницу предварительно нагревают под струей расплавленной меди.

Взятый в пробу металл после затвердевания извлекают из пробника, обмывают чистой водой для ускорения охлаждения, очищают и в двух противоположных углах клеймят номером соответствующей плавки. Из полученной стружки от отдельных слитков берут одинаковые по массе количества стружки с таким расчетом, чтобы масса общей пробы была не менее 1—1,5 кг. Затем стружку рассыпают на клеенке и из нее выбирают посторонние включения, после чего всю стружку пропускают через сито 1,0 мм, верхний продукт которого доизмельчают и просеивают до полного прохождения всей стружки через данное сито.

В дальнейшем из пробы удаляют частицы железа, попавшие в процессе фрезерования. Очищенную от железа пробу взвешивают (массу пробы записывают в журнале проб) и подвергают рассеву на сите 0,35 мм. Полученные две ситовые фракции (отсев и просев) отдельно взвешивают; массу каждой фракции записывают.

Пробу крупностью +0,35 мм тщательно перемешивают на клеенке, разравнивают в диск и делят на три части, одну из которых в специальном пакете с соответствующими надписями отправляют потребителю. В паспорте пробы при этом указываются: номер плавки, дата выплавки, общая масса пробы, массы крупной и мелкой фракции, подпись исполнителя. Остальные две пробы с аналогичными надписями направляют в заводскую лабораторию на анализ.

Стружку крупностью минус 0,35 мм разделяют по аналогичной схеме с составлением соответствующего паспорта.

§ 29. Схема опробования черновой меди

Утвержденный в 1960 г. ГОСТ 9745 на черновую конвертерную медь предусматривает выпуск меди марок, указанных в табл. 18.

Таблица 18

Состав черновой меди по ГОСТ—9745

Марка меди	Содержание меди, серебра и золота, %	Примесей, не более, %			
		сурьмы	висмута	никеля	Всего
МК-1	99,35	0,03	0,005	0,2	0,65
МК-2	99,15	0,08	0,01	0,3	0,85
МК-3	98,80	0,15	0,02	0,5	1,20
МК-4	98,30	0,20	0,03	0,7	1,70
МК-5	97,50	0,30	0,05	1,0	2,50
МК-В	96,0	0,30	0,05	1,0	4,0

Пробы черновой конвертерной меди в соответствии с указанным ГОСТом отбирают непосредственно от струи металла в процессе ее разлива пересечением струи металла специальной ложкой-изложницей, предварительно подогретой и смазанной известковым молоком. Пробы отбирают в начале, середине и в конце разлива.

Внутренние размеры ложки: 100×100×40 мм, толщина стенок 10 мм.

Пробный слиток после затвердевания извлекают из ложки-изложницы, обивают от заусенцев, очищают от извести и клеймят у двух противоположных углов номером плавки и ковша. Заклейменные пробные слитки разрезают или разрубавают по диагонали на две части так, чтобы каждая из полученных половинок имела клеймо, а поверхность среза была бы ровной. Стружка, получаемая при распиливании слитков, поступает в пробу¹.

Всю 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 ковша, берут в одинаковых по массе количествах.

Из усредненной пробы медной стружки магнитом удаляют железо, после чего ее взвешивают и просеивают на сите № 045. Каждую из фракций взвешивают.

Обе фракции отдельно тщательно перемешивают и квартованием делят на две части, одну из которых (с половинками пробных слитков) направляют заводу-потребителю, а вторую часть в качестве дубликата направляют в лабораторию завода-поставщика.

Остаток пробы и пробных слитков по окончании анализа рекомендуется сохранять в течение 6 месяцев на случай контрольного или арбитражного анализа.

§ 30. Схема опробования анодной меди

Пробу анодной меди отбирают ложкой диаметром 100 мм из струи три раза во время выпуска (в начале, середине и в конце).

¹ От вторичной черновой меди марки МК-В заклеянные пробные слитки сверлят насквозь по диагонали в трех местах сверлом диаметром 14—18 мм. Сверление производят всухую без смазки со скоростью, не допускающей окисления стружки. Стружку, полученную от всех пробных слитков, смешивают в равных пропорциях в одну пробу. Затем стружку делят на две части по 100—150 г каждая. Одну часть стружки с половинками пробных слитков направляют заводу-изготовителю, а вторую хранит завод-поставщик в течение трех месяцев на случай арбитражного анализа.

Каждую отобранную пробу в горячем виде разливают в железные изложницы размерами $120 \times 50 \times 20$ мм.

Затвердевший в изложнице слиток опускают затем в ведро 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. Классы $+0,35$ и $-0,35$ мм берут пропорционально их массовым количествам. 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.

§ 31. Опробование продуктов отражательных печей и конвертеров

Отбор проб шлаков отражательных печей

Пробы отвального шлака берут 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 в 15 мин.

В случае отвозки шлаков в ковшах от каждого ковша отбирают по три пробы по мере накопления его на $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{4}$. 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.

Отбор проб конвертерного шлака

В конвертерном переделе опробованию подвергают каждый слив конвертерного шлака, причем пробу от последнего слива перед получением белого матта отбирают в отдельную банку. Если шлак в дальнейшем поступает в отражательную печь, эту последнюю пробу присоединяют к общей пробе шлака; при поступлении же шлака в конвертер — взятую в этот период пробу уничтожают.

Пробы отбирают железной ложкой диаметром 80 мм и глубиной 30 мм. Перед взятием пробы ложку предварительно промывают струей горячего шлака. Пробы шлака берут от струи, поступающей из конвертера в ковш, пересечением ее сверху вниз и снизу вверх. Из каждого ковша по мере наполнения его на $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{4}$ отбирают три пробы.

Отобранную пробу шлака складывают в закрытую железную банку и хранят в закрытом железном ящике, предназначенном для каждого конвертера.

В конце смены взятая проба с соответствующими паспортами направляется в раздочный цех.

§ 32. Схема опробования штейнов

Пробу штейна отбирают зачерпыванием специальной ложкой в начале, середине и конце выплавки. Все пробы, отобранные в течение смены, массой 0,5—3,0 кг (в зависимости от числа выпусков) объединяют в одну среднемесячную пробу (раздельно по печам). Пробы измельчают до $-0,15$ мм, перемешивают, разравнивают в диск, разбивают на квадраты и от них в шахматном порядке вычерпыванием отбирают две пробы, из которых одна (около 20 г) поступает в лабораторию для определения содержания меди, вторая (100 г) — в отдел технического контроля завода, где из сменных проб в конце месяца составляют средневзвешенные пробы по каждой металлургической печи, которые поступают в лабораторию для определения содержания благородных металлов и на полный химический анализ.

§ 33. Опробование пылей медеплавильных заводов

Пыль отражательных печей

Пробу пыли отражательных печей 500—600 г берут один раз в сутки из бункера, расположенного под циклоном, улавливающим эту пыль.

Суточные пробы хранят в закрытом сосуде в течение 10 дней, после чего сокращают. В конце месяца из трех декадных проб составляют среднемесячную пробу.

Конвертерная пыль

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

Обжиговая пыль

Пробы обжиговой пыли берут из коробок, установленных под бункерами электрофильтра.

Пробу массой 500—600 г отбирают совком раз в сутки из всех работающих бункеров трехкратным пересечением струи пыли. Суточные пробы хранят в закрытом сосуде в течение 10 дней, после чего сокращают. В конце месяца из трех декадных проб составляют среднемесячную пробу.

§ 34. Отбор и сокращение проб золотосодержащих земель и отходов медеэлектролитных заводов

Указанную продукцию отгружают чаще всего в вагонах. Пробы берут от каждого вагона отдельно.

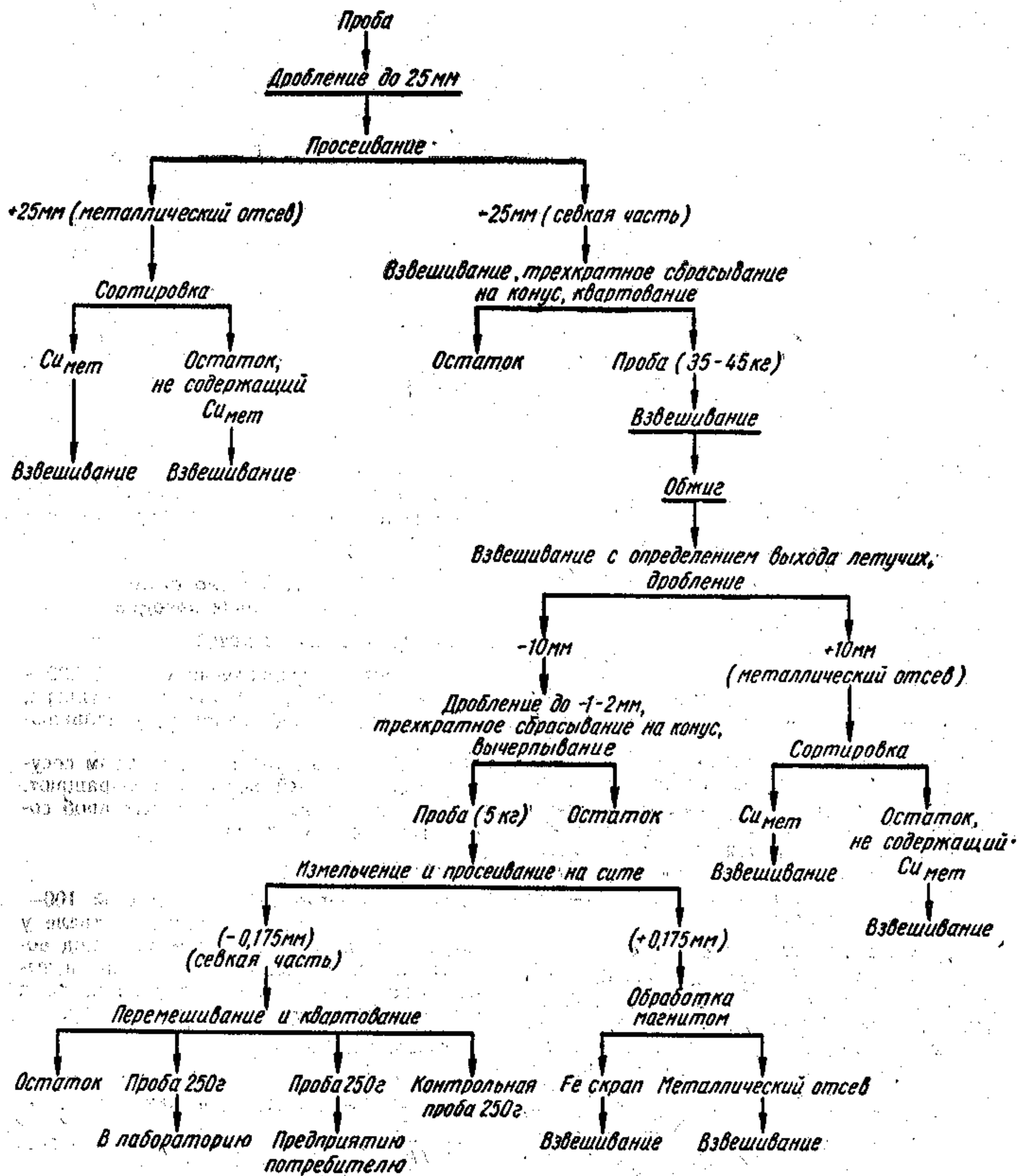


Рис. 45. Схема сокращения проб золотосодержащих земель и отходов медеэлектролитных заводов

Первоначальную пробу составляют при погрузке материала в вагон путем отбора каждой десятой транспортной единицы (тачки, носилок, лопат) на предварительно подготовленную площадку. При погрузке материалов ковшовым краном пробу набирают из материала, оставшегося в месте выемки этого ковша. Отобранную пробу дробят до крупности 50 мм с поверочным грохочением.

Металлический отсев +50 мм сортируют на металлическую медь (ковкая часть) и суммарно на севкую часть, не содержащую меди. Отсортированные фракции пробы взвешивают отдельно. Просев крупностью 50 мм трехкратно перемешивают методом кольца и конуса и сокращают квартованием до 300—350 кг. Сокращенную пробу доводят до средней лабораторной по схеме, показанной на рис. 45.

Выход металлических отсевов (медная часть) крупностью $+50$ мм, $+25$ мм пересчитывают на массу окончательной пробы 5 кг, от каждого отсева отбирают навески пропорционально их выходу, которые сплавляют с отсевом $+0,175$ мм (от 5 кг), предварительно обработанным магнитом. Отсортированные, не содержащие металлического отсева части $+50$ мм, $+25$ мм, $+10$ мм, $+8$ мм в сплав не включают и учитывают как балластный материал.

От полученного сплава высверливанием отбирают три пробы стружки по 100 г каждая. Одну из них направляют в лабораторию завода, вторую — потребителю и 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 тщательно перемешивают и анализируют.

В этикетке, прилагаемой к пробе, указывается номер пробы, кому отгружен материал, наименование материала, номер вагона, масса севкой и металлической частей пробы. Отмечаются также компоненты, подлежащие определению (золото, серебро, медь).

§ 35. Опробование руд и продуктов их обогащения

На обогатительных фабриках товарную пробу руды отбирают из пульпы, вытекающей из горловины стержневой (шаровой) мельницы, пересечением струи пульпы или из слива контрольного классификатора первичной стадии измельчения.

Частичные пробы отбирают через каждые 15 мин, из них составляют сменные пробы. Общую массу отбираемой пробы руды берут в пределах 2,5—3,0 кг.

Сменную пробу пульпы отфильтровывают и кек сушат в сушильном шкафу. Сухую пробу измельчают в дисковом истирателе, после чего просеивают через сито 0,147 мм. В дальнейшем пробу сокращают делителем до 200—300 г.

Отобранную 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. Последнюю складывают в пакет, она служит рабочей пробой для химической лаборатории. Оставшуюся основную часть пробы — дубликат хранят в специальном шкафу. Из этих дубликатов составляют также средневзвешенные месячные пробы для определения содержания благородных металлов.

§ 36. Опробование и сокращение проб медного концентрата

Все концентраты, поступающие на завод, подвергают повагонному опробованию. В зависимости от грузоподъемности вагонов пробы концентратов отбирают щупом из 8,

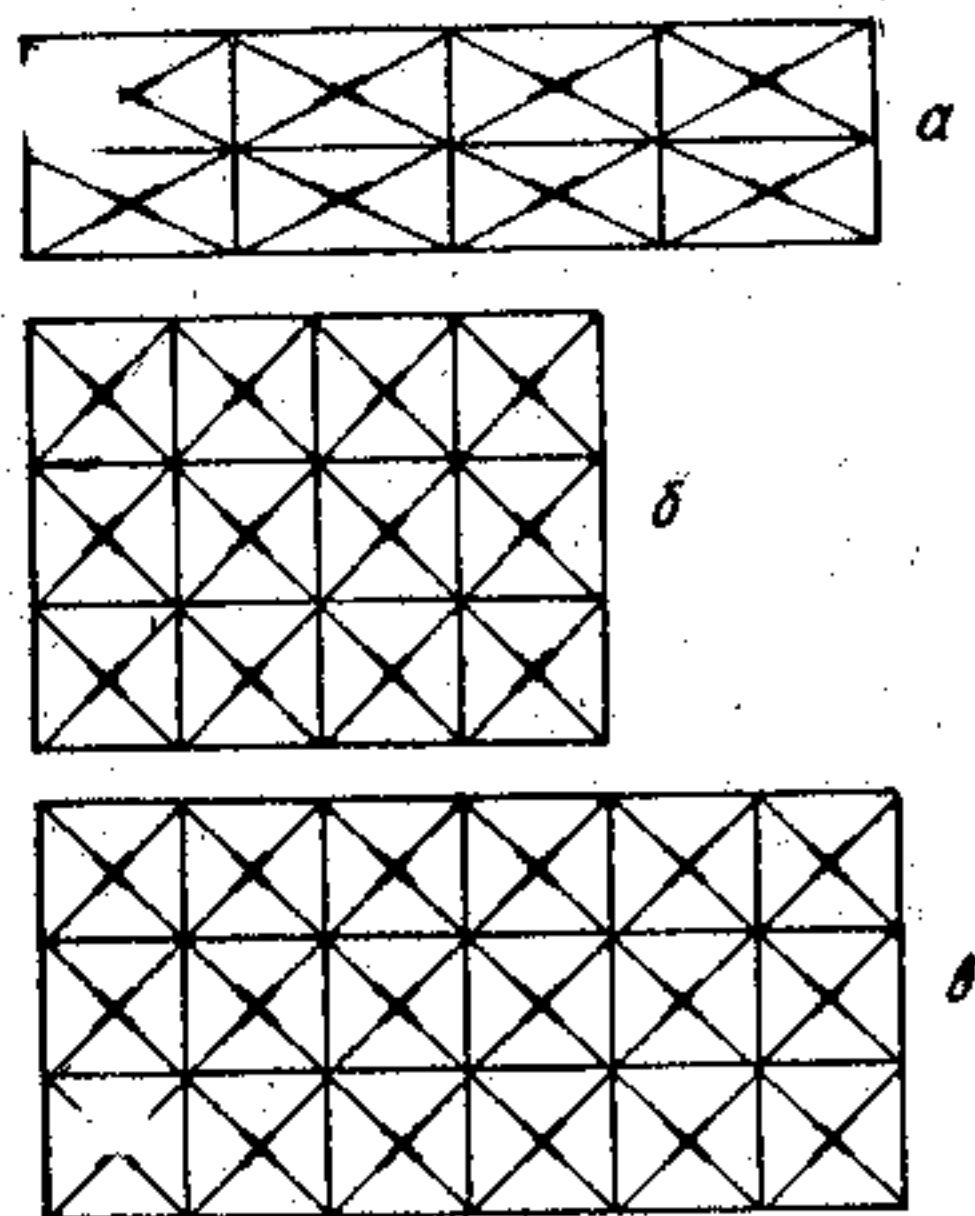


Рис. 46. Схема повагонного опробования:

а — 20-т вагон, 8 точек, масса пробы 8 кг; б — 40-т вагон, 12 точек, масса пробы 12 кг; в — 60-т вагон, 18 точек, масса пробы 18 кг

12, 18 точек, как это представлено на рис. 46.

В точке взятия пробы из вагона верхний слой материала на глубину 20—25 см отбрасывают в сторону. Отобранную пробу трижды перемешивают сбрасыванием на конус, разравнивают в диск, делят на квадраты со сторонами 200×200 мм. Методом вычерпывания из каждого квадрата отбирают пробу на влагу массой 2 кг (по две параллельные навески в 1 кг каждая) а оставшуюся часть пробы последовательным перемешиванием и квартованием сокращают до 1 кг.

Пробу массой 1 кг сушат, после чего пропускают через дисковый истиратель и просеивают через сито 0,147 мм. Просеянный материал перемешивают и разравнивают в диск. Последний делят на квадраты размером 50×50 мм. Из квадратов в шахматном порядке отбирают две пробы: одну массой 200 г для анализа и вторую 400 г в качестве дубликата.

§ 37. Пробоотбирание и сокращение проб полиметаллических концентратов

Цинковые концентраты обычно перевозят навалом в открытых железнодорожных вагонах. Опробование цинкового концентрата

производится методом, который 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 с концентратом делят по прямоугольной сетке на 12, 18, 24 прямоугольника взаимно перпендикулярными линиями, расположенными на равном расстоянии одна от другой, причем во всех случаях параллельно оси вагона проводят две линии и перпендикулярно оси 3, 5, 7 линий в зависимости от грузоподъемности вагона (16, 40, 60 т). Вагонную пробу составляют из суммы проб, взятых лопатой из середины каждого прямоугольника. 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 немедленно разделяют и сокращают.

Масса средней маршрутной пробы определяется в зависимости от количества вагонов в партии и обычно составляет 2,5—3,0 кг*.

Из полученной пробы отбирают две навески по 1 кг каждая для определения содержания влаги.

Пробу для химического и пробирного анализа готовят из материала, отобранного для определения влаги, сокращением ее до 1 кг. Сокращенную пробу делят на три равные части, из которых одну направляют в лабораторию, вторую отсылают потребителю, третья служит дубликатом и контрольной пробой.

Дубликат помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и хранят в течение установленного срока.

В этикетках, прилагаемых к пробам, указывают дату отгрузки и взятия пробы, номера вагонов и проб.

* При отгрузке в зимнее время смерзшегося концентрата последний перед сокращением доводят до однородной по крупности смеси.

ДРОБИЛЬНО-ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

§ 38. Лабораторное оборудование и приборы

В практике пробирных лабораторий чаще всего приходится иметь дело с пробами, имеющими максимальный размер куска не более 50 мм.

Процесс подготовки проб для пробирного анализа включает следующие операции:

дробление, контрольное грохочение или просеивание, перемешивание, измельчение и сокращение.

В современной лабораторной практике механическое дробление проб (до 12—18 мм) осуществляют в щековых дробилках, типовые образцы которых, выпускаемые промышленностью, приведены на рис. 47, 48, а основные рабочие параметры в табл. 19.

Таблица 19

Основные технические показатели лабораторных щековых дробилок

Основные параметры	Модель		
	ЩДС-4	100×150 мм	58-Др
Размеры загрузочного отверстия, мм	250×175	100×150	100×60
Производительность, кг/ч	3500—8000	200	230—400
Наибольший размер кусков в питании, мм	150	35—40	35—60
Число оборотов рабочего вала, об/мин	375	300	500—650
Установочная мощность двигателя, кВт	7	4	1
Масса машины, кг	1600	350	72 (без двигателя)
Габаритные размеры: длина, ширина, высота, мм	1200×1055×1115	850×580×600	355×334×378

Таблица 20

Техническая характеристика лабораторных валковых дробилок

Основные параметры	Модель	
	ВГЛ-200×125	59в Др
Размеры валков, мм:		
диаметр	200	200
ширина	125	75
Максимальная крупность материала, мм	15	10
Производительность, кг/ч	20—40	150
Число оборотов валков, об/мин	120	400
Установочная мощность двигателя, кВт	1,2	1,0
Масса машины, кг	360	150

Для более мелкого дробления проб (1,0—2,0 мм) в лабораторной практике применяют валковые дробилки (рис. 49 и табл. 20).

Для тонкого измельчения проб как мокрым, так и сухим способом широко применяют шаровые мельницы и различного рода

истиратели. Основные технические данные лабораторной шаровой мельницы модели 40МЛ (рис. 50) приведены ниже.

Размеры барабана, мм:	
диаметр	240
длина	200

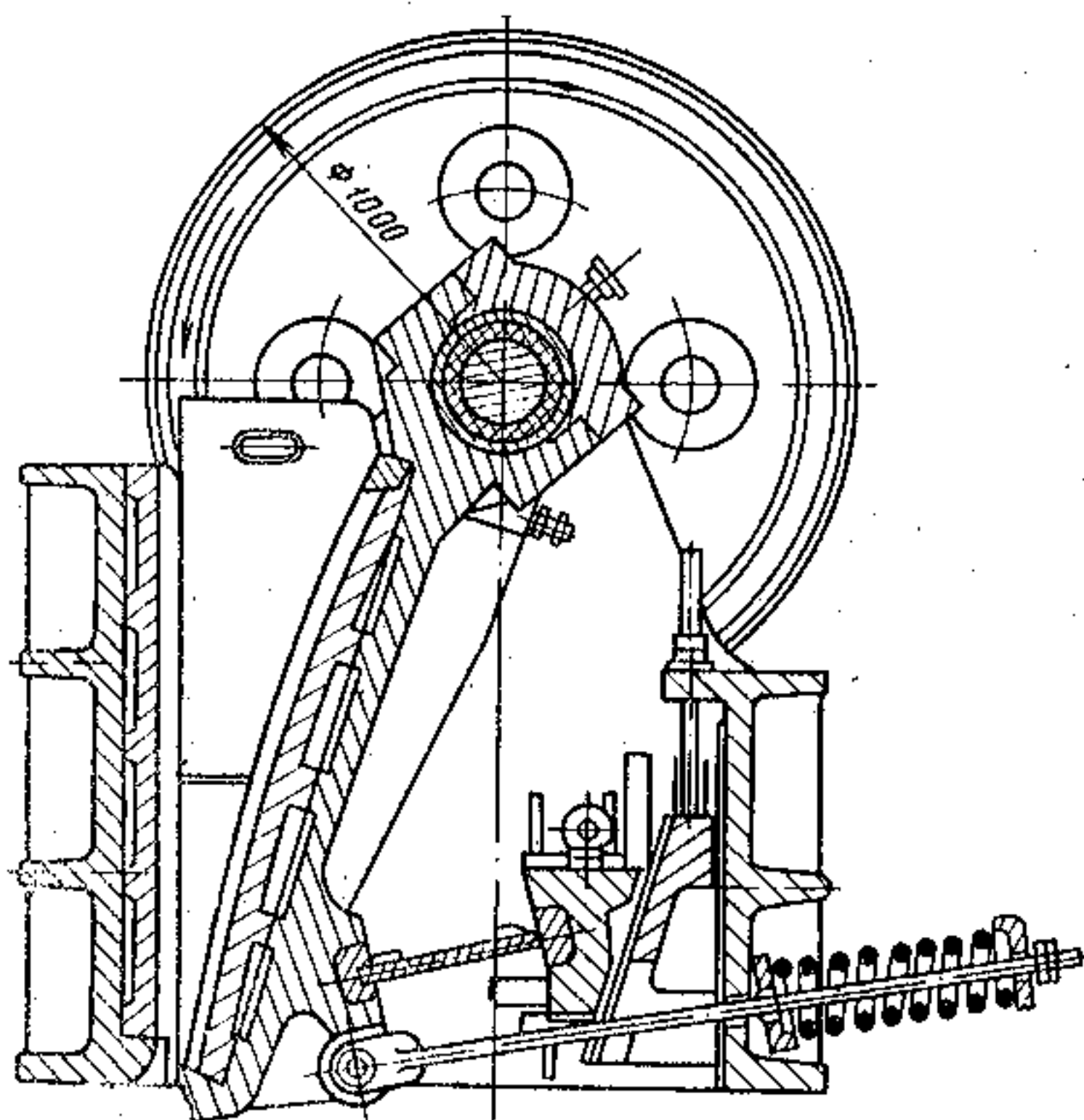


Рис. 47. Дробилка щековая, модель ШДС-4

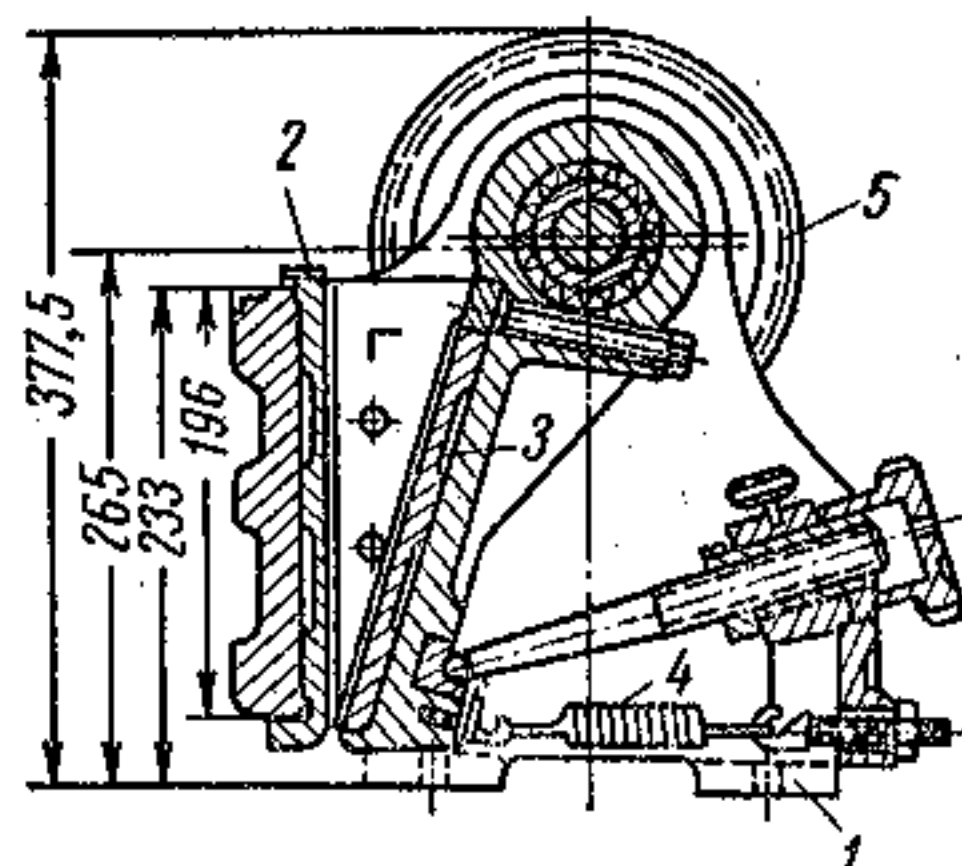
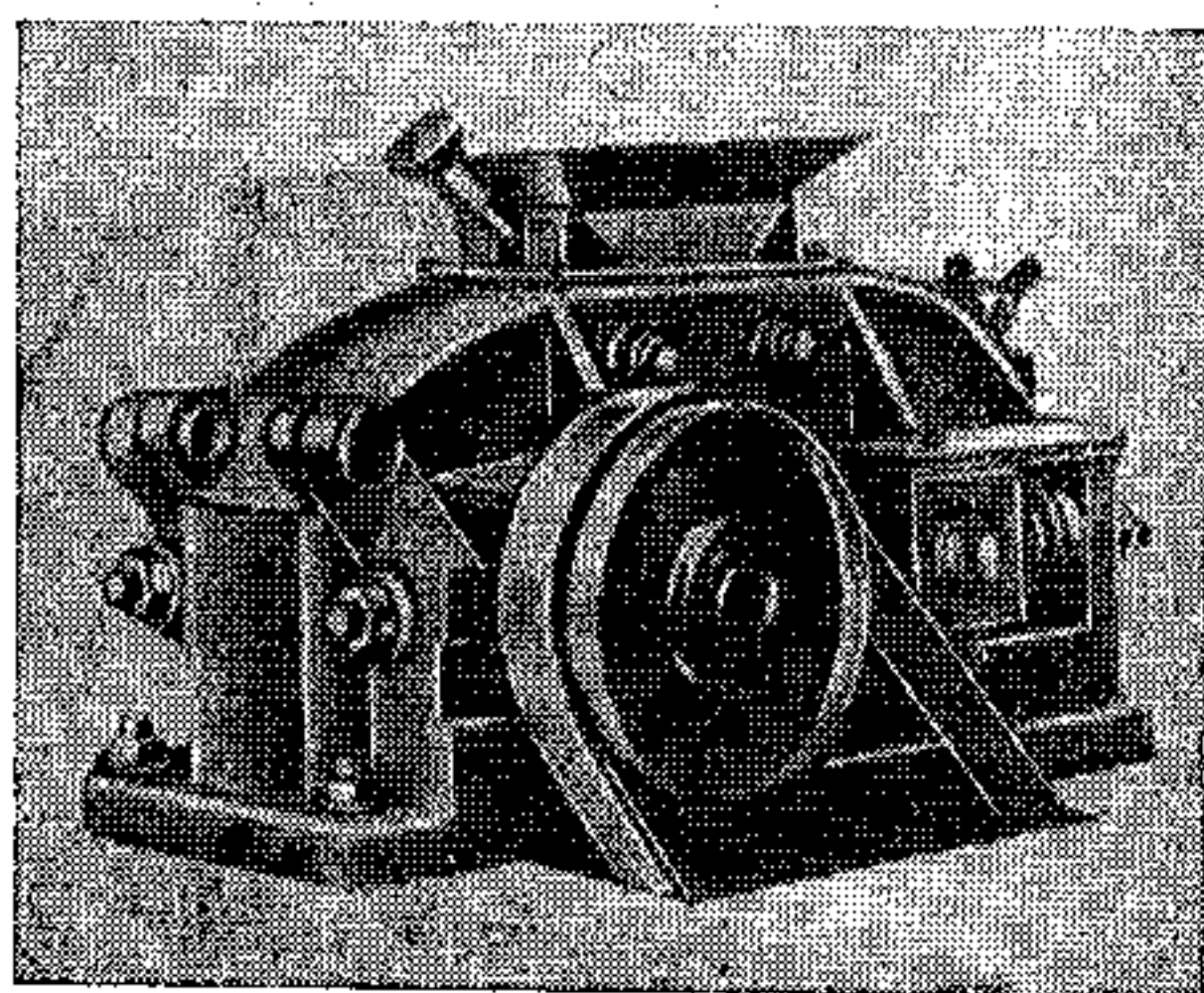


Рис. 48. Дробилка щековая, модель 100x60:

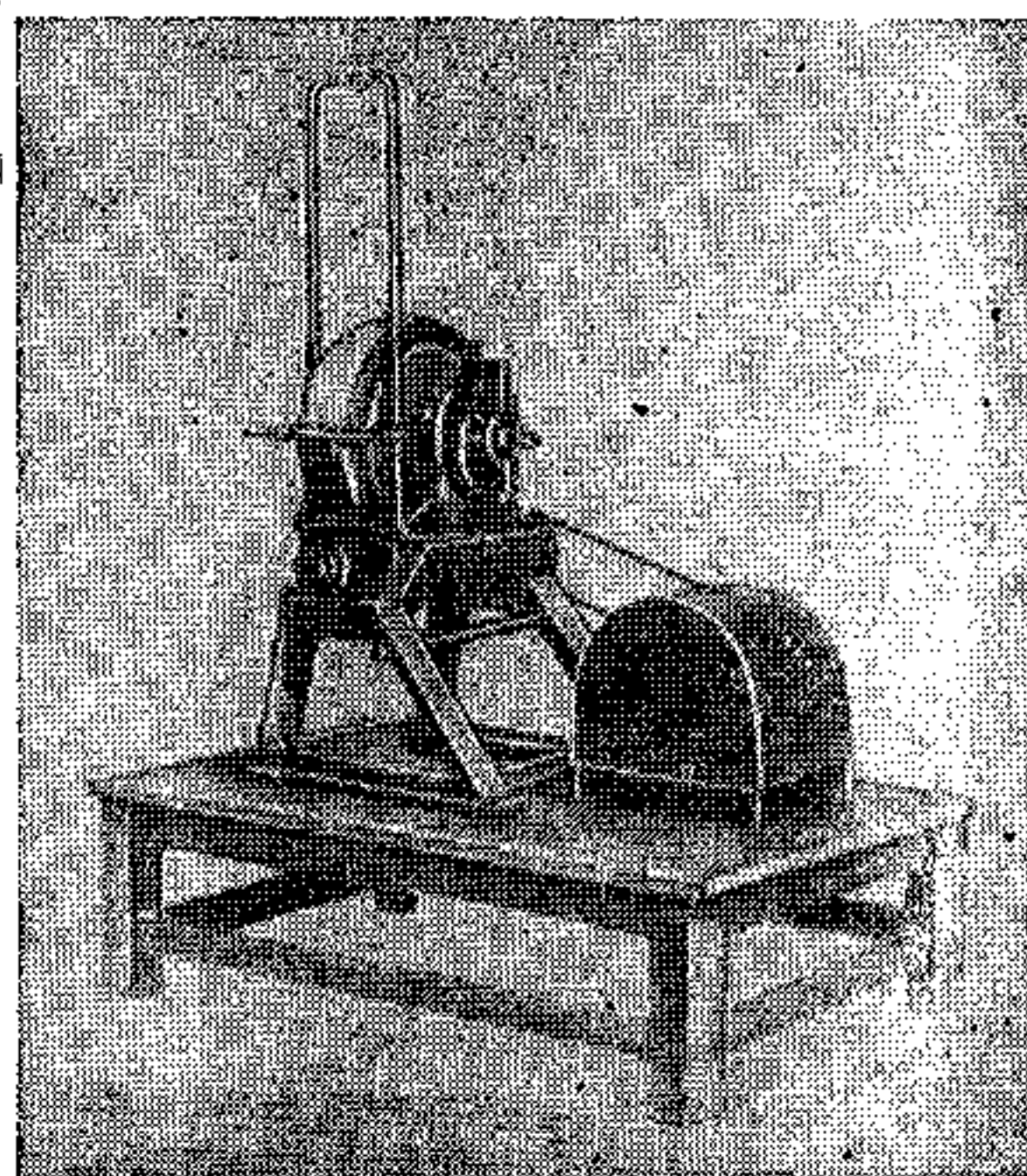
1 — станина; 2 — неподвижная щека;
3 — подвижная щека; 4 — пружина;
5 — маховик

Рис. 49. Лабораторная валковая дробилка
Механобра типа 59BDr

Масса единовременной загрузки, кг	8
Число оборотов мельницы, об/мин	55
Установочная мощность, кВт	0,6
Шаровая загрузка:	
диаметр шаров, мм	15—25
масса шаров, кг	9
Масса мельницы, кг	153

Основные технические данные дискового истирателя (модели 60-Др) приведены ниже (рис. 51).

Диаметр диска, мм	175
Производительность при измельчении до $-0,15$ мм, кг/ч	20
Крупность исходного питания, мм	Не более 2—3
Число оборотов диска, об/мин	450—580
Установочная мощность двигателя, кВт	0,6
Масса прибора, кг	30

Рис. 50. Мельница шаровая лабораторная
модель 40-MJ

Основные технические данные вибрационного истирателя проб модели 756-Др конструкции Механобра (рис. 52) приведены ниже.

Количество стаканов, шт.	4
Объем стакана, мл	360
Предельная загрузка одного стакана, г	50
Скорость вращения шкива, об/мин	1400
Установочная мощность двигателя, кВт	0,6
Масса установки, кг	190
Предельная крупность исходного материала, мм	2—3

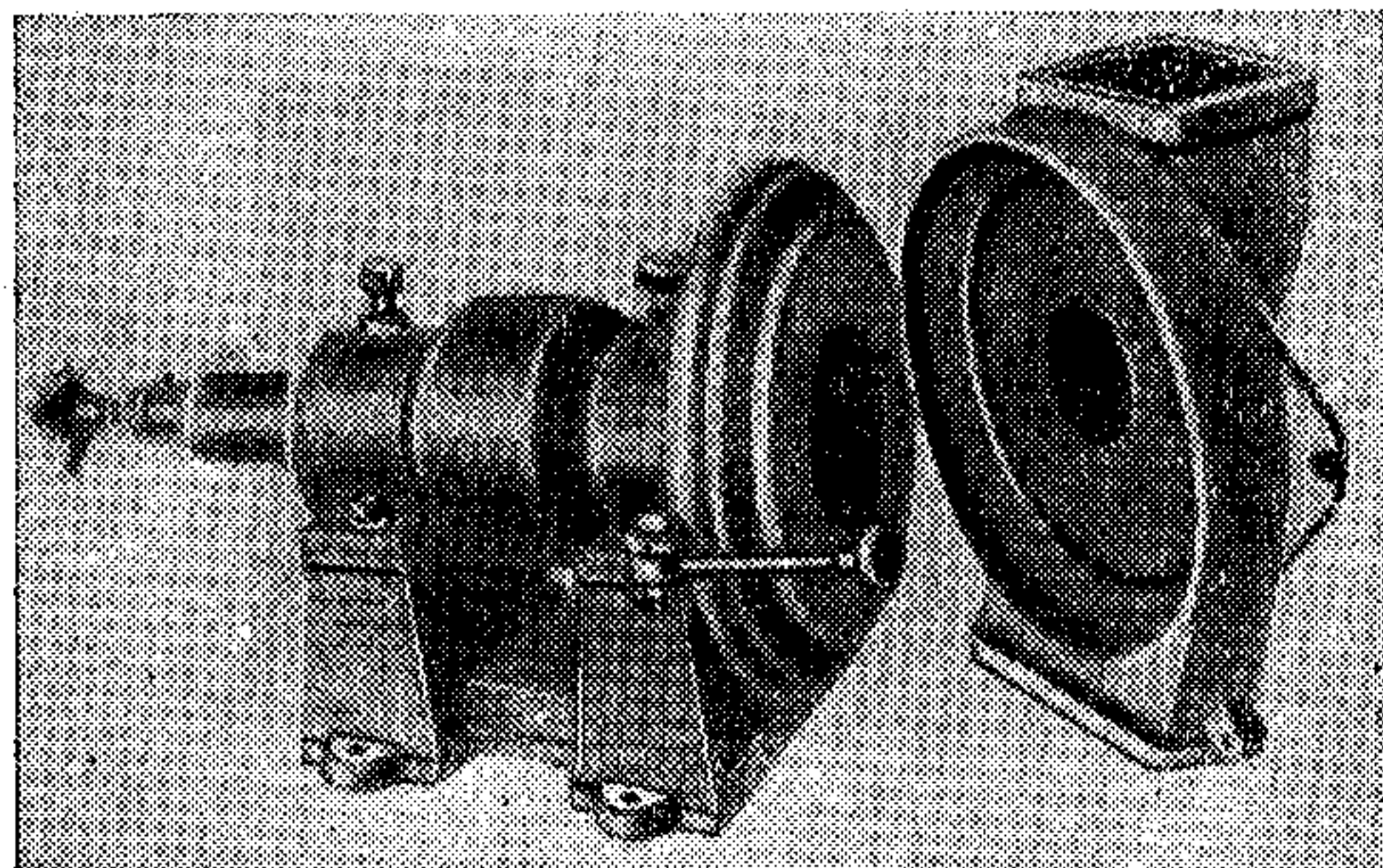


Рис. 51. Истиратель дисковый, модель 60-Др

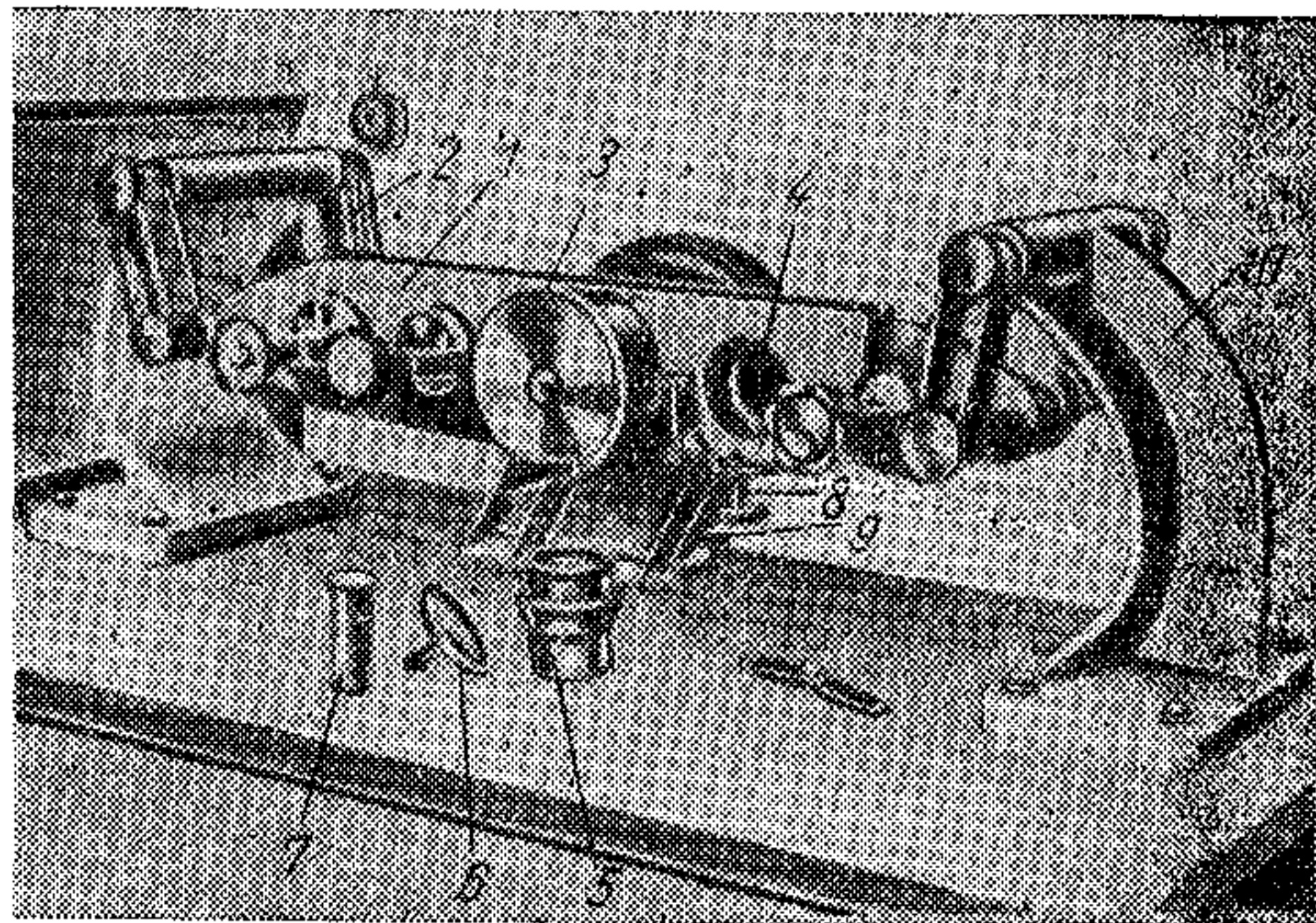


Рис. 52. Вибрационный истиратель:

1 — корпус; 2 — резиновые подвески; 3 — вибратор; 4 — гнездо для стакана; 5 — стакан; 6 — крышка; 7 — ролик; 8 — скоба с зажимным винтом; 9 — привод; 10 — кронштейн

Продолжительность истирания (по кварцу) в пределах крупности 0,15—0,05 мм, мин 1—4

Для тонкого измельчения небольших по массе проб часто применяют лабораторные шаровые (металлические или фарфоровые) мельницы на 0,5—1,0 кг руды с фрикционными валками (рис. 53, 54).

Для истирания лабораторных проб горных пород, руд, минералов с целью подготовки их для химического, спектрального и других анализов можно рекомендовать

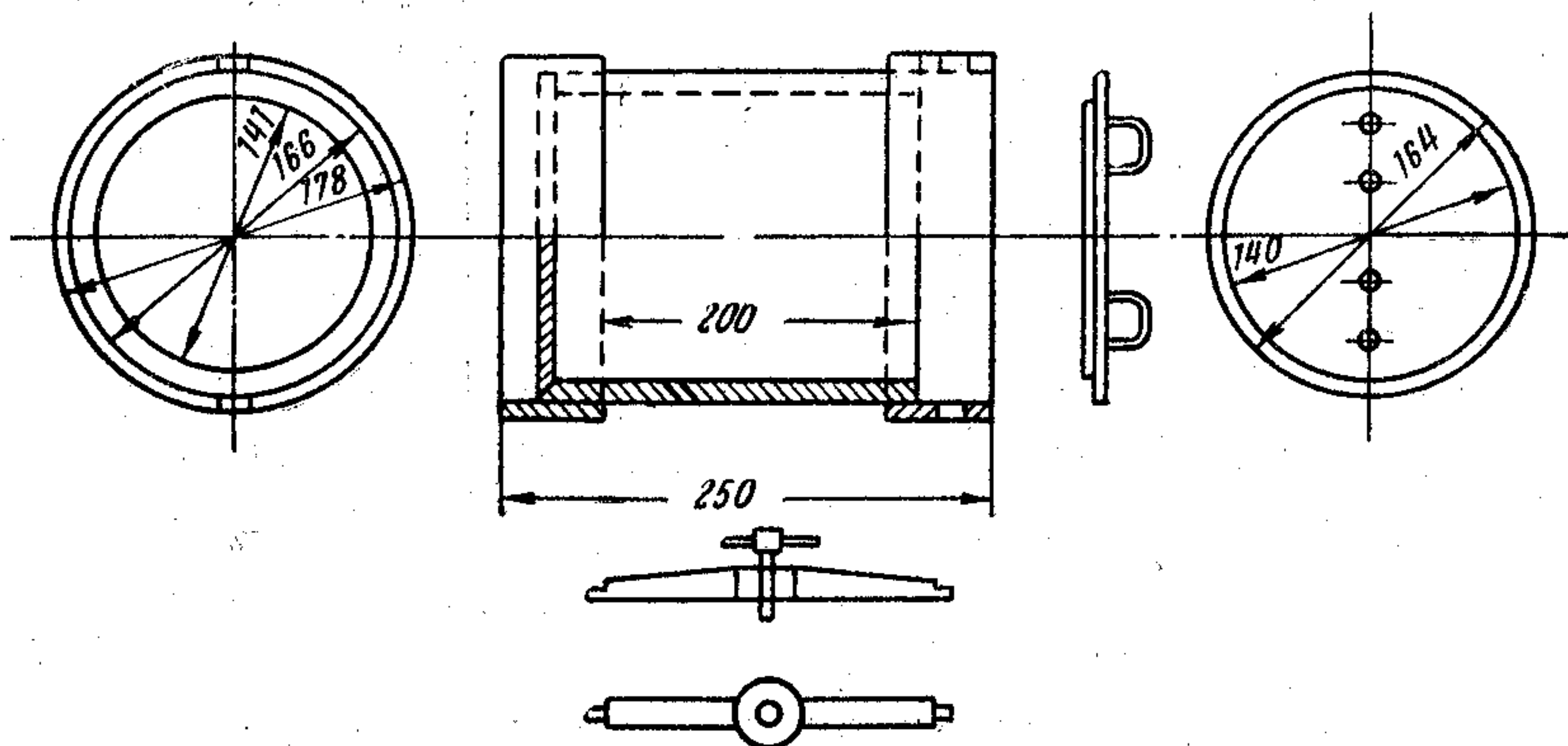


Рис. 53. Лабораторная мельница

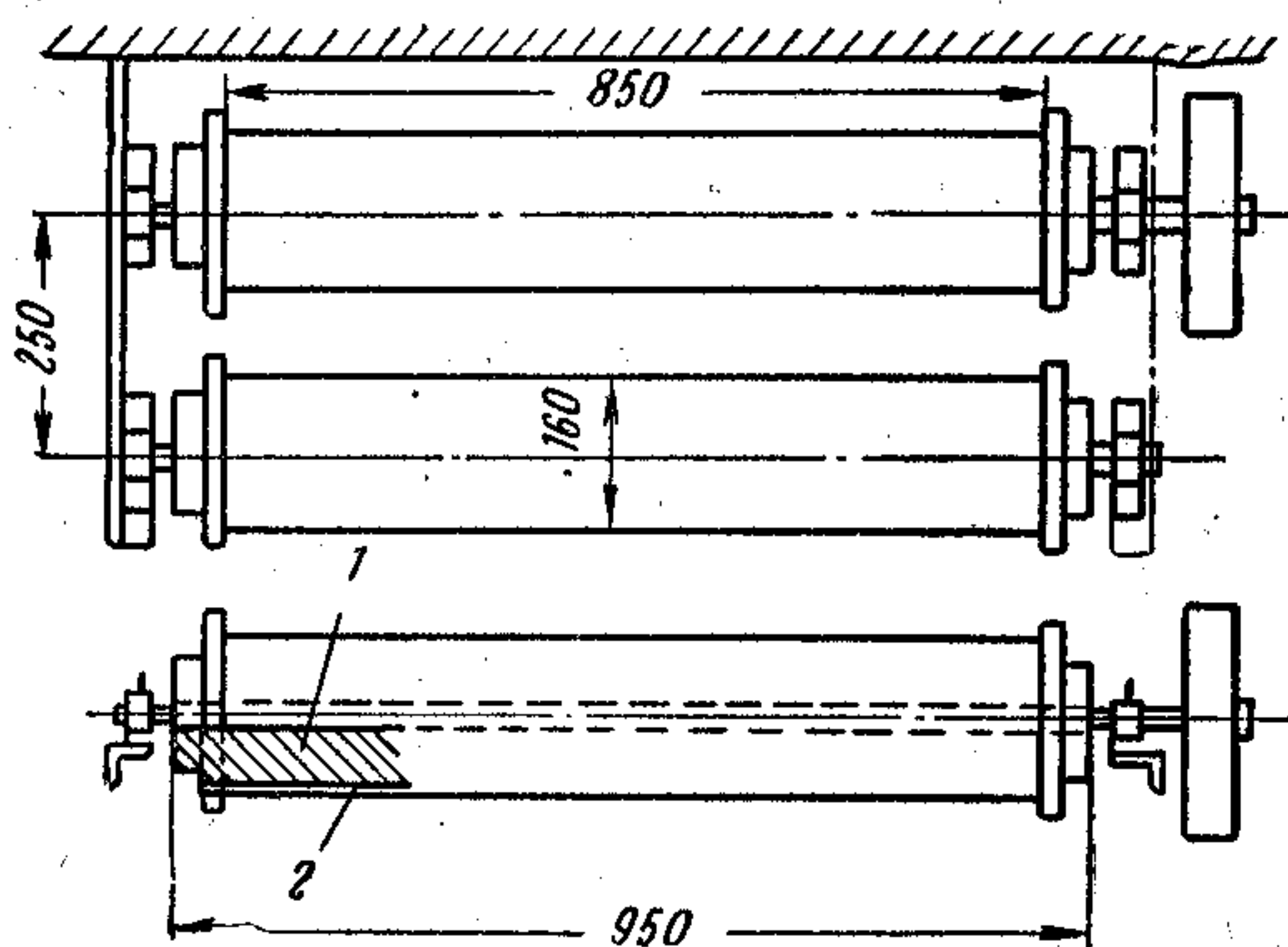


Рис. 54. Валики для вращения мельниц:
1 — дерево; 2 — пластовая резина

механическую ступку СМБМ, изготавливаемую из технического халцедона. В комплект установки входят пестики и чаши двух размеров. Основные данные ступки приведены в табл. 21.

Общий вид механической фарфоровой ступки для растирания проб конструкции Уралмеханобра приведен на рис. 55.

Производительность ступки зависит от скорости вращения ступки и твердости проб. Навеска для истирания составляет 5—10 г. Время измельчения 15—20 мин. Скорость вращения ступки 60 об/мин. Механические ступки исключают потери истираемого материала, полностью заменяют физический труд и позволяют значительно улучшить санитарно-технические условия работы обслуживающего персонала.

Таблица 21

Техническая характеристика ступки СМБМ

Основные параметры	Радиус рабочей полости чаши, мм	
	40	50
Величина навесок 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

Примечание. Габаритные размеры ступки: длина 300, ширина 235 и высота 410 мм.

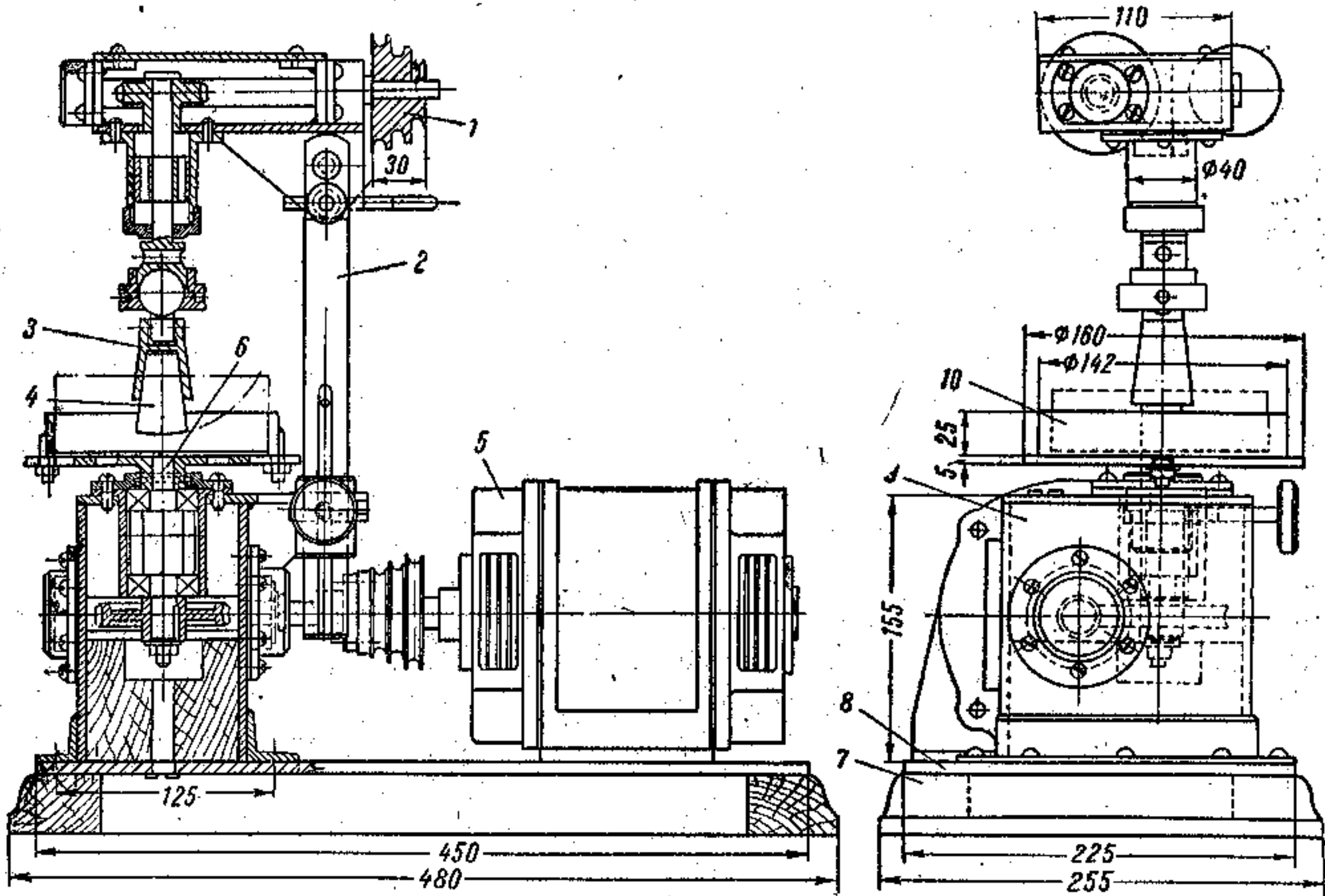


Рис. 55. Общий вид механической ступки Уралмеханобра:

1 — шкив; 2 — стойка; 3 — оправка песта; 4 — пест; 5 — электродвигатель; 6 — вал; 7 — основание; 8 — плита; 9 — корпус; 10 — оправка для ступки

Таблица 22

Техническая характеристика лабораторных грохотов

Основные параметры	Модель	
	90А УС (130АГр)	90АУС (104АГр)
Количество сит, шт.	1	2
Размер сита, мм	800×400	800×400
Максимальная крупность питания, мм	75	75
Угол наклона грохота, град.	10—15	10—15
Производительность при крупности питания 15—0 и сетке —5 мм, т/ч	1,5	1,5
Габаритные размеры установки, мм	1200×700×400	1200×700×440
Масса установки, кг	136,5	142,5
Мощность двигателя, кВт	0,5	0,5

В процессе доводки проб (особенно в исследовательских работах) широко практикуется контрольное грохочение или просеивание.

Для грохочения крупного материала применяют колосниковые грохоты различных

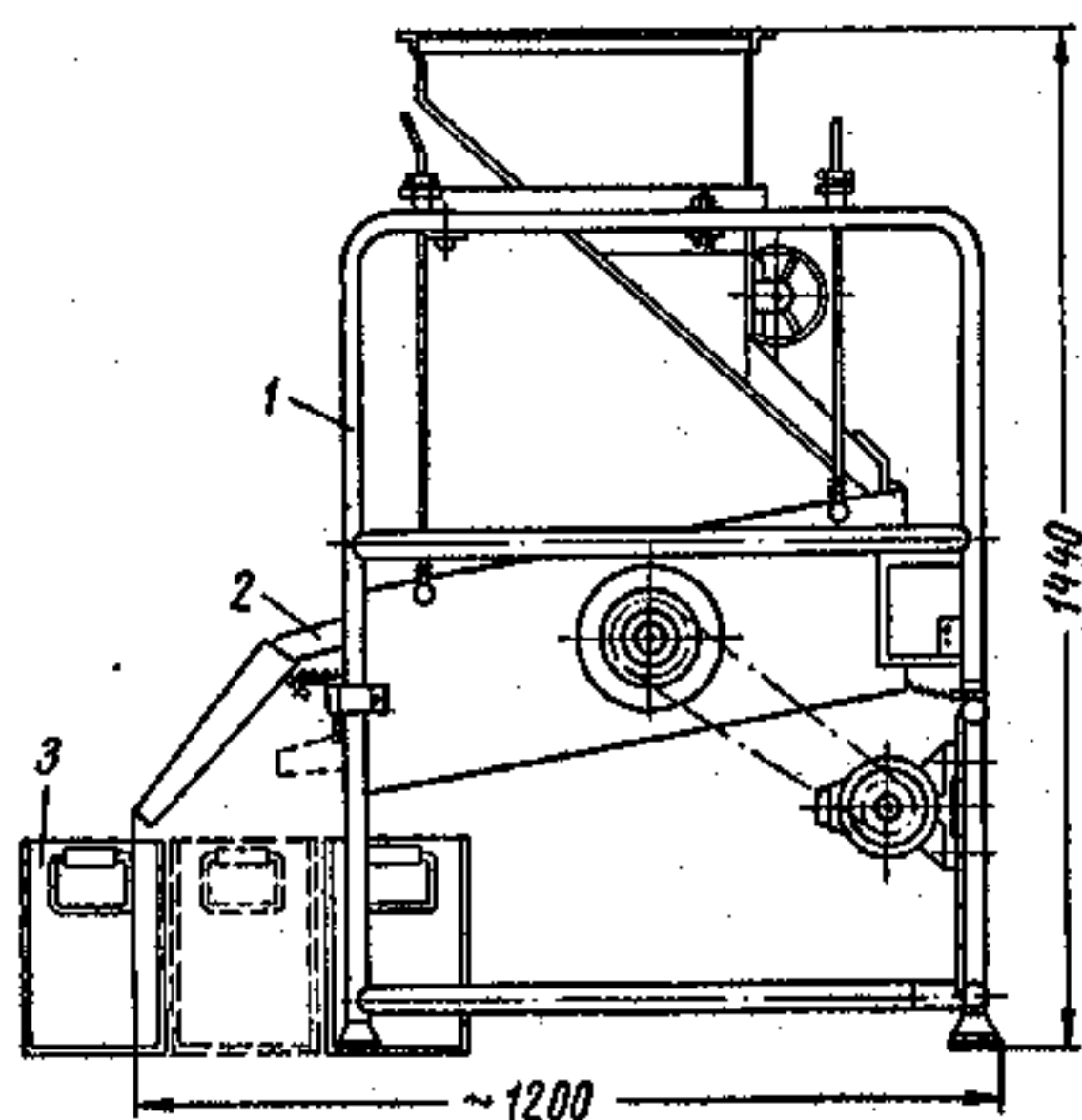


Рис. 56. Установка лабораторного самоцентрирующегося грохота:

1 — рама; 2 — грохот; 3 — приемник

размеров, для более мелкого материала — штампованные или проволоочные сита.

Для лабораторных целей рекомендуются установки самоцентрирующихся односитового грохота 90^А УС (130^А Гр) (рис. 56) и двухситового грохота 91^А УС (104^А Гр) конструкции института «Механобр». Технические показатели этих приборов приведены в табл. 22.

§ 39. Ситовые анализы

Для просеивания тонкого материала в конечных стадиях измельчения (при диаметрах от 2 мм и ниже) в лабораторной практике широко пользуются стандартными лабораторными ситами.

Просеивание производят как ручным способом, так и с помощью различных сотрясательных приборов. Для механического рассеивания промышленностью выпускаются следующие приборы.

Механический встряхиватель конструкции института «Механобр», анализатор ситовый лабораторный, модель 71^В Гр (рис. 57) и лабораторный рассеиватель типа УМЗ-1. Основные технические данные этих приборов даны в табл. 23.

Рассеиватели типа УМЗ-1 выпускают с комплектом стандартных сит (11 шт.), крышкой и поддоном (по ГОСТ 3584—50).

№ сит (меш)	Размер квадратного отверстия	
	мм	мкм
6	3,3	3300
12	1,70	1700
20	0,85	850
30	0,60	600
40	0,42	420
50	0,30	300
70	0,21	210
100	0,15	150
140	0,105	105
200	0,074	74
270	0,053	53

Величину зерен руды при измельчении определяют просеиванием ее через сито с определенными размерами отверстий.

Размеры стандартных сит, применяемых для ситового анализа проб, иллюстрируются табл. 24 [37].

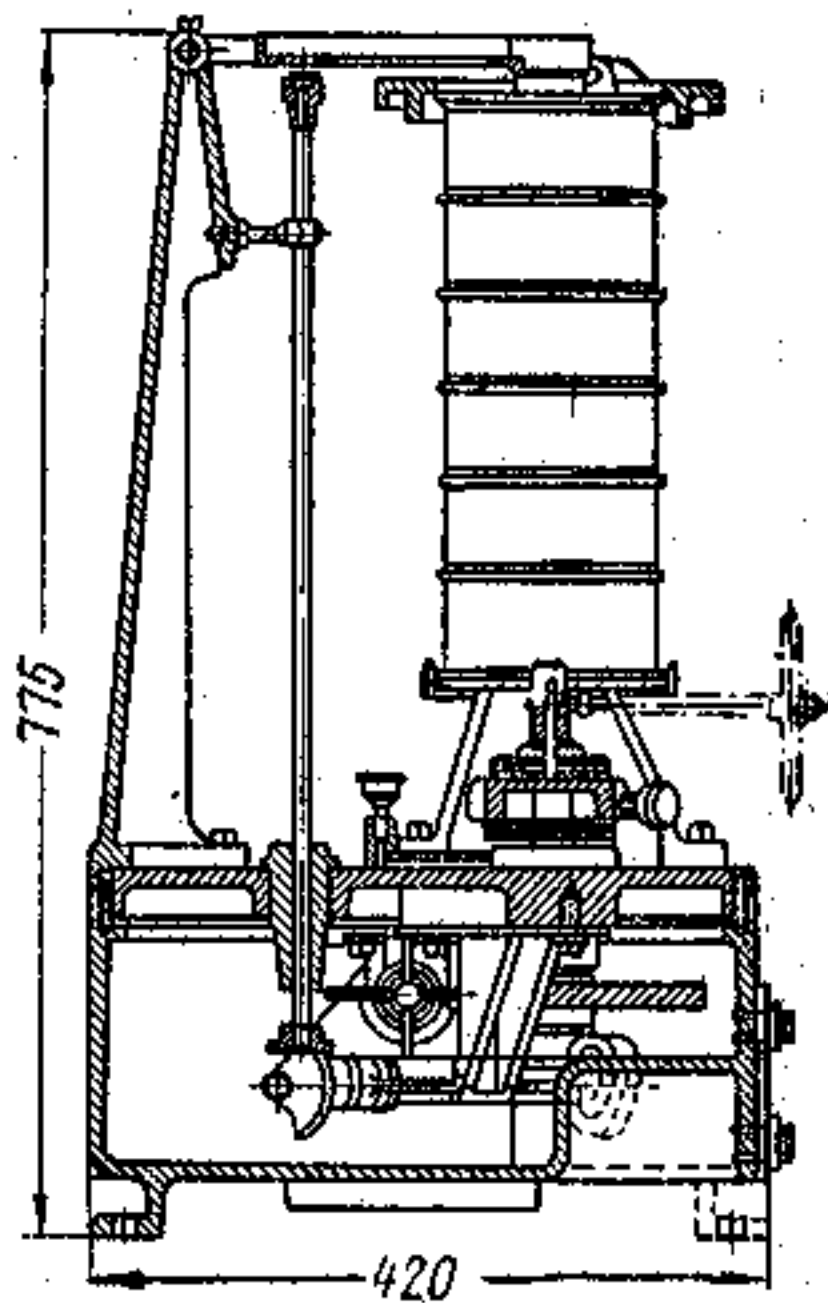
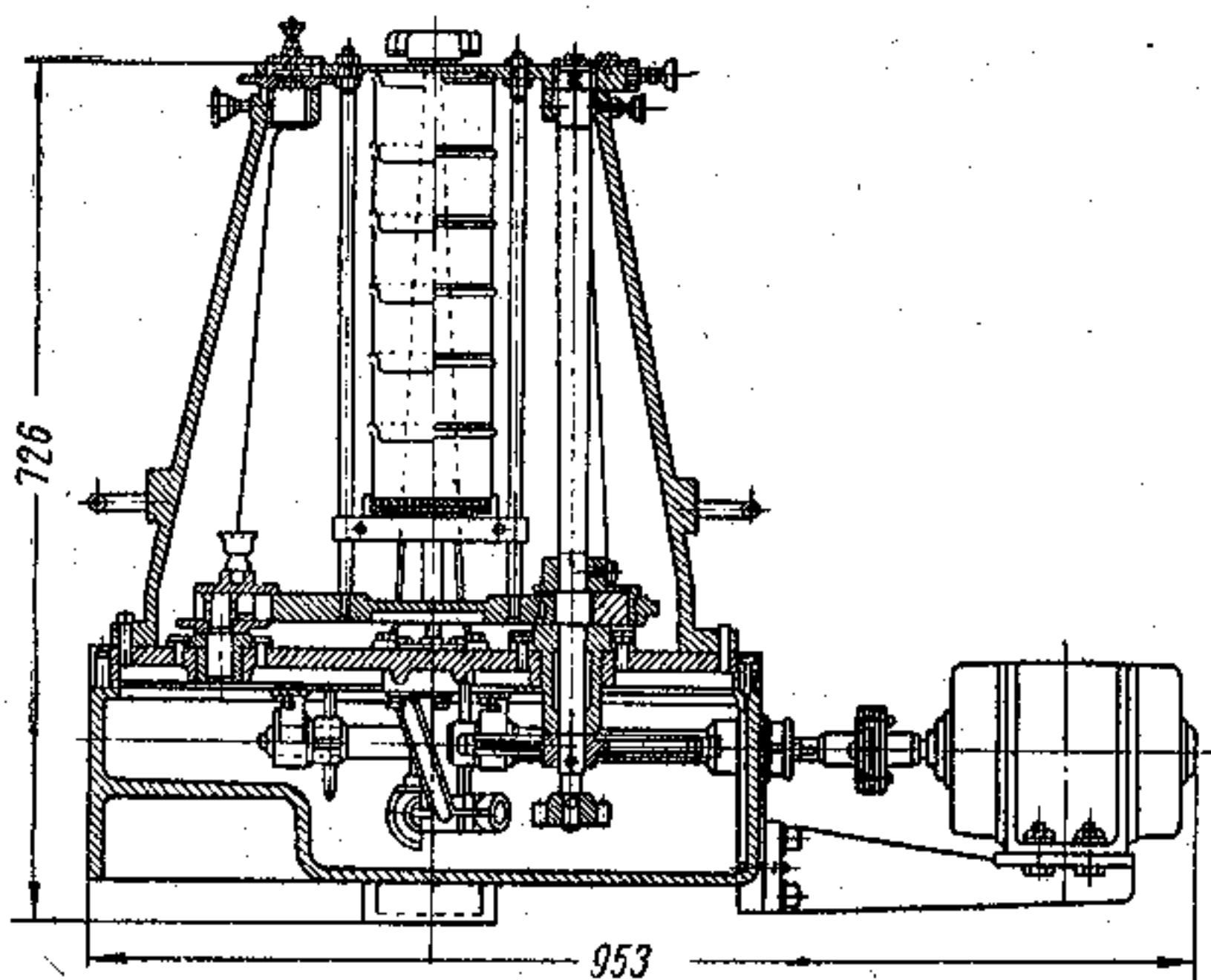


Рис. 57. Анализатор ситовый лабораторный

Таблица 23

Техническая характеристика лабораторных приборов для ситового анализа проб

Основные параметры	Модель	
	71Б Гр	УМЗ-1
Диаметр сит, мм	200	200
Количество установленных сит, шт.	6	11
Исходная масса пробы, г	100	58—200
Число оборотов вала, об/мин	280	300
Число ударов колотушки, удар/мин	140	180
Установочная мощность двигателя, кВт	0,27	0,5
Масса установки с двигателем, кг	127	180

Размеры стандартных сит

Таблица 24

Шкала с модулем $\sqrt{2} = 1,414$, основание шкалы 0,074 мм (200 меш.)		Шкала с модулем $\sqrt[4]{2} = 1,189$, основание шкалы 1 мм (18 меш)		№ сеток или размер отвер- стий мкм (по ГОСТ 10203—39)	№ сита по ГОСТ 2851—45	Размер отверстий мм
число отвер- стий на дли- не 25,4 мм	размер отвер- стий, мм	число отвер- стий на длине 25,4 мм	размер отвер- стий, мм			
1	25,4	—	—	2000	50	4,0
—	18,35	—	—	1700	45	3,5
—	13,33	—	—	1600	40	3,2
—	9,42	—	—	1400	35	2,8
3	6,68	—	—	1250	32	2,5
4	4,69	—	—	1180	28	2,2
6	3,33	7	2,85	1000	25	2,0
8	2,36	8	2,30	850	22	1,8
10	1,65	10	2,00	800	20	1,6
—	—	12	1,68	710	18	1,4
14	1,17	14	1,41	630	16	1,2
—	—	16	1,19	600	14	1,1
—	—	18	1,00	500	12	1,0
20	0,83	20	0,84	425	11	0,9
28	0,59	25	0,71	400	10	0,8
—	—	30	0,59	355	9	0,7
35	0,42	35	0,50	315	8	0,63
—	—	40	0,42	300	7	0,56
—	—	45	0,35	250	6	0,50
48	0,30	50	0,30	212	5,5	0,45
65	0,21	60	0,25	200	5,0	0,40
—	—	70	0,217	180	4,5	0,355
—	—	85	0,177	160	3,2	0,312
100	0,15	100	0,15	150	2,8	0,28
150	0,10	120	0,125	125	2,5	0,25
—	—	140	0,105	106	2,2	0,22
200	0,074	170	0,088	100	2,0	0,20
—	—	200	0,074	90	1,8	0,18
250	0,061	230	0,062	80	1,6	0,16
325	0,043	270	0,053	75	0,44	0,044
—	—	325	0,044	63	0,25	0,025

В СССР, а также в зарубежной практике часто пользуются ситовыми шкалами с характеристикой сит в мешах (меш — число отверстий в одном линейном дюйме —

25,4 мм). За основу одной из шкал принято сито с размером отверстий 0,074 мм (200 меш). Комплект состоит из серии основных и дополнительных сит. В основной

серии соотношение размеров отверстий равно $\sqrt{2}=1,414$, а площадь отверстий — двум. В дополнительной серии сит размер отверстия в каждом последующем сите увеличивается по сравнению с предыдущим ситом в постоянном соотношении, равном $\sqrt[4]{2}=1,189$, а площадь отверстия увеличивается в 1,41 раза.

В СССР принято размер отверстий сит указывать в микрометрах (сита рассеивателя УМЗ-1, ситового анализатора модели 71^Б Гр).

Выход каждого класса при ситовом анализе дается в единицах по массе (кг, г) и в процентах.

Результаты ситового анализа оформляют соответствующей таблицей. В ряде случаев представляет интерес суммарный (кумулятивный) процент, показывающий, сколько бы материала осталось на данном сите, если бы оно было первым. Для большей наглядности результаты ситовых анализов изображаются в виде графиков. Для построения графиков ситового анализа пользуются двумя способами: прямым построением кумулятивной кривой и кумулятивной логарифмической кривой. В первом случае на оси абсцисс откладывают действительные размеры отверстий сит либо отрезки, им пропорциональные, а на оси ординат — кумулятивные проценты. Во втором случае на оси абсцисс откладывают логарифмы размеров отверстий соответствующих сит.

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 и 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 почти прозрачным. Выделенные классы (песок и ил) сушат, взвешивают. Песок затем подвергают сухому рассеиванию на ситах, включая сито с отверстием 0,074 мм.

§ 40. Аппаратура для сокращения и перемешивания проб

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 больших по массе проб крупностью до 3 мм пользуются железным

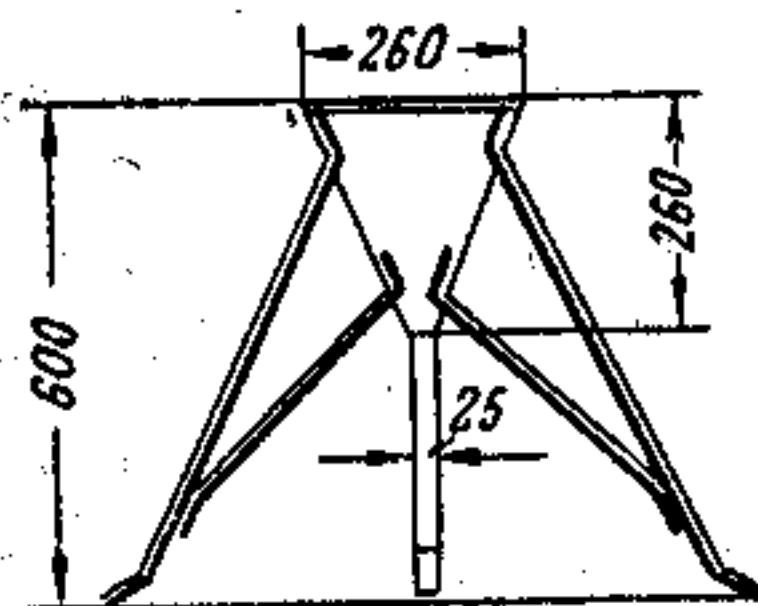


Рис. 58. Конус для насыпания при лабораторном квартовании

конусом, установленным на трех ножках и обращенным вершиной вниз (рис. 58). Применение конуса при сбрасывании руды предупреждает смещение оси насыпаемого ко-

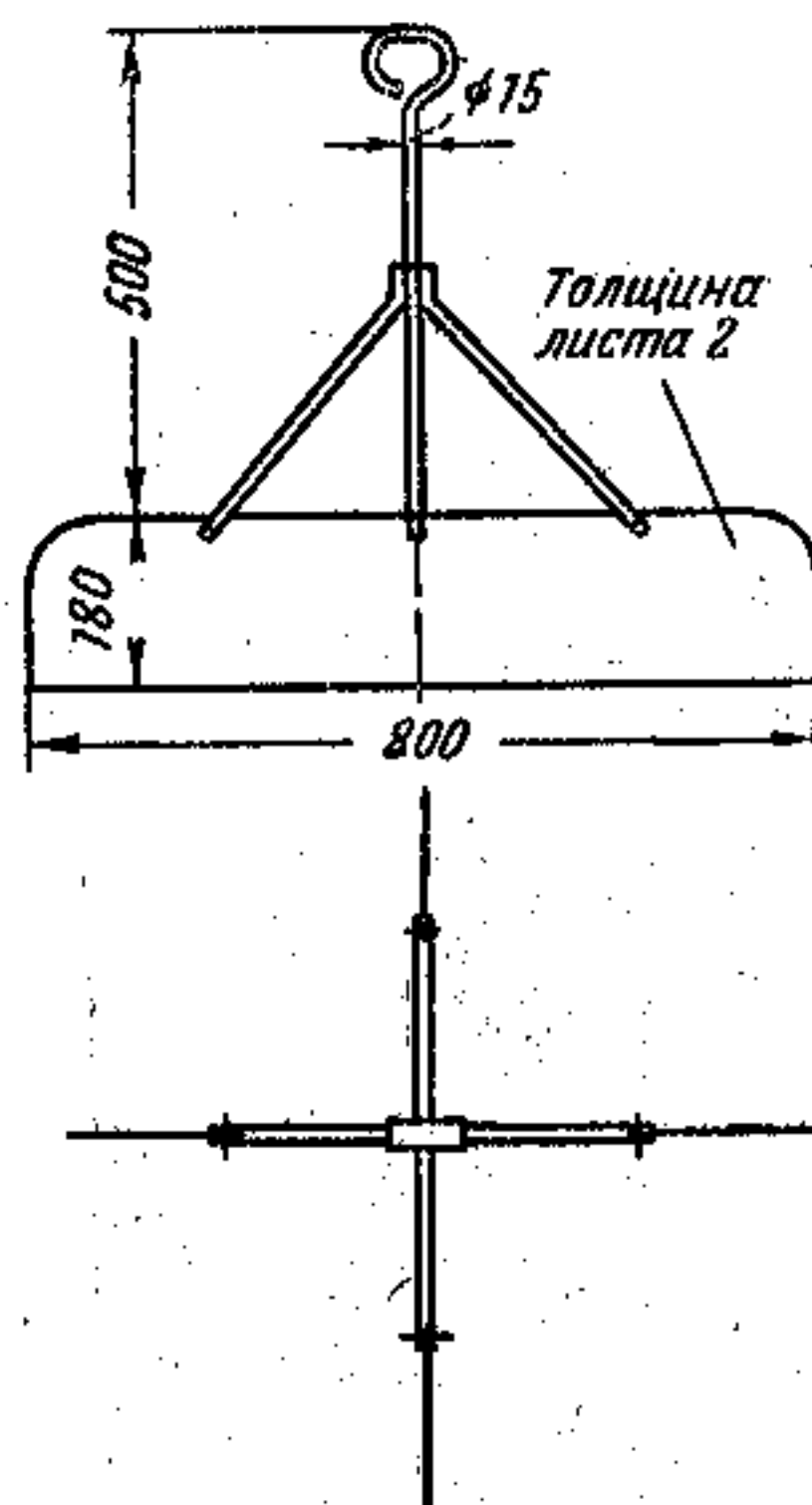


Рис. 59. Делитель для лабораторного квартования

нуса. Полученный конус разравнивают в диск. Диск квартуют наложением на него делителя для лабораторного квартования (рис. 59). Небольшие количества мелкого материала сокращают при помощи рифленых (желобчатых) делителей (рис. 60).

Другими видами рифленых делителей служат делительная лопата и рифленый делительный ящик. Делительные ящики состоят из четного числа параллельно поставленных узких ящиков, которыми пользуются так же, как и рифленым делителем.

При применении рифленых делителей необходимо, чтобы приемники и совки для насыпания проб имели ширину, равную ширине самого прибора, и край их, помещенный перпендикулярно желобкам, должен быть прямым и недеформированным. Материал

пробоотбирания, а также в случае сокращения проб, весьма богатых по содержанию металла, для лабораторного сокращения применяют плотно закрывающиеся сократительные и измельчающие устройства (рис. 61, 62).

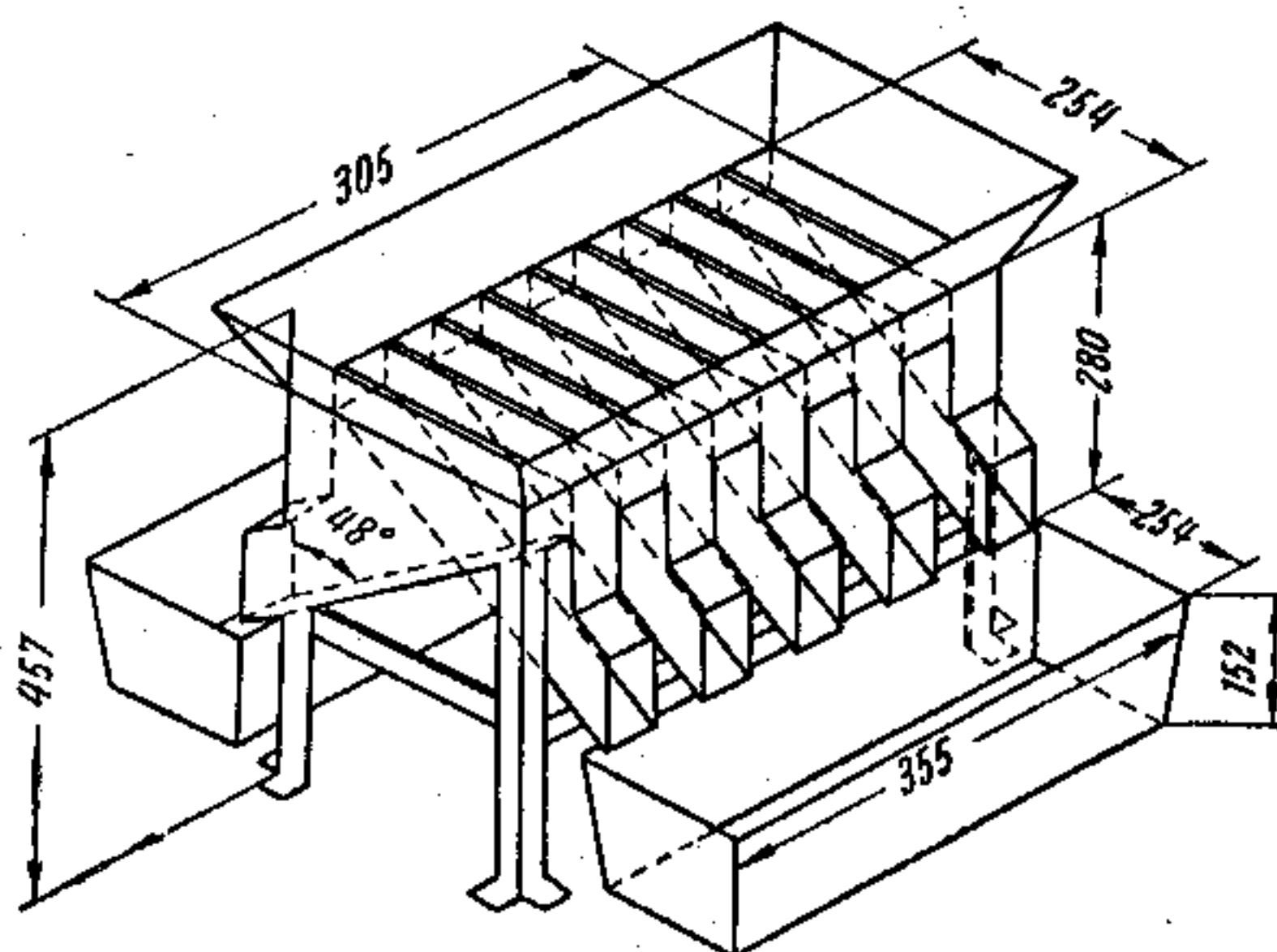


Рис. 60. Делитель рифленый

должен насыпаться равномерно по всей длине.

При лабораторном сокращении пробы необходимо часто и тщательно перемешивать ее, что достигается перекачиванием пробы на клеенке, сбрасыванием на конус, пропусканием через рифленый делитель, а также с помощью механических перемешивателей.

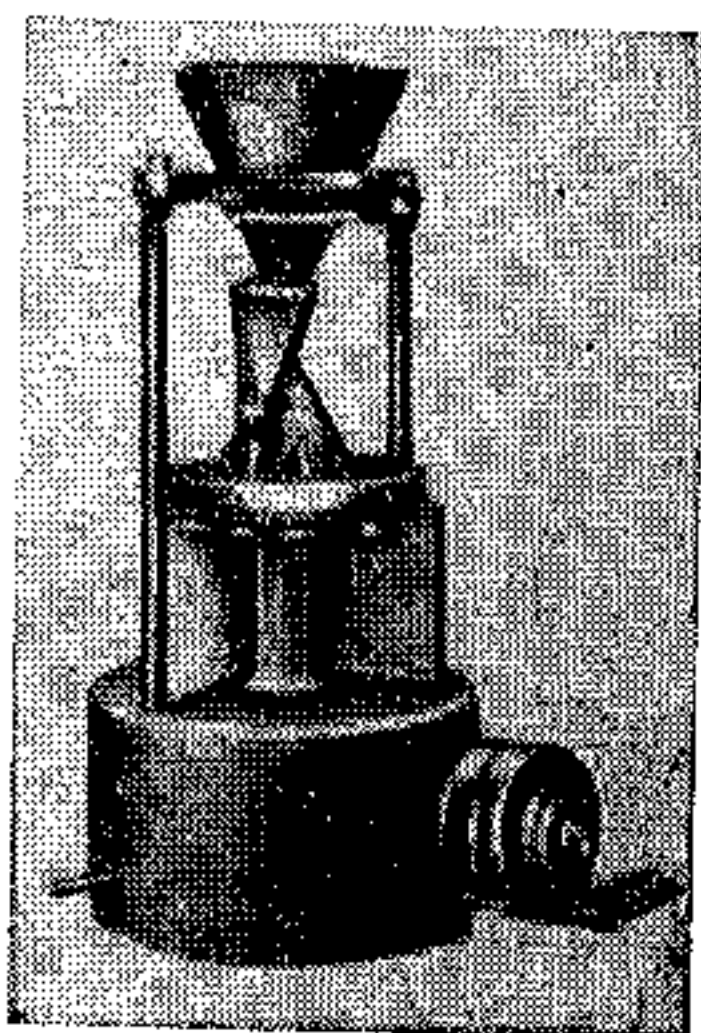


Рис. 61. Лабораторный автоматический пробоотбиратель

Окончательно сокращают пробу с целью взятия навесок для анализа методом вычерпывания. При этом следует выбирать материал полностью, не оставляя частиц на поверхности клеенки.

Для устранения субъективного влияния при взятии пробы и замены способа ручного

Для усреднения богатых и неоднородных порошкообразных материалов перед взятием навесок для анализа пробу рекомендуют

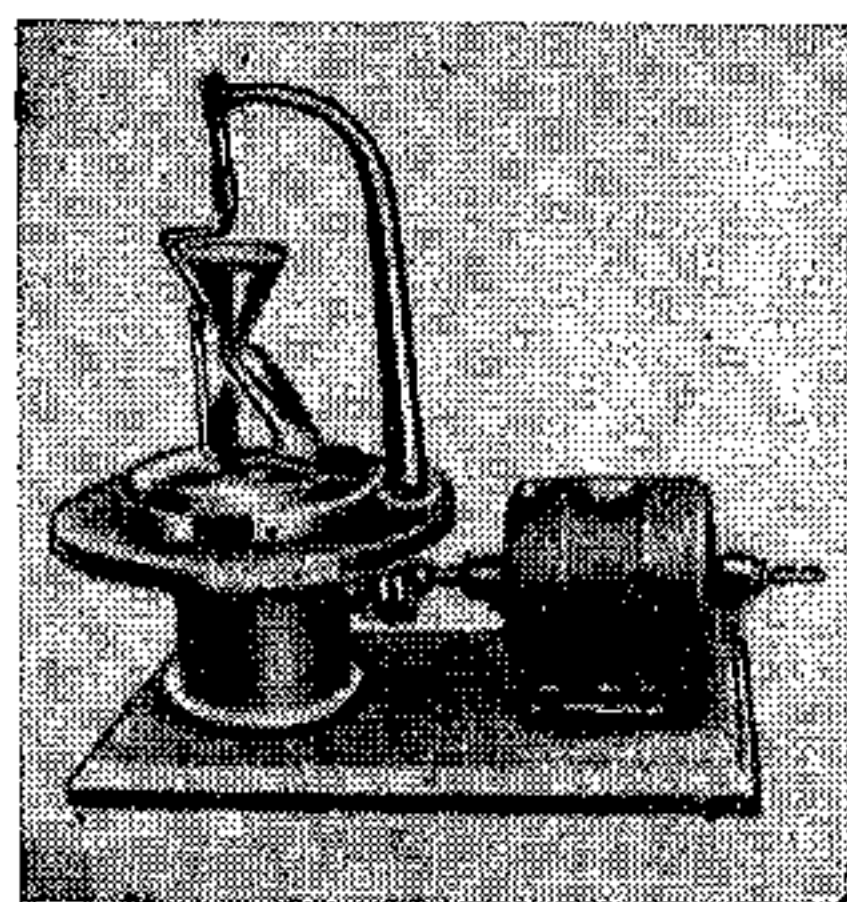


Рис. 62. Механический сократитель пробы

ся тщательно перемешать. Лучшие результаты при этом достигаются с помощью механического лабораторного перемешивателя, общий вид которого показан на рис. 63. В прибор одновременно устанавливают 4 склянки с пробами. Техническая характеристика прибора приведена ниже.

Потребная мощность, кВт	0,27
Число оборотов перемешивателя, об/мин	35
Число оборотов двигателя, об/мин	1400
Габаритные размеры, мм:	
длина	440
ширина	485
высота	520
Масса прибора, кг	39,8

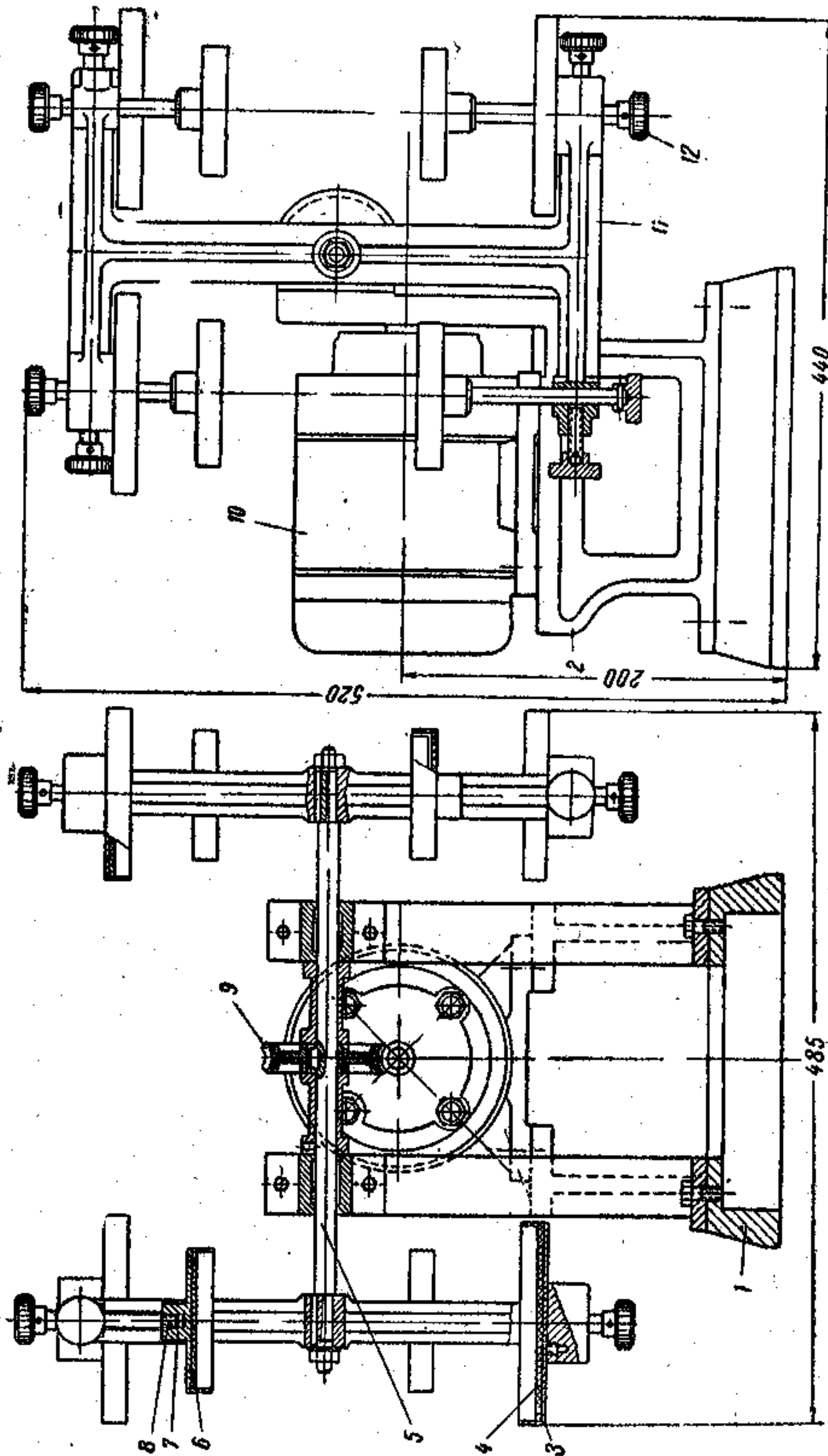


Рис. 63. Лабораторный перемешиватель для сыпучих материалов:

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

ОПРОБОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПЕЙ

§ 41. Общие сведения о россыпях [38—43]

Россыпями называются рыхлые или сцементированные отложения обломочных горных пород, содержащие зерна или кристаллы полезных минералов или металлов, отличающихся большой плотностью и высокой стойкостью в отношении выветривания.

Россыпи — вторичные месторождения, образующиеся при разрушении коренных горных пород или рудных тел под влиянием воздействия природных агентов и процессов.

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 шлихового золота 15,1—18,3 г/см³. В отдельных случаях встречается высокопробное золото (990—998 проб) с 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. Обычные спутники золота в россыпях — минералы с повышенной плотностью (магнетит, гематит, ильменит, циркон, гранаты и др.).

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

Процессы выщелачивания, непрерывно протекающие в природе под влиянием различных агентов, приводят с течением времени к выносу золота из коренных месторождений и последующему отложению его в массе разрушенных горных пород. В этих процессах обычно изменяется не только форма и размеры частиц золота (в россыпях золото весьма часто имеет окатанную форму), но и его состав. Примеси неблагородных металлов и серебро, как правило, выщелачиваются в большей степени, вследствие чего проба золота, встречающегося в россыпных месторождениях, обычно выше пробы золота коренных месторождений, расположенных в близлежащих районах.

Кроме природных сплавов золота с серебром и другими металлами, известны плати-

нистое золото, родистое золото (в шлихах россыпных месторождений Урала).

Самородная платина в россыпях в химически чистом виде почти не встречается. Обычно в ее состав входят в форме твердых растворов железо, иридий, осмий, родий, палладий, иногда золото, никель, олово и др. В россыпях платина представлена главным образом минералом поликсером, в состав которого обычно 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: невьянскит (Ir, Os), сысертскит (Os, Ir), родиевый невьянскит (Ir, Os, Rh), рутениевый сысертскит (Os, Ir, Ru). Все эти минералы характеризуются высоким содержанием иридия и осмия и повышенной твердостью.

Иногда в россыпях встречается сперрилит 5PtAs₂ в виде мелких кристалликов или их обломков. Сперрилит отличается оловянно-белым цветом и сильным металлическим блеском, плотность его 10,5—10,7 г/см³. Обычные спутники платины: хромит, магнетит, ильменит, оливин, пироксен.

§ 42. Эксплуатационное опробование россыпей

Золото, содержащееся в россыпях, по его поведению в процессах обогащения может быть условно классифицировано на следующие виды:

1) свободное шлиховое золото, хорошо извлекаемое при промывке на шлюзах и других обогатительных приборах;

2) свободное тонкое золото, сносимое при обычных условиях обогащения в хвосты промывочных приборов и поддающееся извлечению лишь с применением более сложных схем обогащения (отсадка, амальгамация, ворсистые покрытия и т. д.);

3) связанное, не обнаженное золото, определяемое химическим или пробирным анализом.

Самородные 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 спосо-

бах гравитационного обогащения извлекается не полностью; для извлечения его требуется применение особых методов, включая отсадку, мягкие шлюзы, электромагнитное обогащение и методы активной амальгамации.

Металл, находящийся в сростках с породой и покрытый пленками гидроокислов, силикатов и карбонатов, при обогащении переходит в шлиховой комплекс и для полного извлечения его необходимы также специальные методы обогащения.

Опробовать шлиховые концентраты затруднительно вследствие содержания в них частиц самородного золота. Для правильного опробования концентратов свободное золото должно быть удалено контрольным рассеиванием или амальгамацией.

Опробование россыпных месторождений включает следующие операции: отбор проб, промывка проб, отдувка проб и шлиховой анализ (выход, содержание), взвешивание полезного минерала или металла и при необходимости — ситовый анализ.

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

Задача оперативного опробования — ориентировочное определение содержания полезных компонентов в отдельных элементах россыпей (литологических горизонтах, плотике, кровле, бортах). Данные оперативного опробования позволяют принимать оперативные решения о направлении подготовительных и эксплуатационных горных выработок, хода драги (в связи с изменением содержания или горно-технических условий), давать качественную оценку работ по вскрыше торфов, контролировать потери металлов или минералов на обогатительных установках 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 россыпи по сравнению с разведочными данными.

Для более точного определения среднего содержания металлов на отдельных обрабатываемых участках россыпей в практике нередко применяется валовое опробование. Это опробование обычно служит контрольным по отношению к систематическому опробованию.

Валовые пробы специального назначения отбирают для определения гранулометрического состава россыпи, коэффициента разрыхления отложений, установления технологической схемы обогащения песков или

шлиховых концентратов. Объем валовых проб чаще всего варьирует в пределах 0,5—2 м³. По результатам валового опробования в приисковой практике часто подсчитывают количество металла (или минерала), добытого и складированного 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 задач, поставленных перед опробованием. Наиболее распространенными методами опробования россыпей следует считать:

а) лотковое или ковшовое опробование при шлиховых металлометрических съемках и первичном опробовании выкидов проходок из шурфов или других выработок;

б) бороздовое (иногда задирковое, точечное) и валовое при разведках горными выработками или опробовании отвалов и естественных отложений;

в) опробование керна или шлама при разведке буровыми скважинами.

В практике геологоразведочного опробования при осуществлении контроля за ходом отработки и обогащения золотосодержащих песков до последнего времени широко применяют так называемое лотковое опробование [44].

Ценные компоненты концентрируются на лотке по принципу разделения минералов и пустой породы в полуподвижном сотрясающемся слое, при этом частицы с различной плотностью и объемом располагаются в водной среде слоями, образуя на дне прибора постель, состоящую из наиболее обогащенного материала.

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

Промывка на лотке одной порции породы массой 6—15 кг обычно занимает 3—12 мин, что зависит от состава породы, характера извлекаемых минералов и ряда других факторов. Конечный продукт лотковой промывки — золото и комплекс шлиховых минералов.

При содержании крупного золота пробу доводят до полного выделения золота, а шлиховую массу смывают отдельно. В случае, когда присутствует и тонкое 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 Иргиредмета (рис. 64) осторожно отделяют от шлихов. Собранную ртуть и амальгаму отжимают через замшу, а полученный кусочек

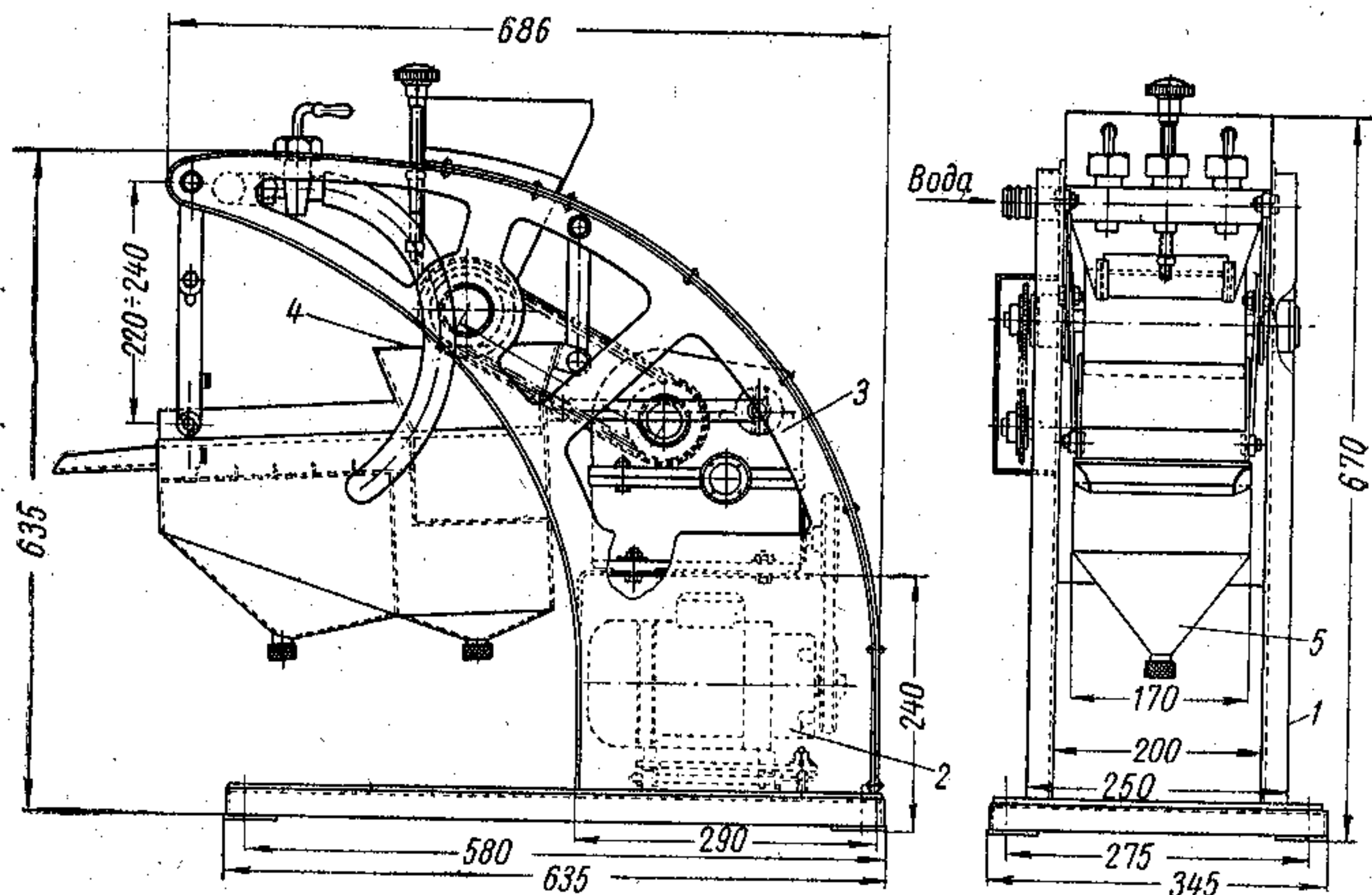


Рис. 64. Амальгамоуловитель конструкции Иргиредмета:

1 — каркас; 2 — электродвигатель; 3 — редуктор; 4 — вибрационный питатель; 5 — амальгамоуловитель

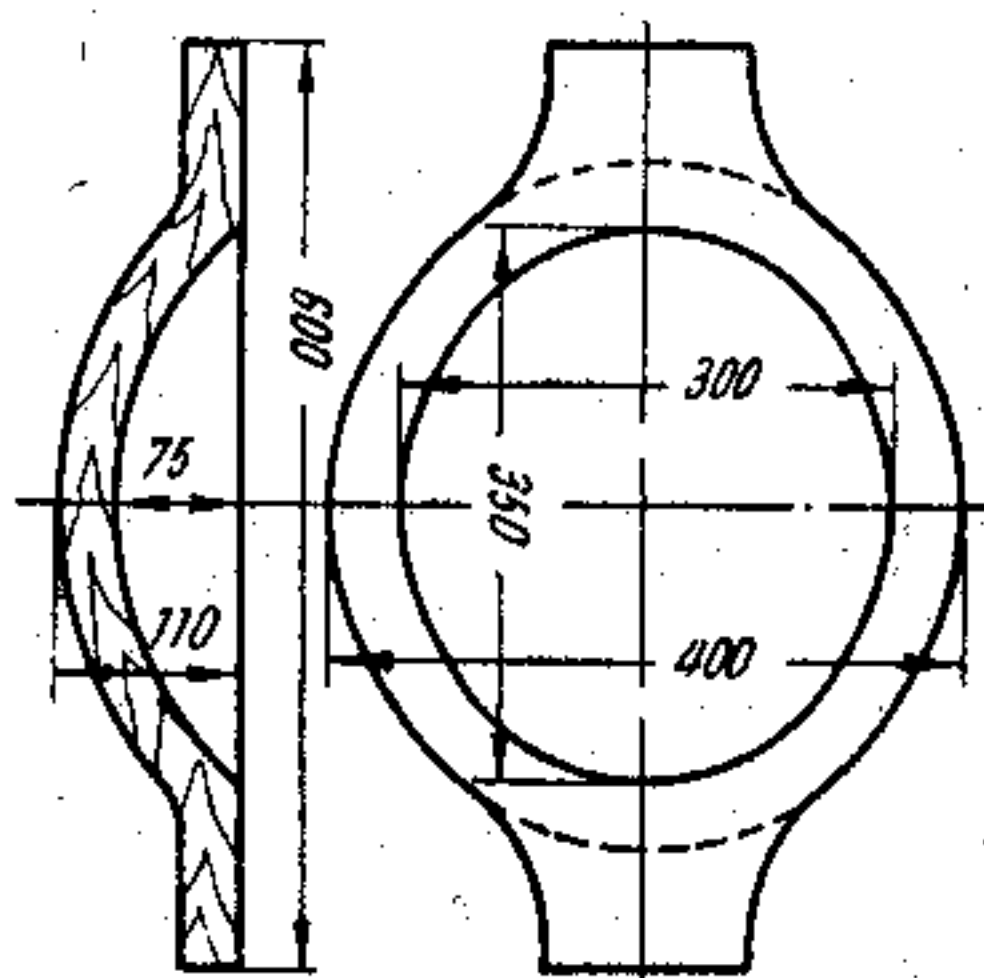


Рис. 65. Деревянный сибирский лоток

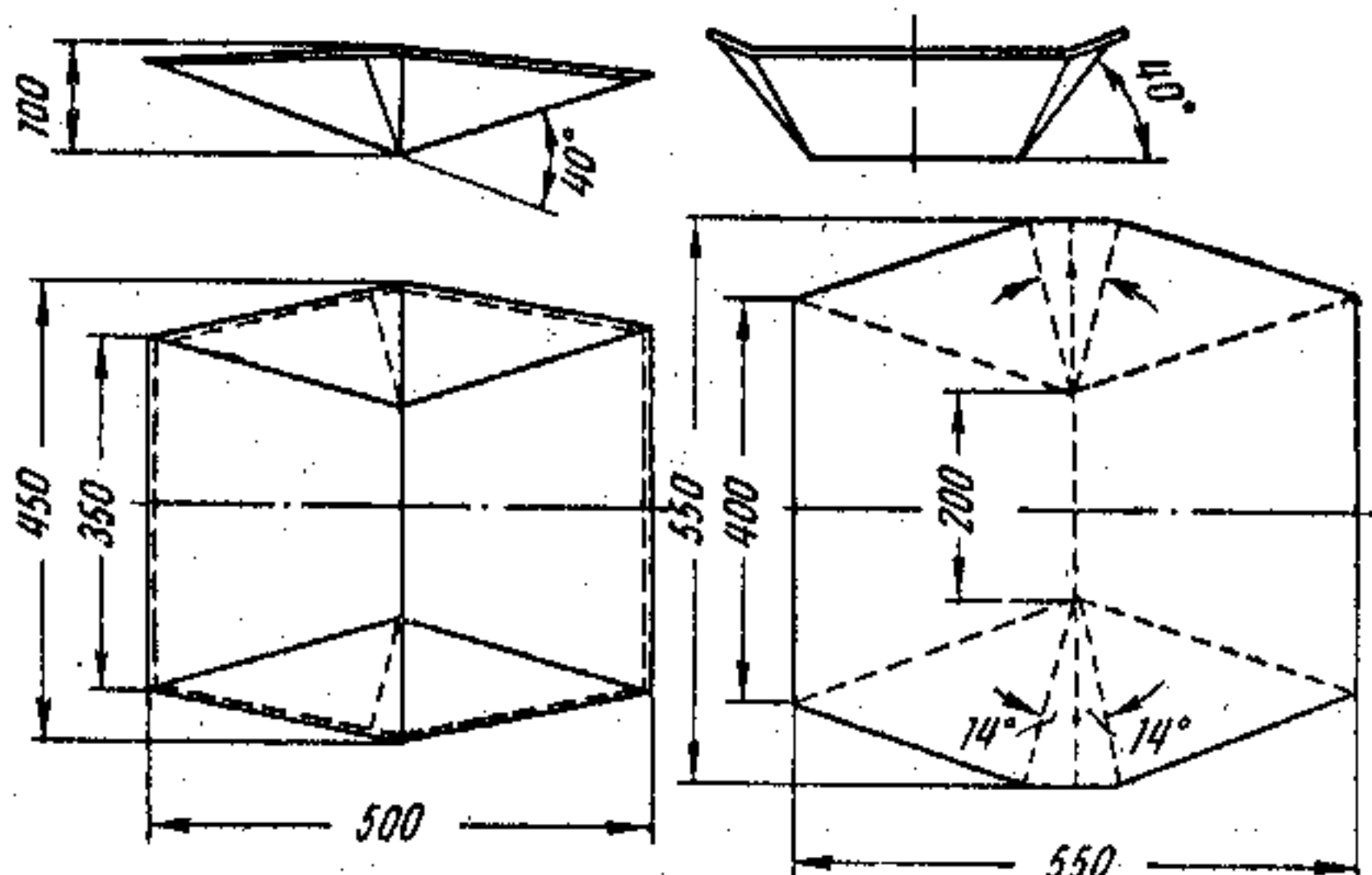


Рис. 66. Якутский железный лоток

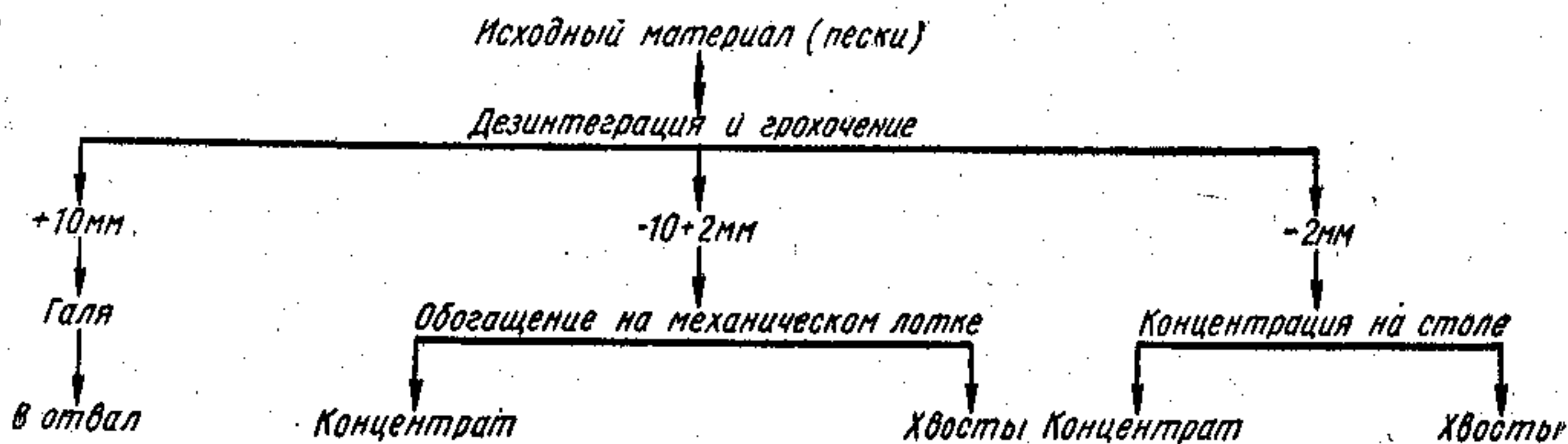


Рис. 67. Схема обработки проб золотосодержащих песков (ВНИИ-1)

амальгамы отжигают и заворачивают в капсулы для последующего взвешивания. Для лоткового опробования золотосодержащих песков обычно пользуются различными типами лотков, из которых наиболее распространены лотки, применяемые в Сибири (рис. 65, 66).

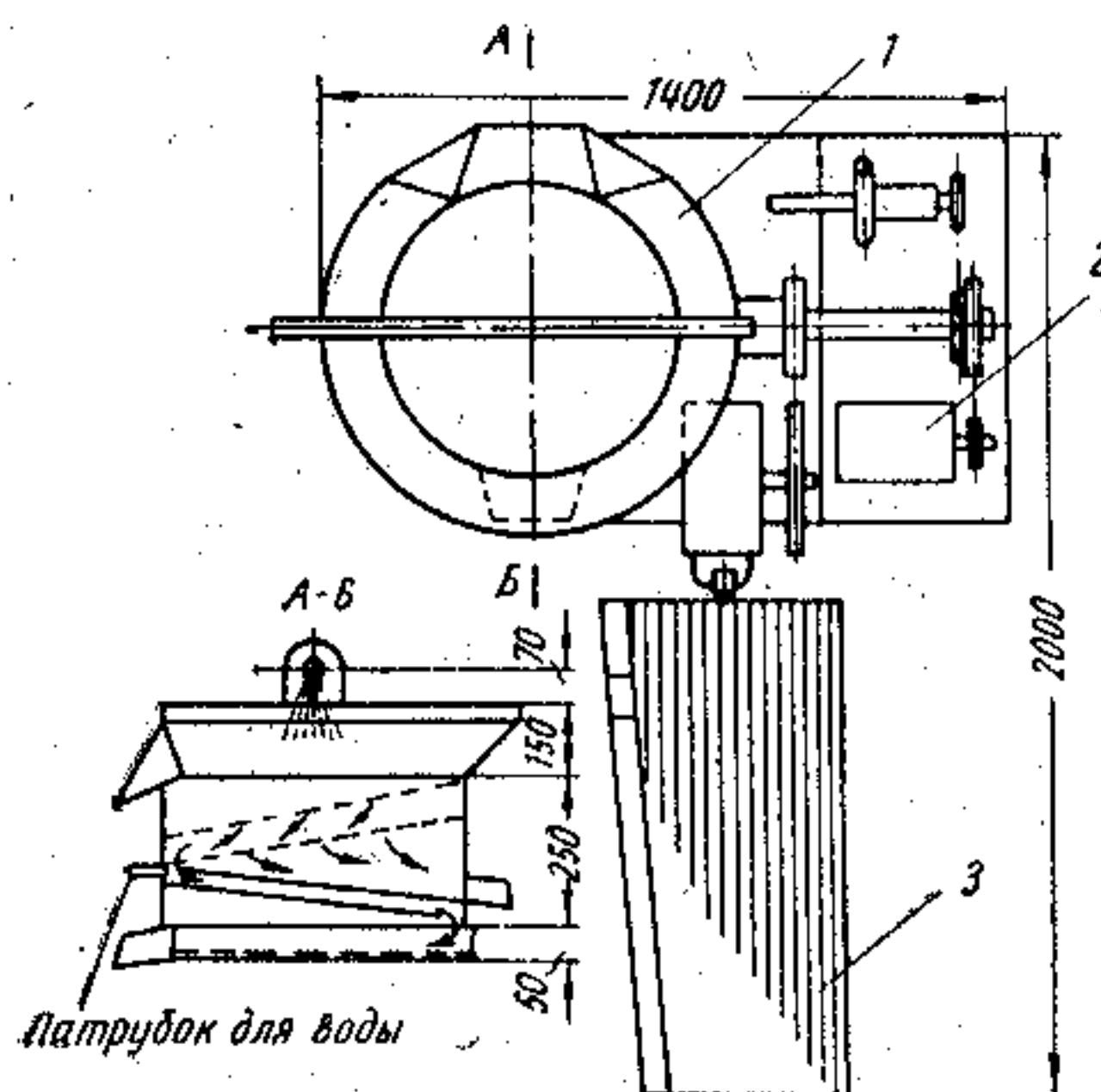


Рис. 68. Схема компоновки механического лотка и концентрационного стола:

1 — механический лоток; 2 — электродвигатель;
3 — концентрационный стол

Исследования, проведенные в последние годы ВНИИ-1 по эффективности лотковой промывки проб, убедительно показали многие несовершенства этого «классического» метода обработки и доводки проб. Установлено, что извлечение золота при опробовании на лотке, даже в случае применения амальгамации, составляет 72—95% в зависимости от характера и крупности золота, содержащегося в песках, и состава породы.

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

По указанным соображениям ВНИИ-1 рекомендована приведенная на рис. 67 схема для обработки проб золотосодержащих песков как более совершенная. По данным ВНИИ-1, в концентрат стола извлекается 95—98% свободного золота, в концентрат механического лотка 1—4%. Потери золота в хвостах опробовательной установки составляют 0,08—0,5%.

Ниже дается схема компоновки механического лотка и концентрационного стола для механизированной обработки проб (рис. 68).

В приисковой практике пробы с получением шлихового золота и его спутников весьма часто промывают на вашгердах или бутарах (рис. 69, 70).

Для обработки проб, содержащих тонкое золото, или большое количество минералов шлихового комплекса, применяют отсадочные машины или центробежные сепараторы.

В ЦНИГРИ в последние годы разработана конструкция передвижной механизированной пробоотбирательной установки с производительностью до 0,3 м³ песков в час. Общий вид этой установки и схема обработки проб на ней показаны на рис. 71, 72. 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 —38+8 мм и —8+2,5 мм накапливают в барабане и периодически разгружают. При хорошо промываемых песках материал —32 +8 мм можно выпускать непрерывно, но при этом надо тщательно следить за содержанием в этой фракции мелких классов и глинистых примазок.

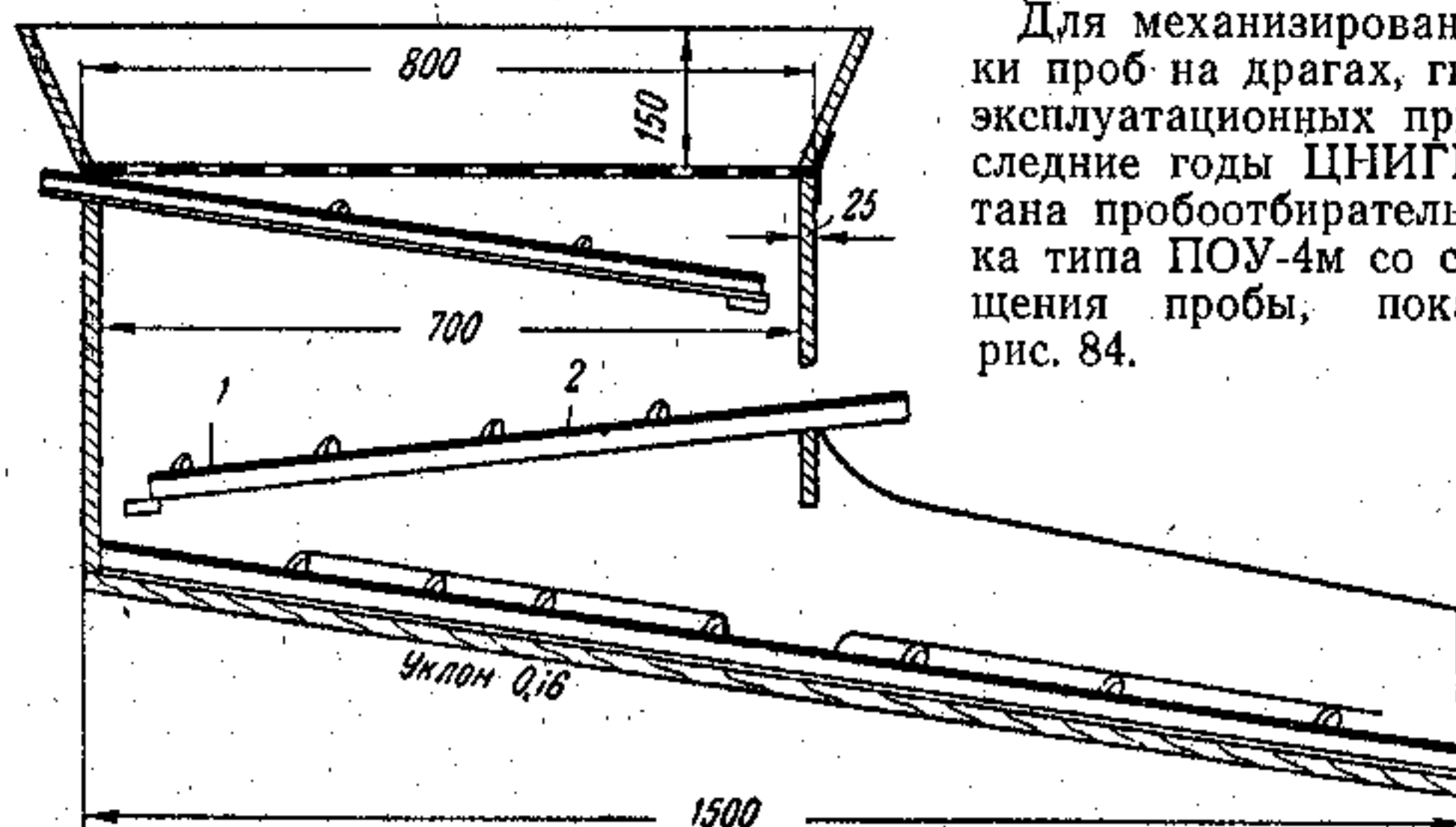


Рис. 69. Бутара для промывки проб:

1 — коврик или маты; 2 — трафареты

Для механизированной обработки проб на драгах, гидравликах и эксплуатационных приборах в последние годы ЦНИГРИ разработана пробоотбирательная установка типа ПОУ-4м со схемой сокращения пробы, показанной на рис. 84.

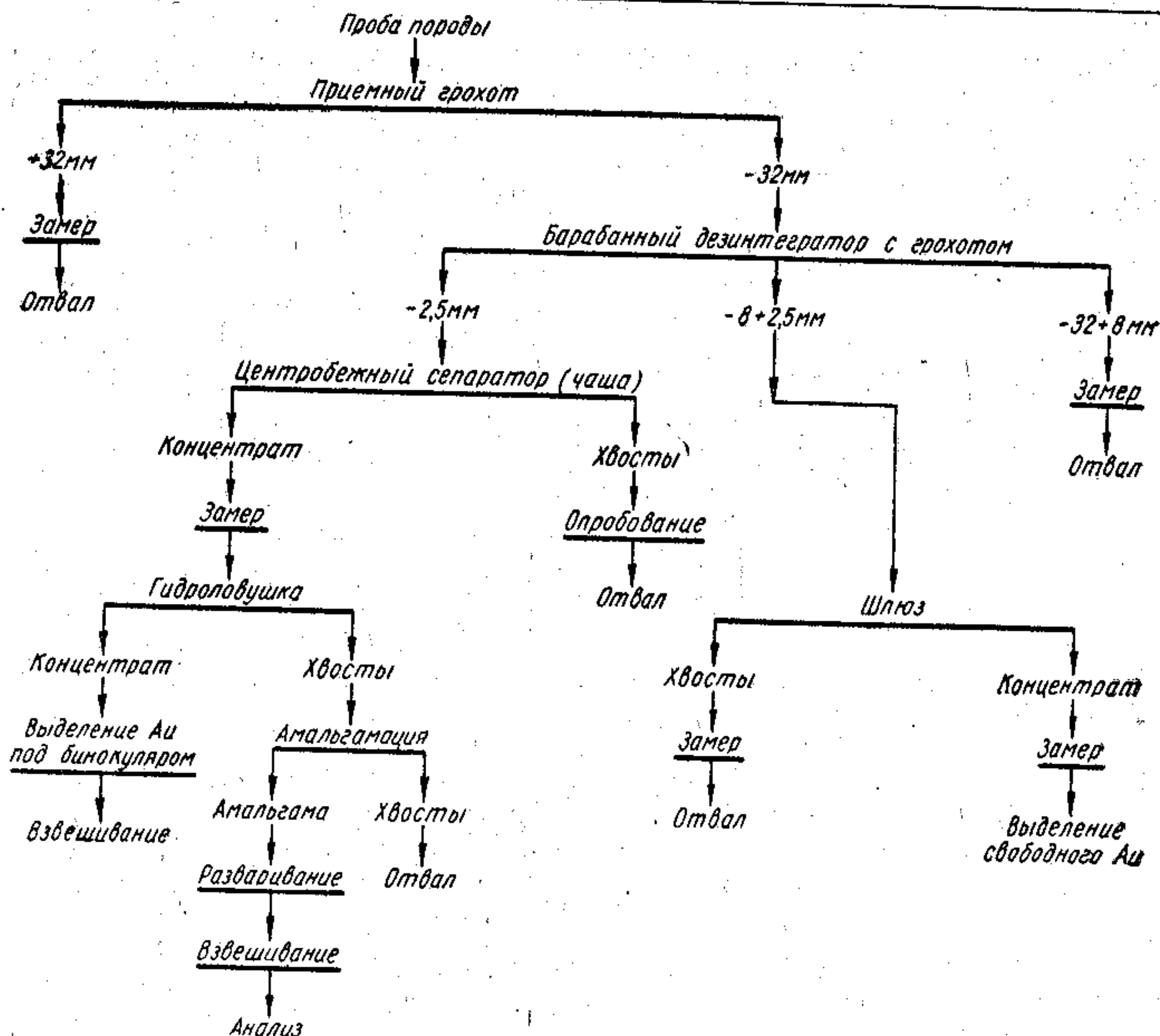


Рис. 72. Схема обработки проб золотосодержащих песков с применением центробежного сепаратора

2) определить оптимальную удельную нагрузку приборов, позволяющую получать наименьшие потери ценных компонентов в хвостах;

3) установить наивыгоднейший режим работы обогатительных устройств и приборов.

В практике работы россыпных золотодобывающих предприятий при различных методах обогащения песков применяют следующие виды опробования.

Наладочно-балансовое опробование. По результатам этого опробования регулируют работу действующего обогатительного оборудования, намечают режимы работы приборов и ведут учет потерь по всем переделам процесса.

Для указанной цели в процессе работы прибора (на протяжении 5 и более суток) отбирают сменные пробы эфелей, гали и шлихов, подвергающихся в дальнейшем доводке на специально выделенной для этого опробовательной установке.

Оперативное опробование осуществляется с целью контроля работы оборудования и

соблюдения заданного режима работы, для чего отбирают пробы гали и эфелей, которые чаще всего доводят на лотке.

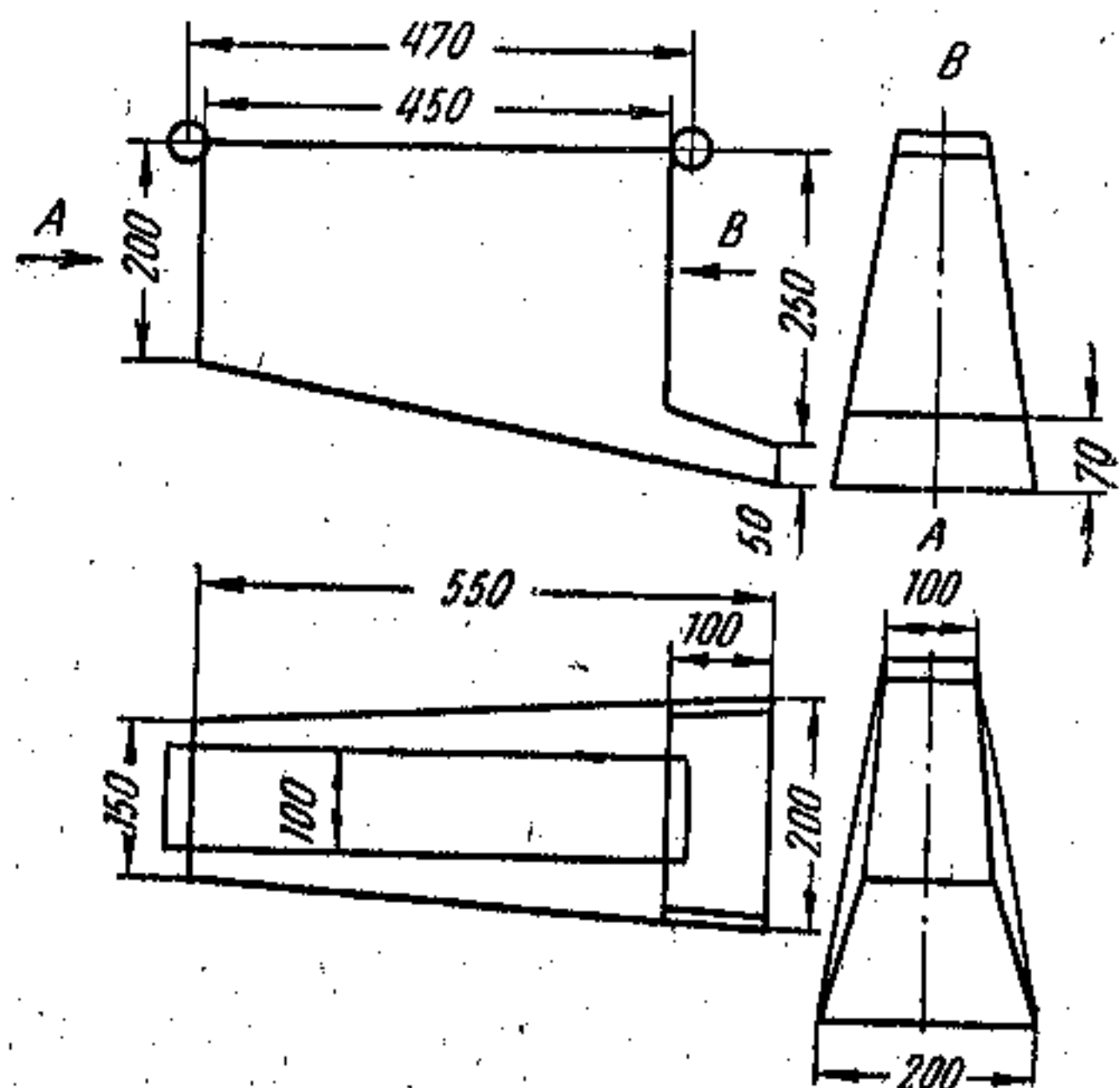


Рис. 73. Ручной пробоотбиратель для эфелей

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

При плохо дезинтегрированных эфелях и содержании в них тонкого золота хорошие результаты промывки проб достигаются на промывочном станке, предложенном инж. А. П. Петреня (Миассзолото) (рис. 75). Станок оборудован двумя последовательно

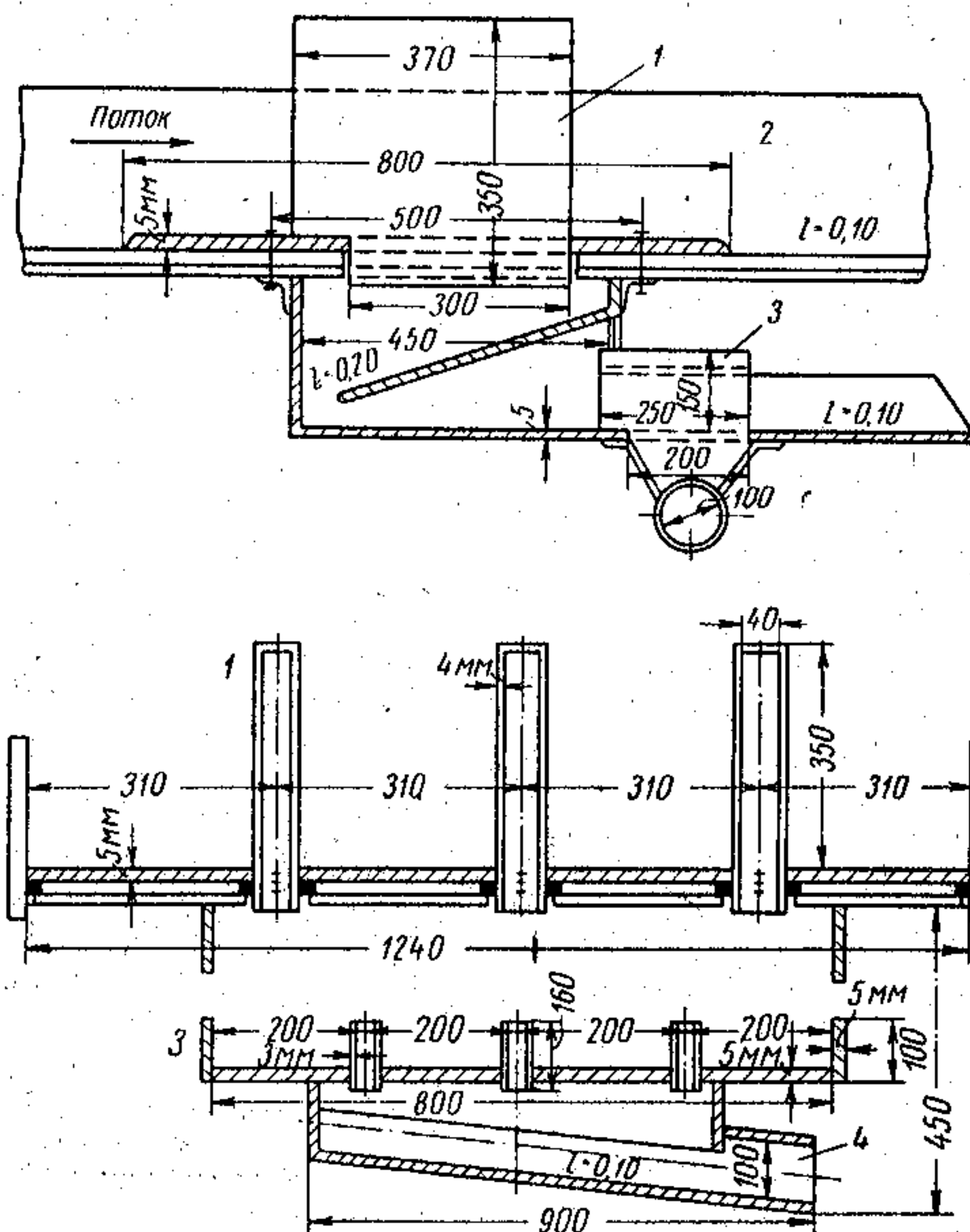


Рис. 74. Щелевой пробоотсекатель непрерывного действия:

1 — верхний отсекающий; 2 — хвостовая колода; 3 — нижний отсекающий; 4 — сборная труба

Для отбора проб от продуктов обогащения 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 применяется при текущем опробовании эфельных хвостов и осуществляется чаще всего ручными (рис. 73) или стационарными щелевыми пробоотсекателями (рис. 74).

расположенными грохотами, один из которых имеет отверстия 7—10 мм и второй 3 мм.

Шлюзовую плоскость станка обычно застилают резиновыми ковриками с ячейками мелкого наполнения или цельнотянутыми трафаретами. Допускаемая глубина потока пульпы не должна превышать при этом 10 мм. Обработываемый материал загружают на грохот, подрешетный продукт которого направляют на второй грохот. Надрешетный продукт последнего грохота после визуального просмотра отправляют в отвал, а класс — 3 мм поступает для промывки. Получаемые при промывке концентраты об-

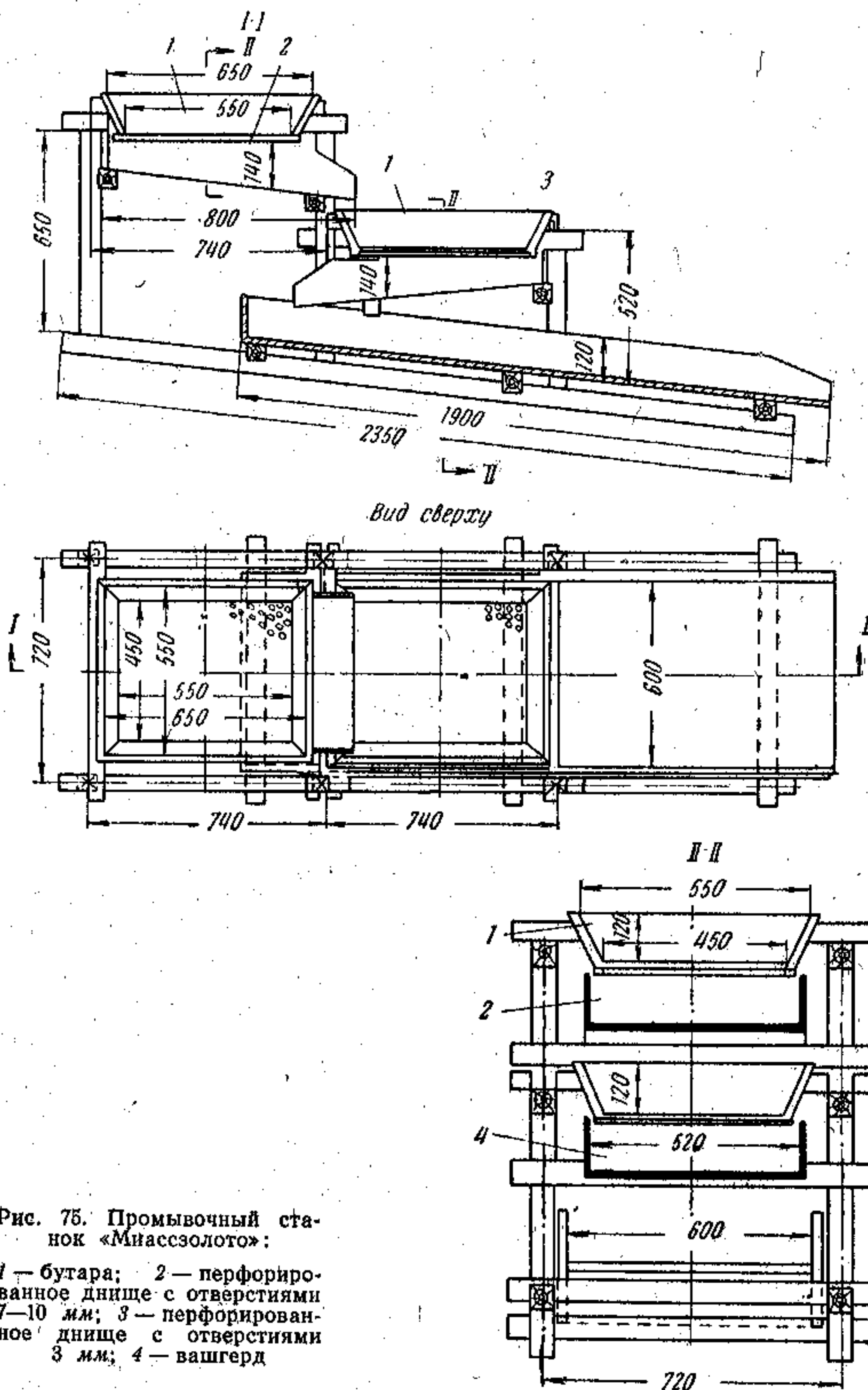


Рис. 76. Промывочный станок «Мнассзолото»:

1 — бутара; 2 — перфорированное днище с отверстиями 7—10 мм; 3 — перфорированное днище с отверстиями 3 мм; 4 — вашгерд

рабатывают в амальгамационных бочках, мельницах или амальгаторах. Для устранения пемзования ртути и интенсификации процесса иногда рекомендуется амальгацию проводить в кислой среде.

Для непрерывного опробования однородных и мелкозернистых пульп рекомендуется применять автоматические пробоотбиратели типа ПАР-1 (рис. 76) или АП-1 (рис. 77), представляющий собой видоизмененную конструкцию прибора ПАР-1. Масса отбираемой пробы составляет 0,012—0,0016% от производительности по потоку.

Автоматические пробоотбиратели типа ПАР-1 и АП-1 при скорости потока до 11 м/сек 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 пробоотбирающего ножа, мм:	
для пульпы	2—12
для мелких сыпучих материалов	50
Число отсечек проб в час	1—12
Скорость движения ножа, м/сек	0,45
Рабочий ход пробоотбирающего ножа, мм	650

Электродвигатель:	
мощность, кВт	0,27
число оборотов, об/мин	1400
Масса, кг	108
Габаритные размеры (без ножа и пуска-	
теля), мм:	
длина	1303
ширина	190
высота	618

Схема установки приборов этого типа на хвостовых шлюзах приводится на рис. 78.

Обработка проб

Принципиальные схемы обработки эфельных и галечных проб включают следующие операции [39]:

- 1) замер объема и определение объемной массы;
- 2) дезинтеграцию и грохочение;
- 3) концентрацию и амальгамацию.

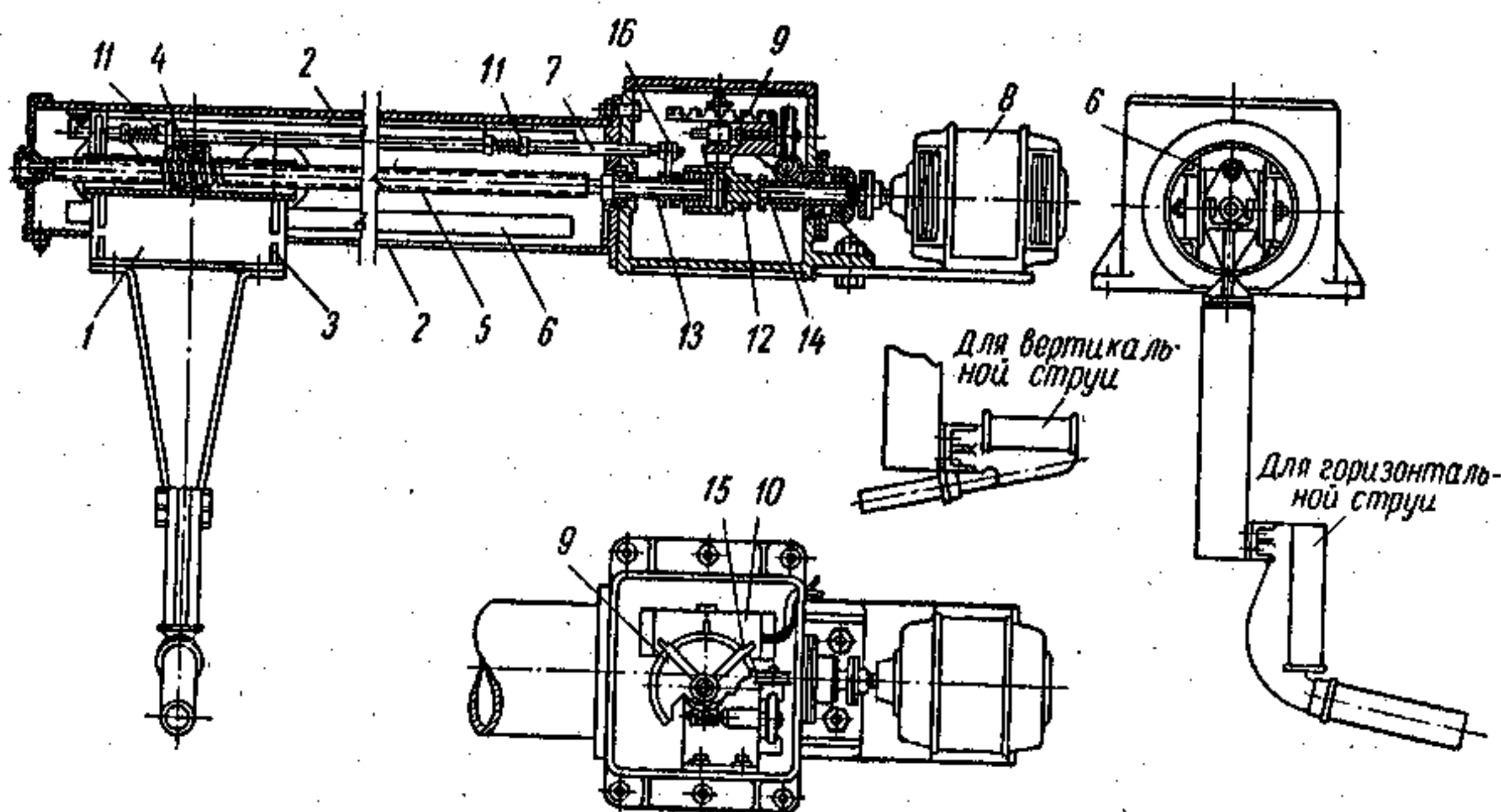


Рис. 76. Пробоотбиратель типа ПАР-1:

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

При непрерывном способе опробования эфельных хвостов отсекаемую часть потока направляют для доводки на пульсаторы или отсадочные машины, как это предусмотрено в проекте установки для непрерывного опробования эфелей, разработанной институтом «Цветметпроект» (рис. 79). В указанной установке непрерывно обрабатывают часть потока эфельных хвостов с целью установления содержания золота в них, и она рассчитана на производительность 1—4 м³ пульпы в час. Потребная площадь для монтажа установки составляет не менее 6 м².

Пульпа, отбираемая с помощью щелевого пробоотбирателя, поступает на непрерывно действующую отсадочную машину, концентрат которой перекачивается песковым насосом типа НП-1 на обезвоживающий конус или в гидроциклон, при этом достигается степень сокращения от 300 до 1500 при выходе концентрата 2,5—4 л/ч. Получаемые концентраты амальгамируют, а хвосты доводки опробуют с помощью автоматически действующего пробоотбирателя, одна из конструкций которого, работающая по принципу сегнерова колеса, приводится на рис. 80.

Минимальный объем пробы песков в зависимости от крупности материала рекомендуется принимать в следующем размере:

Крупность материала, мм	—1	+0,1	—3	+1	—16	+3	—40	+16
Необходимый объем проб, л	1		1,5		3		12	

Дезинтеграцию и грохочение проб обычно производят вручную с помощью специального набора сит.

В случаях, когда требуется зафиксировать ситовую характеристику материала и распределение золота и шлихов в продуктах ситового анализа, обычно пользуются следующим набором сит, мм: 100; 50; 22; 16; 12; 9; 6; 3; 1; 0,5; 0,25; 0,15; 0,07.

Для концентрации и выделения золота из материала проб крупностью 3 мм рекомендуется использовать отсадочные машины и концентрационные столы. При этом класс —16 +3 мм после замера объема и визуального просмотра на содержание золота направляют в отвал. Золото, содержащееся в концентрате, полученном при обогащении класса —3 мм, рекомендуется выделять с применением внутренней амальгамации.

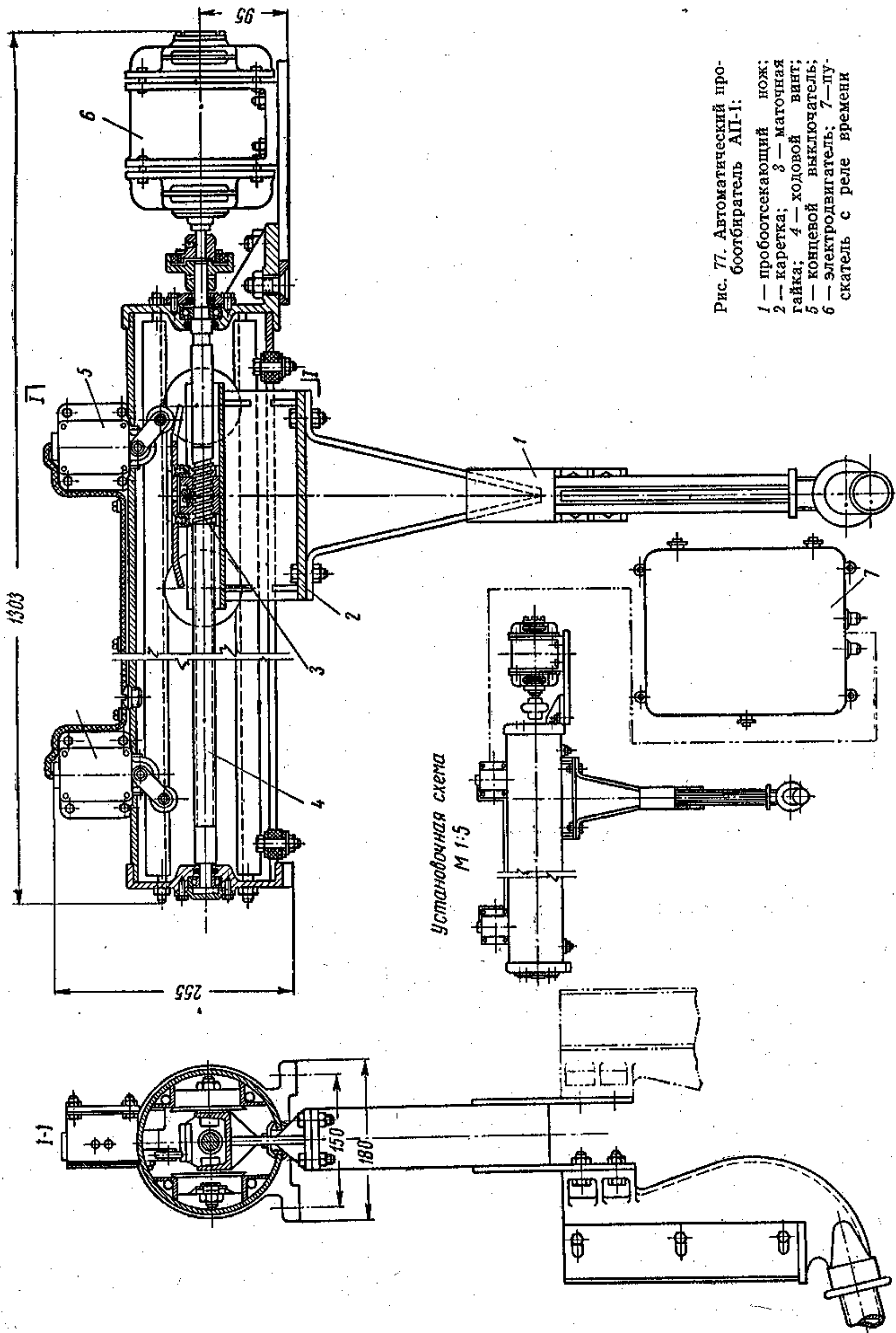


Рис. 77. Автоматический пробоотбиратель АП-1:

1 — пробоотсекающий нож;
2 — каретка; 3 — маточная
гайка; 4 — ходовой винт;
5 — концевой выключатель;
6 — электродвигатель; 7 — пу-
скатель с реле времени

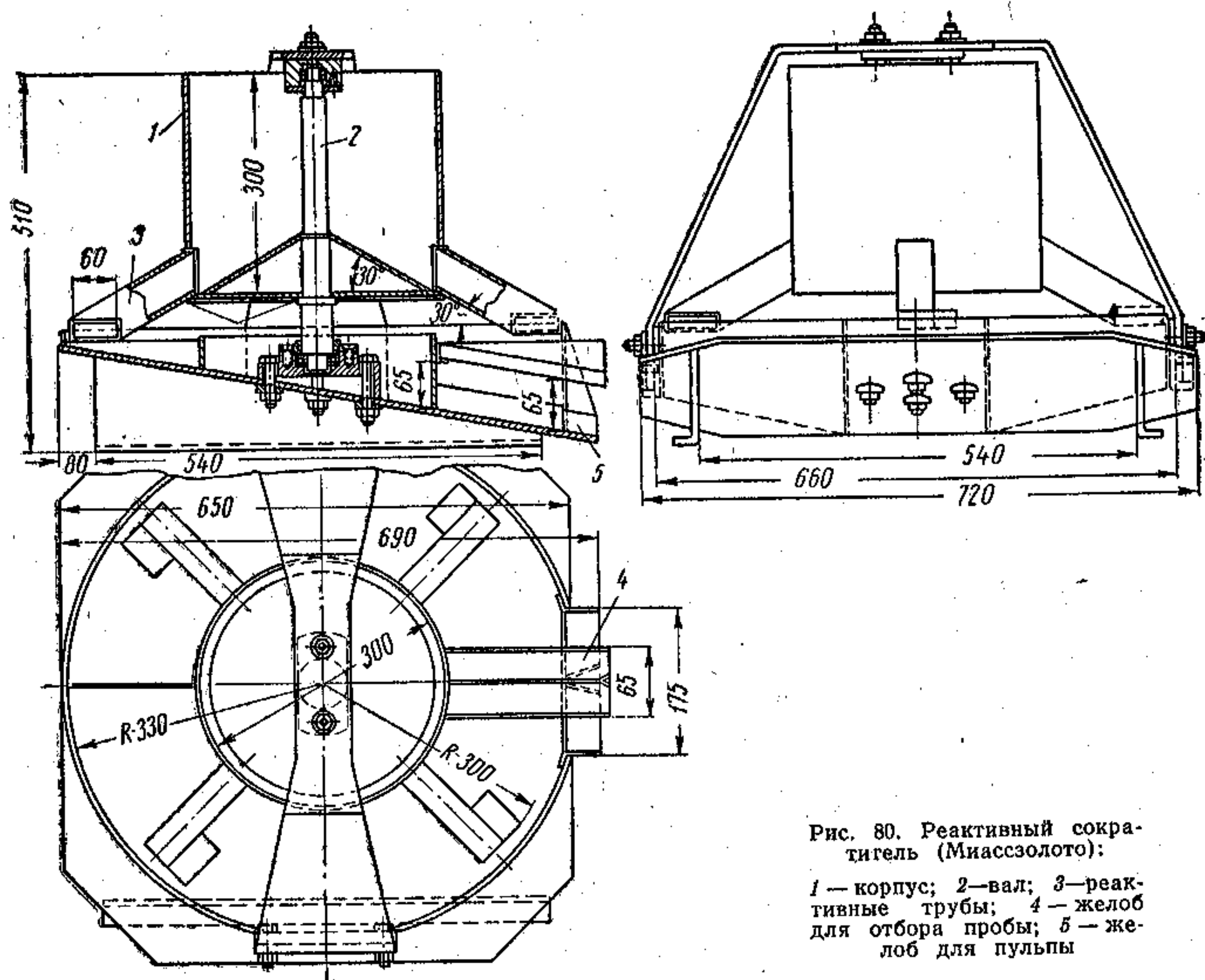


Рис. 80. Реактивный сократитель (Миассзолото):

1 — корпус; 2 — вал; 3 — реактивные трубы; 4 — желоб для отбора пробы; 5 — желоб для пульпы

Таблица 25

Минимальные объемы проб эфельных хвостов

Распределение золота по классам, %, при крупности класса, мм					Число отсечек за смену	Объем пробы, л	
-2,6 ± 1,3	-1,3 ± 0,6	-0,6 ± 0,3	-0,3 ± 0,15	-0,15 ± 0		хвосты дражных шлюзов, промывочных приборов и гидравлических установок, работающих с предварительной классификацией	хвосты гидравлических установок, работающих без предварительной классификации
—	5	30	40	25	100	400	1600
—	—	25	25	50	50	200	800
—	—	20	20	60	25	100	400
—	—	—	40	60	25	100	400

Результаты опробования по итогам работы обогатительных приборов подсчитывают с учетом выхода продуктов обогащения и содержания золота в каждом продукте в граммах на кубический метр.

Минимальные объемы проб эфельных хвостов обогатительных приборов в зависимости от гранулометрического состава их, частоты отсечек и крупности золота, содержащегося в пробе, определяют по табл. 25 (по данным ЦНИГРИ)*.

§ 44. Отбор пробы от гали

На драгах и современных промывочных приборах галю обычно выгружают транспортером (стакером) [38, 45]. Отбор проб от гали обычно осуществляют с помощью ковшового пробоотбирателя, который, двигаясь вместе с лентой, проходит под люком и наполняется галей. Пробу гали составляют из ряда частных проб, отбираемых с интервалами 2—4 ч, с расчетом получения суточной пробы объемом не менее 0,5 м³. Для россыпи, содержащей крупные самородки золота, во время генерального и текущего опробования организуется периодический или постоянный контроль за наличием самородков в галечных продуктах. На драгах и

* Мелик-Степанов Ю. Г. Определение необходимого объема проб продуктов обогащения при разработке золотоплатиновых россыпей. Главзолото, 1957.

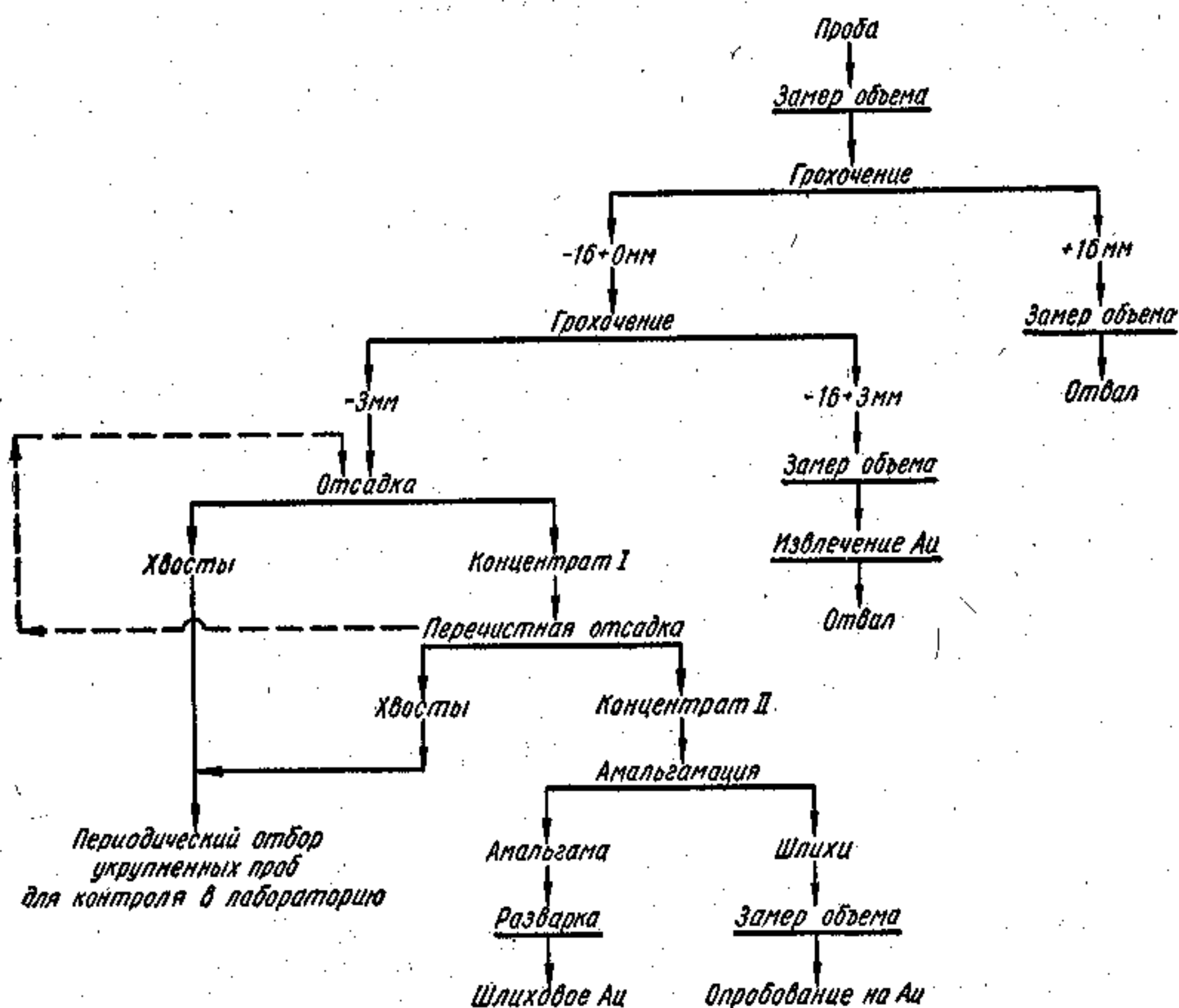


Рис. 81. Принципиальная схема обработки галечных и эфельных хвостовых проб на промывочных приборах

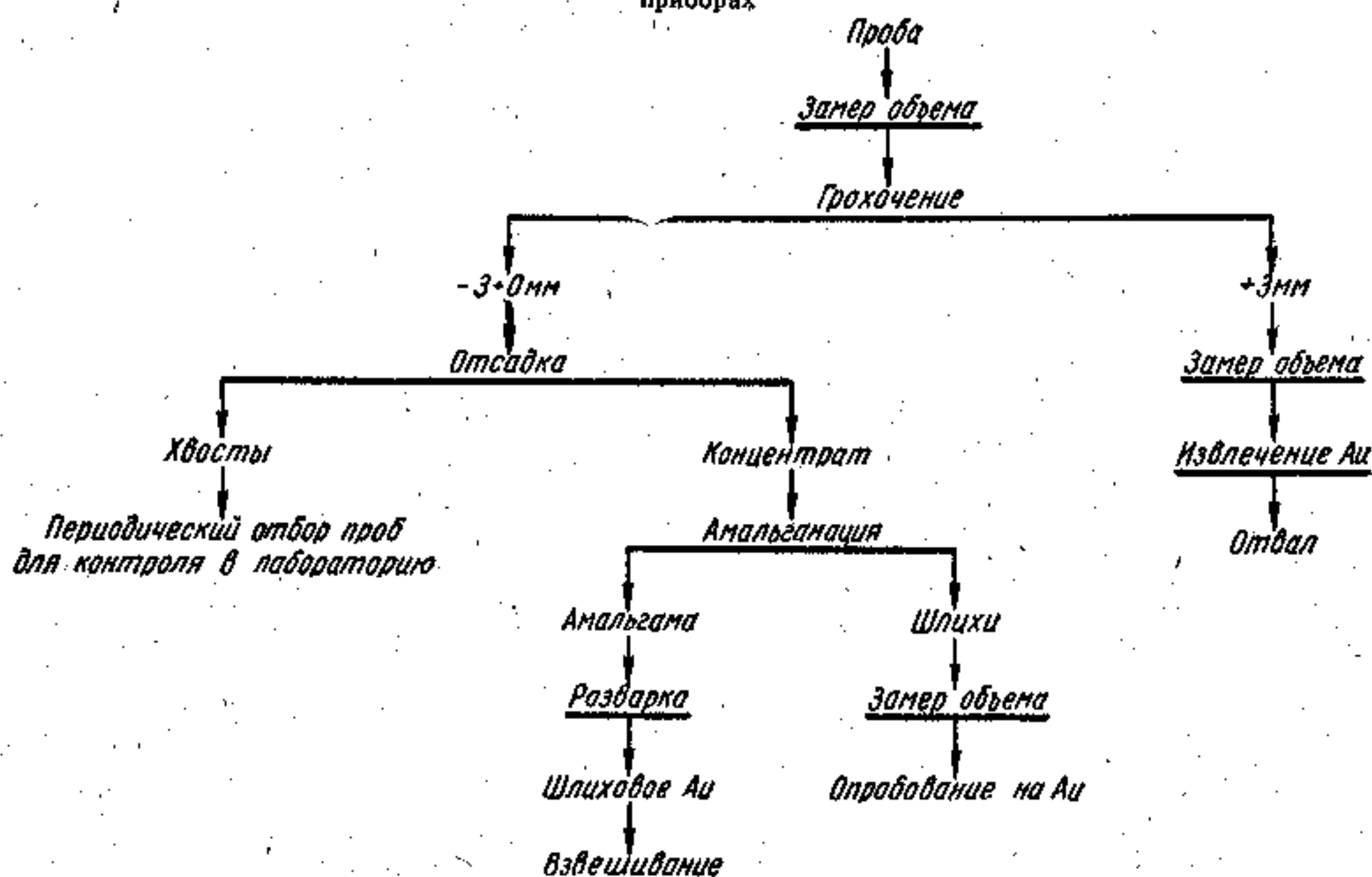


Рис. 82. Схема обработки хвостовых проб от доводочных операций

промывочных приборах для этой цели иногда устанавливают специальный электронный самородкоуловитель.

§ 45. Схемы отбора проб при обогащении россыпей [39]

Пробы хвостов доводочной аппаратуры (шлюза, доводочного станка, отсадочной машины и т. д.) отбирают способом полного

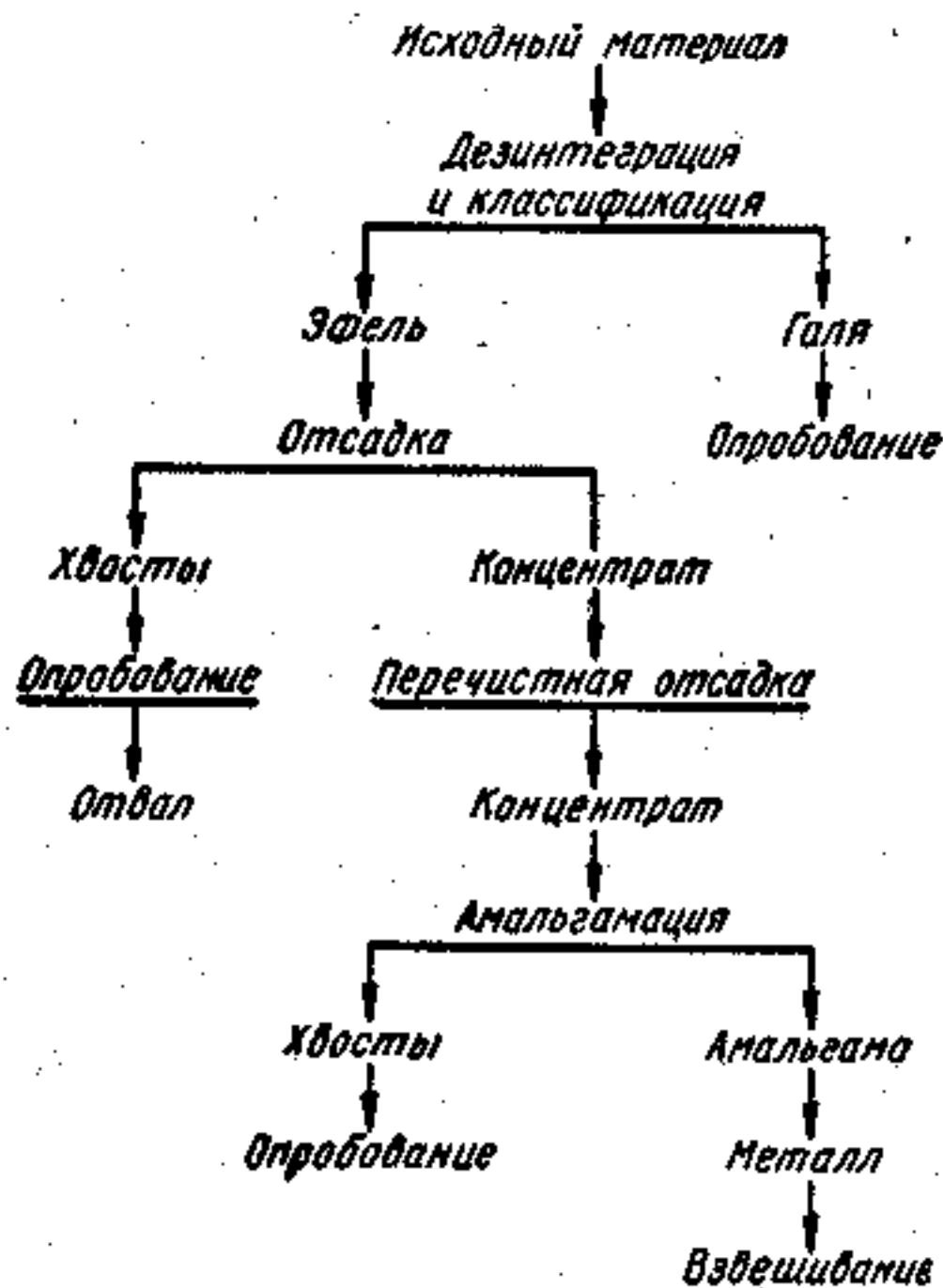


Рис. 83. Схема отбора проб на драгах, оборудованных отсадочными машинами

пересечения струи. Хвосты вальгердов чаще всего собирают в пробу полностью. Объем пробы хвостов доводочной аппаратуры должен быть не менее 50 л для доводочных шлюзов и 35—50 л для доводочной отсадочной машины.

Типовые схемы отбора и обработки проб на драгах, гидравлических установках и промывочных приборах приведены на рис. 81—86. Институтом «Унипромедь» в проекте 600-л драги глубокого черпания предусматривается автоматизация и механизация процесса отбора проб в различных стадиях переработки песков.

На рис. 87 показана схема доводки головной пробы, отбираемой специальным пневматическим устройством, смонтированным в нижнем конце завалочного люка драги.

На рис. 88 приведена схема цепи аппаратов по отбору и обработке проб хвостов отсадки, а на рис. 89 — схема отбора пробы слива классификатора. Отобранные пробы

амальгамируют (в кислой или щелочной среде) и доводят до шлихового золота по обычной схеме.

§ 46. Специальные случаи опробования некоторых продуктов, получаемых при обогащении золотосодержащих россыпей

Опробование черного золота от амальгамации

Черное золото, получаемое на золото-извлекательных заводах, драгах, гидравлических установках и промывочных приборах, применяющих ртуть для извлечения металла, отличается весьма 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 (частей 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 стержнем¹.

Металл отливают в предварительно подогретые чугунные изложницы, смазанные изнутри стеарином, окисью железа или графитом. По охлаждении изложницы опрокидывают и от слитков отбивают шлак (в некоторых случаях и штейн). Слиток очищают щетками или обрабатывают в растворе серной кислоты. Охлажденный слиток опробуют высверливанием отверстий: в 4—6 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 анализа².

При значительном содержании в черном золоте тяжелых металлов его подвергают растворению 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 материала отбирают навески для пробирного анализа (6—8 шт. по 250—500 мг каждая) и анализируют по схеме пробирного анализа золотых сплавов. Пробность золота подсчитывают при

¹ Верховцев М. П. Разработка технологии опробования шлихового золота. Отчет Северо-Кавказского горнометаллургического института, 1948.

² В пробирной практике при установившейся пробности извлекаемого золота состав черного золота, получаемого после отпарки амальгамы, часто принимают по средним пробам, получаемым за длительный промежуток времени от аффинажного завода.

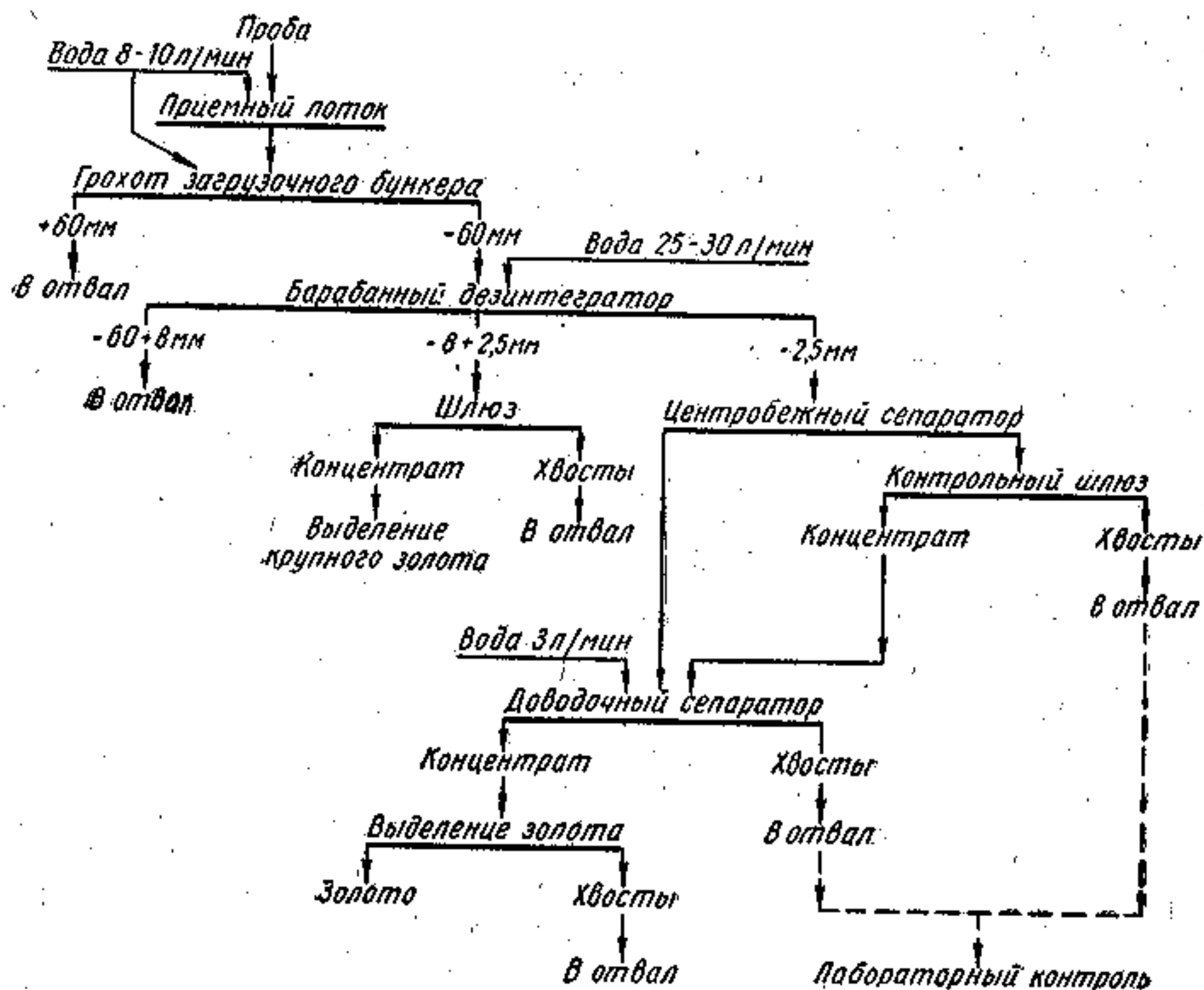


Рис. 84. Схема обработки проб на драгах на установке типа ПОУ-4м. Объемы продуктов замеряются при определении их гранулометрического состава

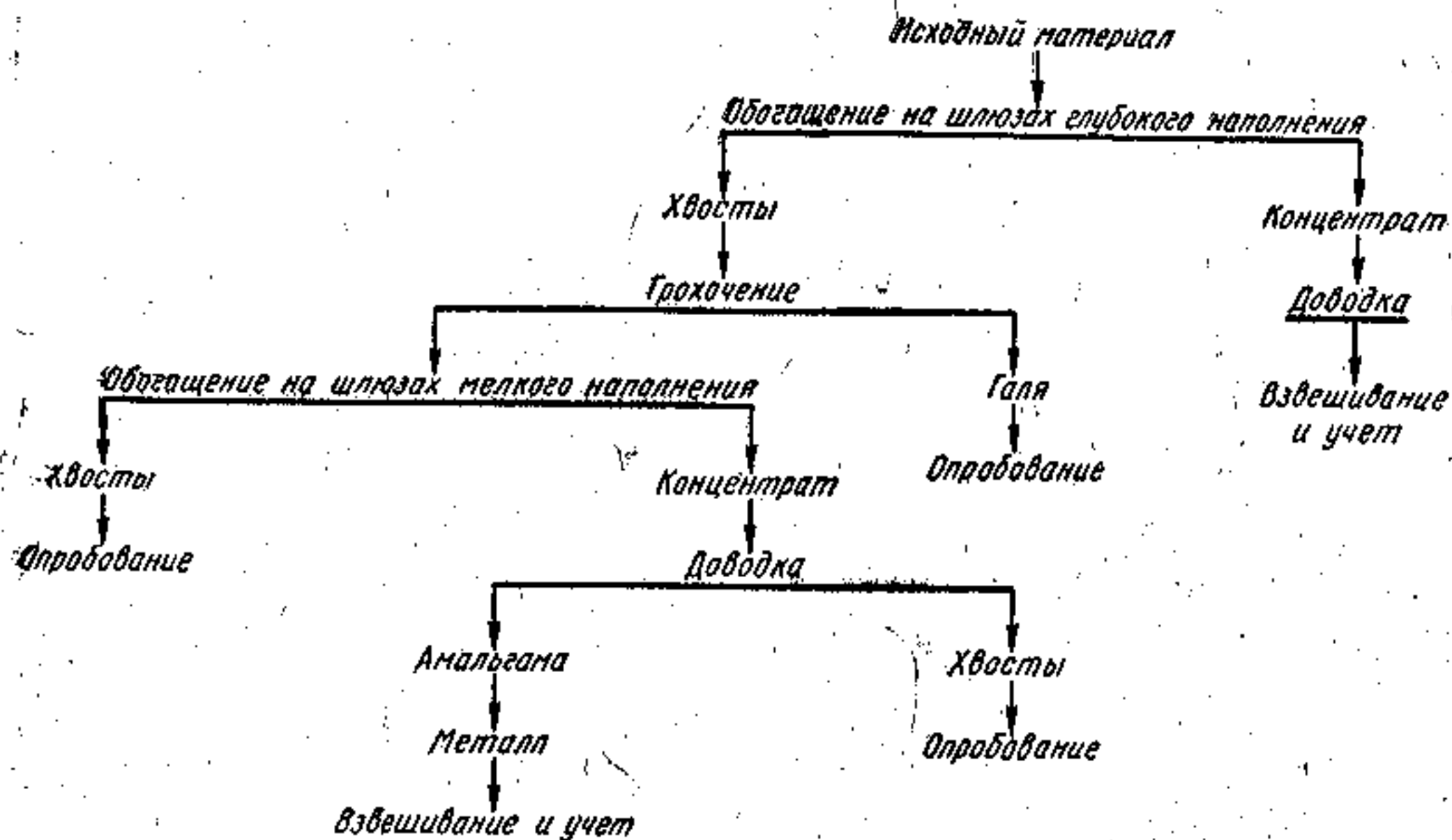


Рис. 85. Схема отбора проб на гидравлических установках

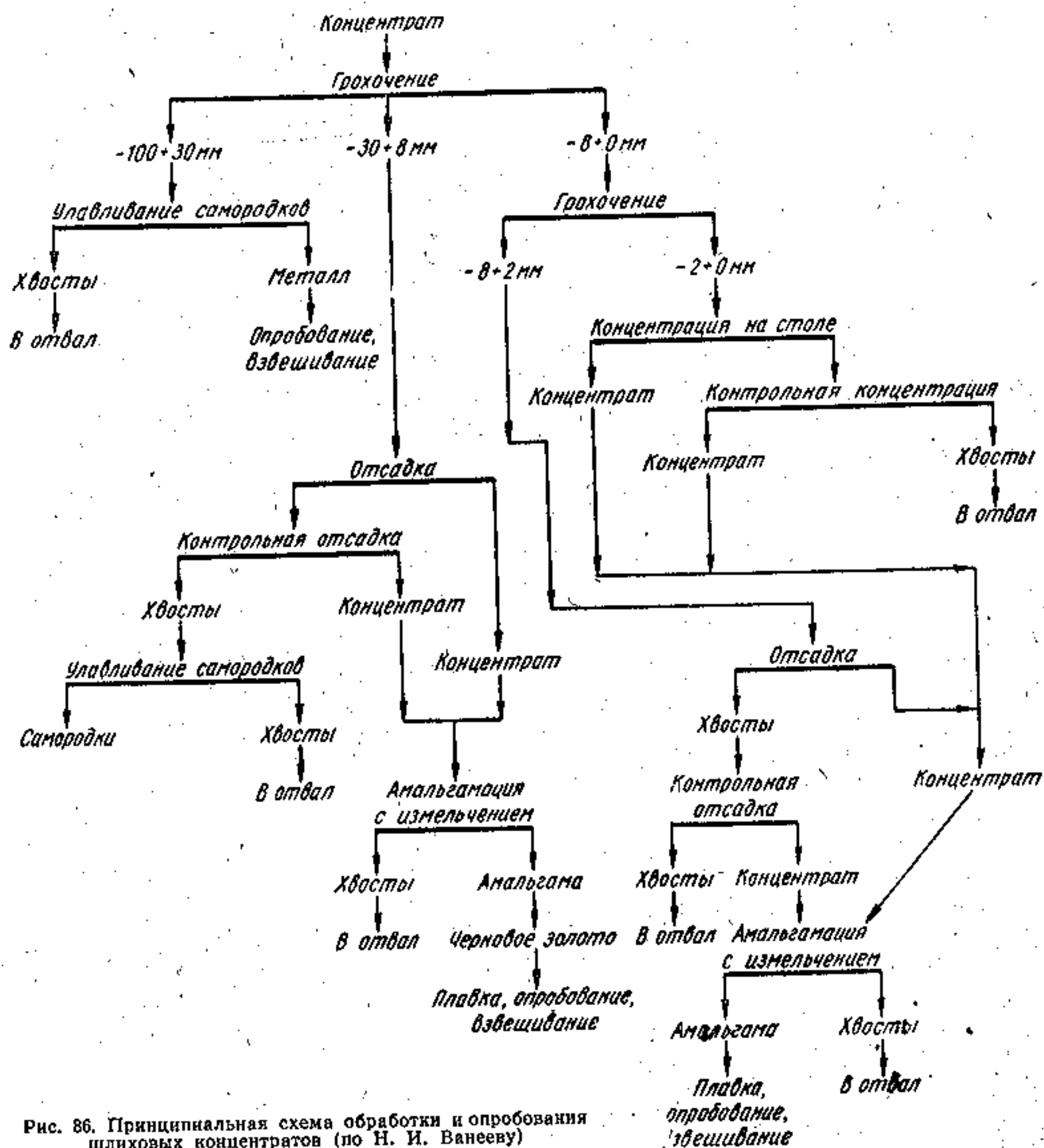


Рис. 86. Принципиальная схема обработки и опробования шлиховых концентратов (по Н. И. Ванееву)

этом с учетом первоначальной массы материала, поступающего на обработку HNO_3 .

Мокрый способ анализа россыпного золота

Л. И. Цобарь [46] рекомендует следующую методику определения пробности шлихового 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 до возможно минимального объема, затем нейтрализуют насыщенным раствором би-

карбоната натрия (или аммония), приливаемого из бюретки.

Так как самородное золото часто содержит медь¹ конец нейтрализации узнают по образованию аморфного осадка и резкому изменению светло-желтого раствора (небольшой избыток бикарбоната не влияет на точность результатов).

После этого приливают 8–10 капель 4-н. H_2SO_4 , что приводит к полному растворению осадка основного карбоната меди и осветлению раствора, принимающего зелено-

¹ При отсутствии меди к раствору добавляют 2–3 мл 0,1-н. раствора CuCl_2 .

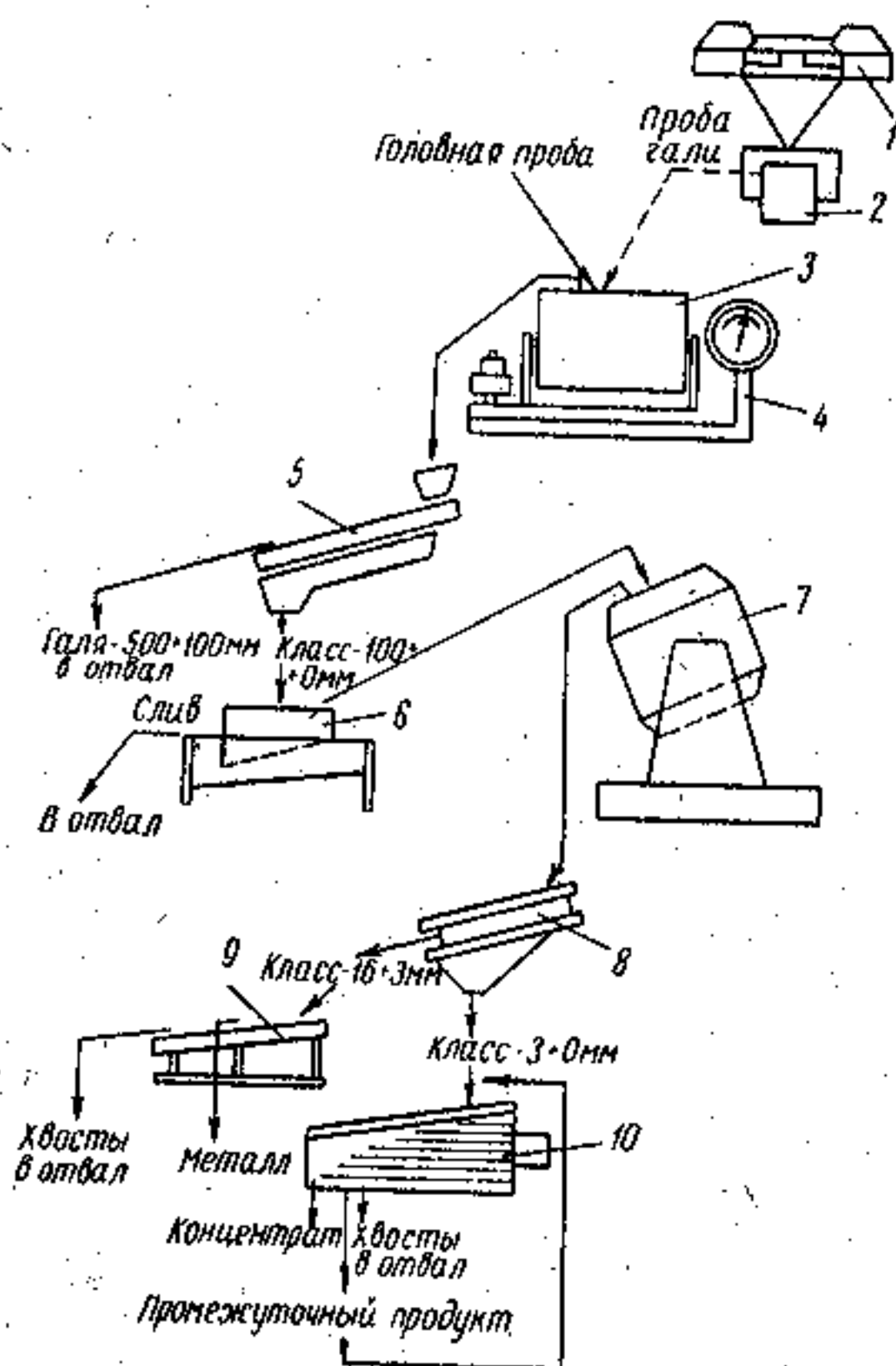
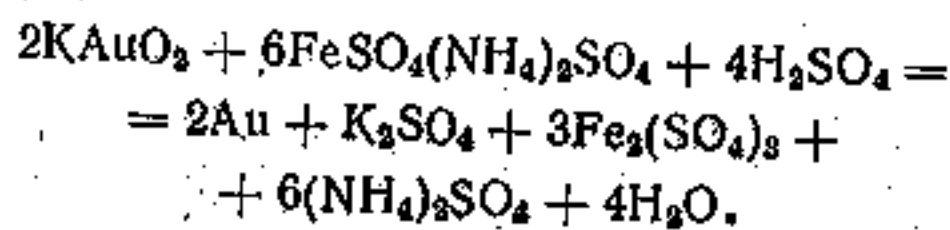


Рис. 87. Схема отбора головной пробы:

1 — завалочный люк; 2 — пневматическое устройство; 3 — опрокидывающийся бункер; 4 — платформенные весы; 5 — колосниковый грохот; 6 — скиповый подъемник; 7 — дезинтегратор; 8 — вибрационный грохот; 9 — саморегулирующийся шлюз; 10 — концентрационный стол

вато-желтый оттенок. Раствор после подкисления доводят до кипения и охлаждают. Затем из бюретки приливают 25 мл титрованного 0,1-н. раствора соли Мора ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в разбавленной серной кислоте и в течение полминуты взбалтывают раствор. При этом раствор быстро осветляется и на дне колбы собирается выделившийся осадок золота, раствор же приобретает бледно-голубоватый оттенок (Cu^{2+}). Реакция идет по следующему уравнению:



Коагуляция золота ускоряется в присутствии AgCl . Из прилитых к исследуемому раствору 25 мл соли Мора большая часть

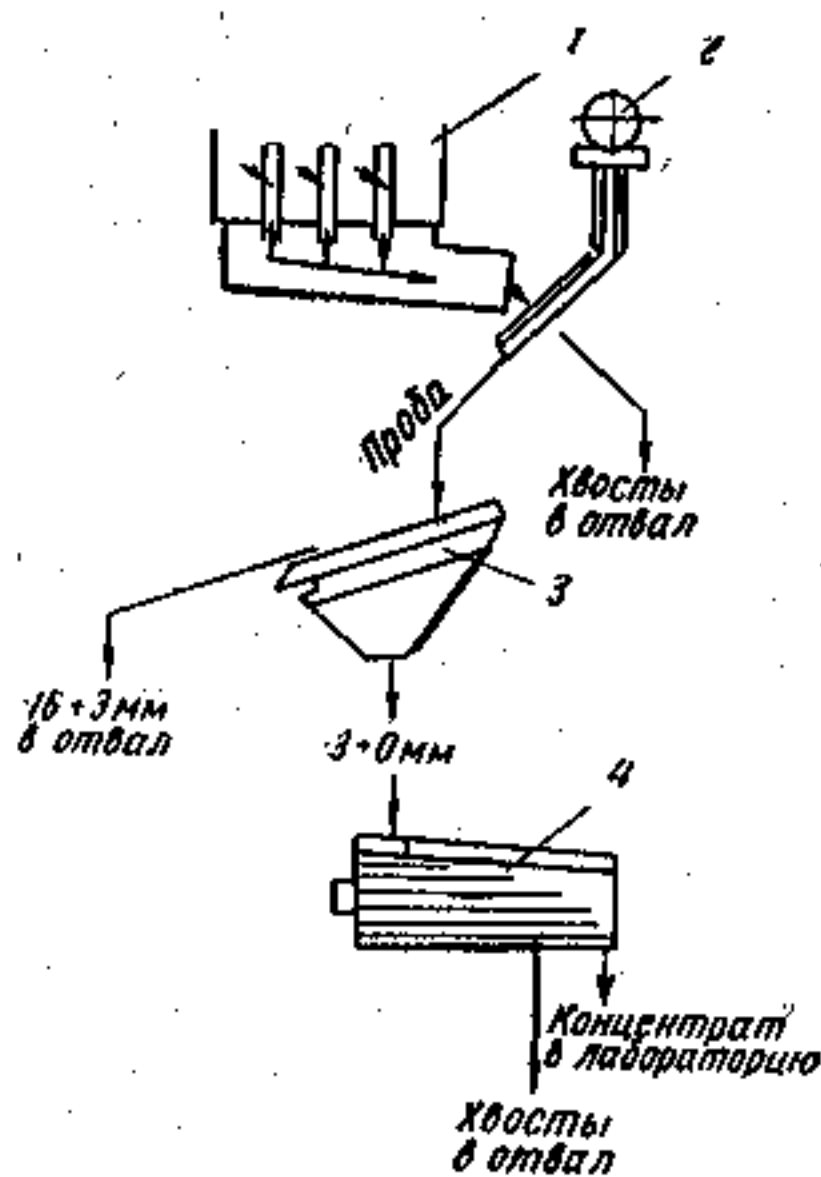


Рис. 88. Схема отбора хвостов отсадки:

1 — пробоотбиратель щелевой; 2 — пробоотбиратель автоматический; 3 — грохот самоцентрирующий; 4 — стол концентрационный

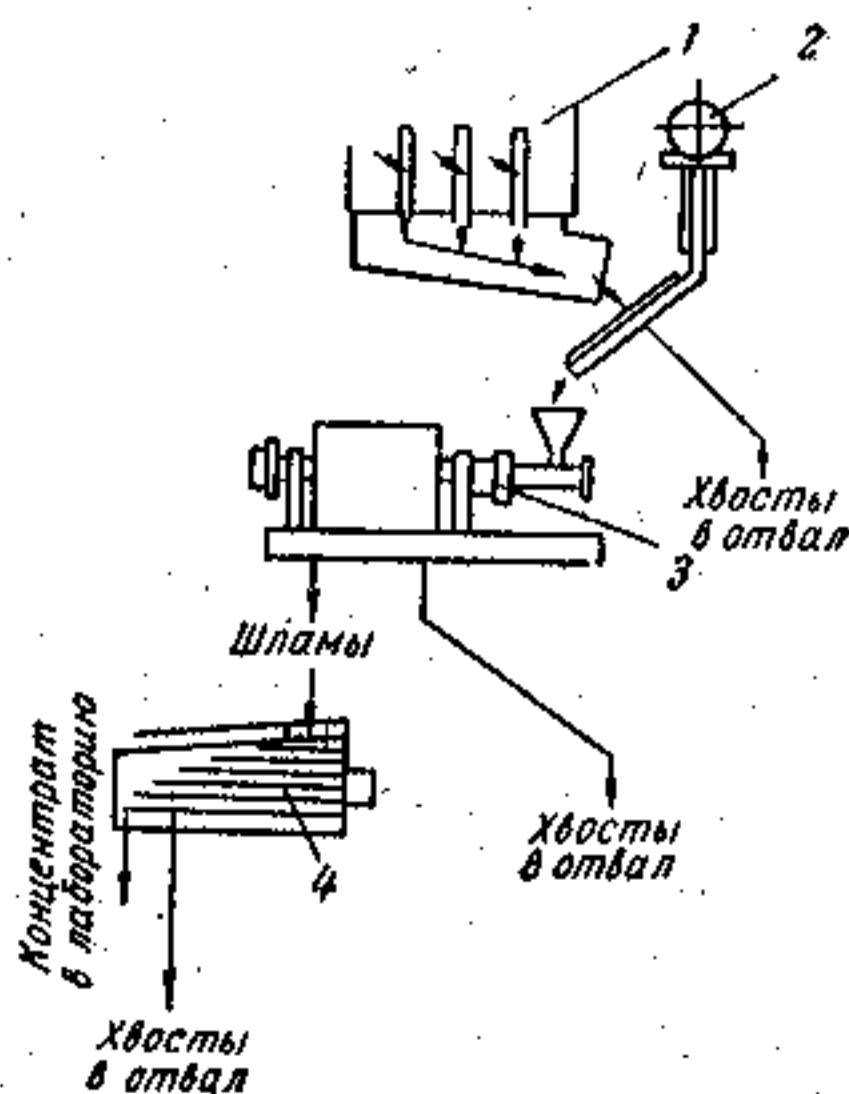


Рис. 89. Схема отбора пробы слива классификатора:

1 — пробоотбиратель щелевой; 2 — пробоотбиратель автоматический; 3 — центрифуга НОГШ-230; 4 — стол концентрационный (450x1000 мм)

двухвалентного железа идет на восстановление трехвалентного золота и переходит в трехвалентное состояние, избыточная часть сохраняется в виде двухвалентного железа. Оставшееся двухвалентное железо титруют раствором KMnO_4 . Для производства титрования в колбу приливают 2—5 мл реактива Циммерман — Рейнгардта и титруют 0,025-н. раствором KMnO_4 (титр последнего устанавливают по щавелевой кислоте). Конец реакции определяют по переходу окраски раствора из бледно-голубоватой в водянисто-бесцветную. Последняя контрольная капля KMnO_4 окрашивает раствор в медно-розовый цвет¹. Расхождения в установлении пробы золота предложенным методом и пробирным анализом составляют, по данным автора, не более 0,1%.

¹ Титрование пробы происходит по следующей реакции: $10[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

§ 47. Особенности состава и опробования шлиховых концентратов

Продуктом первичного обогащения россыпных материалов обычно являются так называемые серые шлихи, представляющие собой смесь зерен полезного ископаемого (золото, платина и др.) и минералов с высокой плотностью (в основном более 4 г/см^3). В серых шлихах чаще всего встречаются магнетит, ильменит, гематит, пирит, гранат, турмалин, рутил, циркон, вольфрамит, касситерит и некоторые другие минералы.

Выход шлиховых минералов зависит от минералогического состава россыпи и обычно колеблется от 0,1 до 5 кг на 1 м^3 породы.

Первичные серые шлихи доводят для удаления легких минералов и получения богатых золотосодержащих шлихов. Одна из наиболее распространенных схем такой доводки приведена на рис. 90.

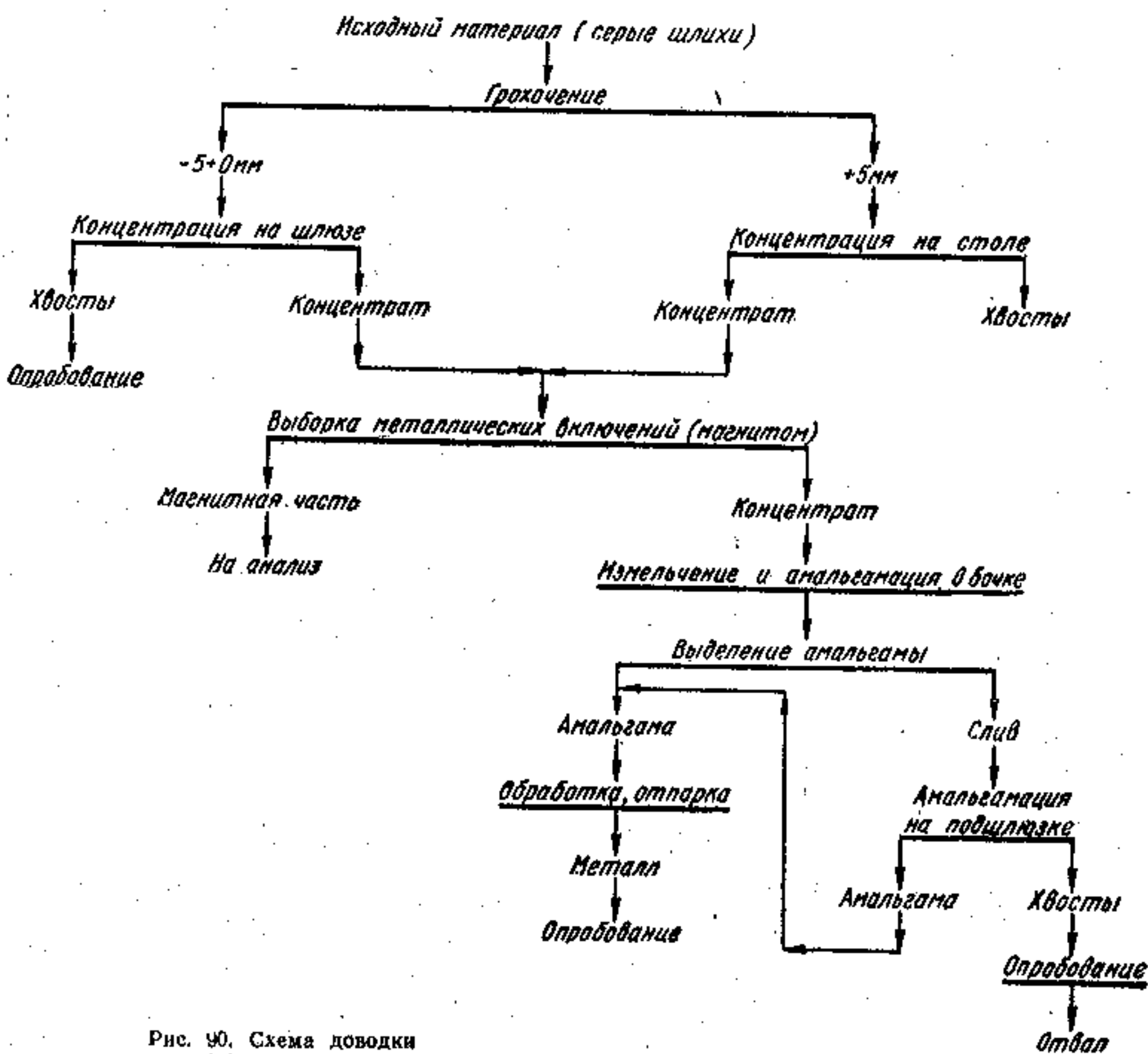


Рис. 90. Схема доводки серых шлихов

Иногда для выделения черных шлихов в схему доводки первичных концентратов вводят стадию обогащения с применением отсадочных машин и пирометаллургической обработкой получаемых отдельных продуктов (рис. 91).

Для определения содержания золота в хвостах доводочных приборов (бутары, вашгерды, концентрационные столы и т. п.) рекомендуется пользоваться схемой, показанной на рис. 92.

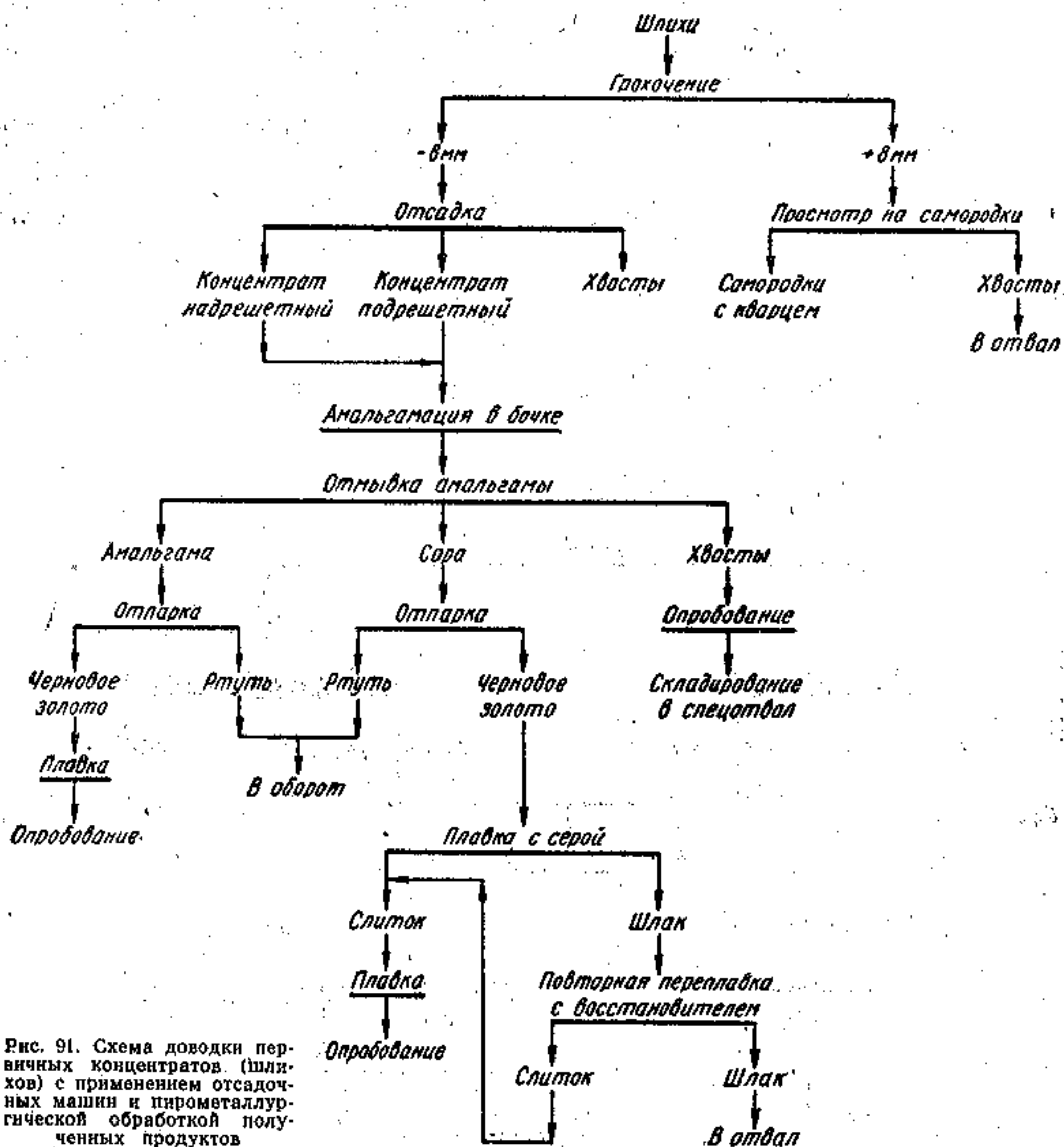
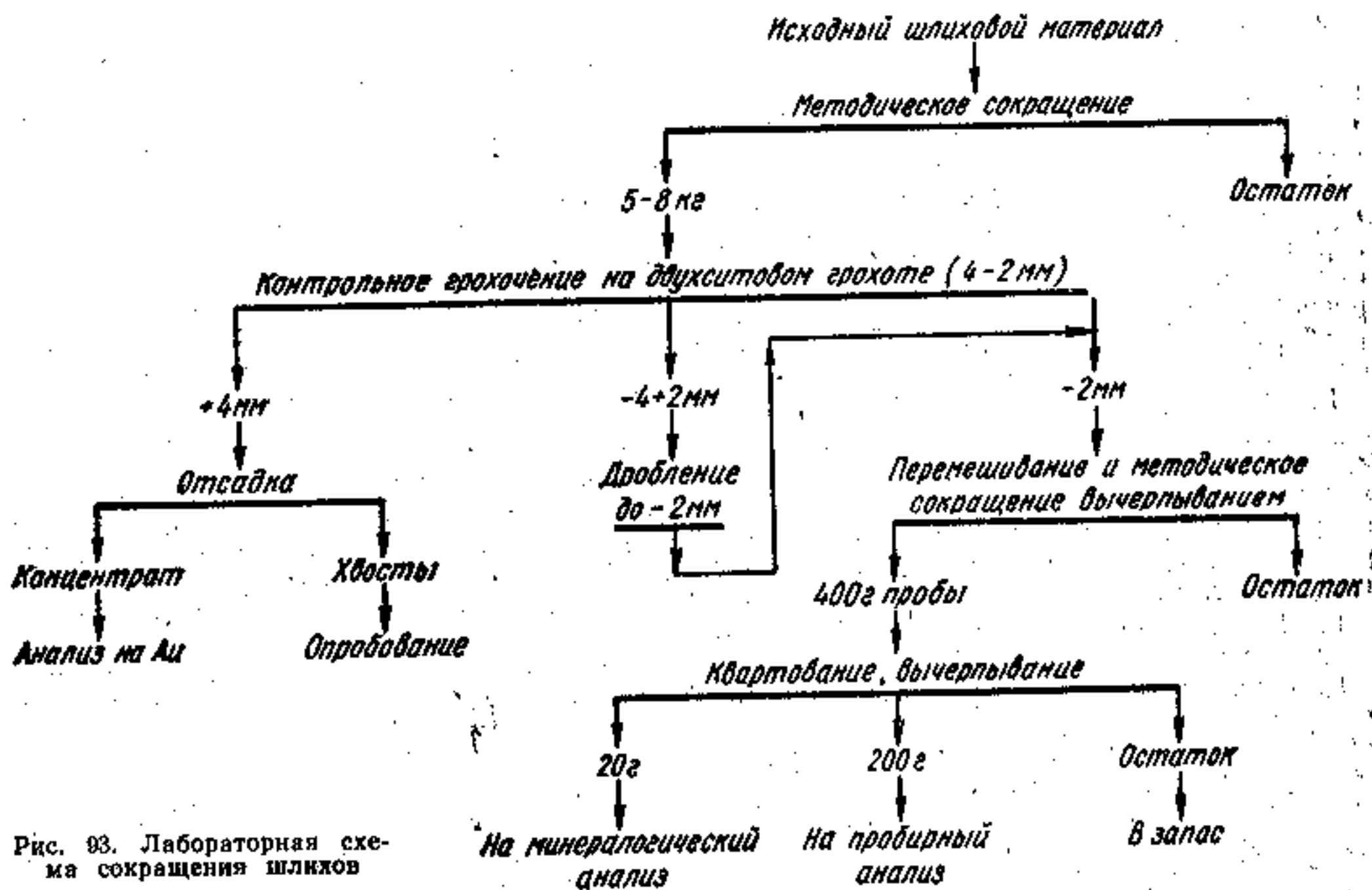
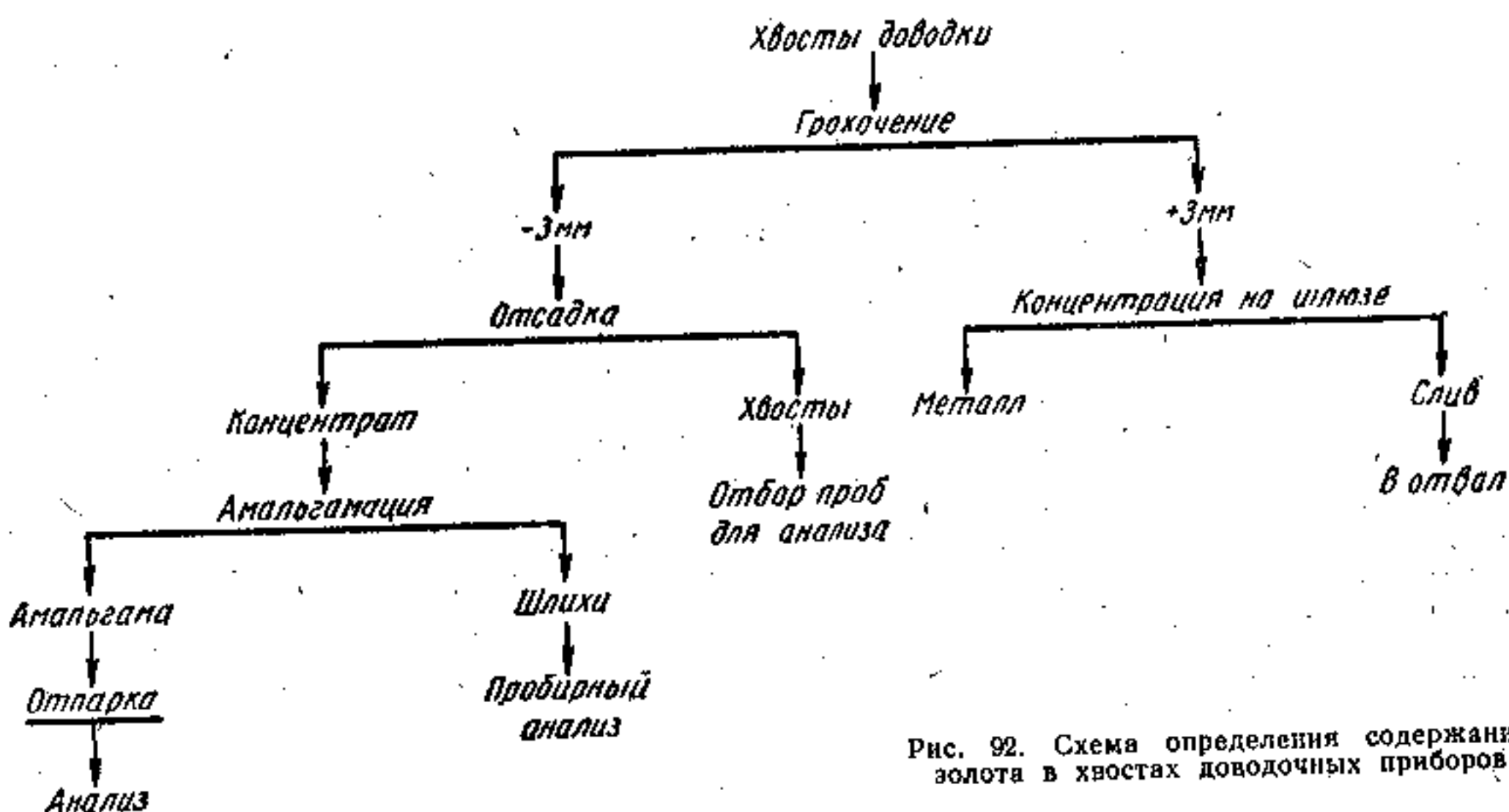


Рис. 91. Схема доводки первичных концентратов (шлихов) с применением отсадочных машин и пирометаллургической обработкой полученных продуктов

Черные шлихи, получаемые в результате доводочных операций, содержат благородные металлы в свободном виде и в виде сростков с другими минералами. Для извлечения благородных металлов шлихи чаще всего амальгамируют с предварительным доизмельчением и последующей классификацией.

Шлихи, поступающие в лабораторию для анализа на золото и серебро (30—100 кг на партию), подвергают тщательному перемешиванию и сокращению методом сбрасывания на конус и квартованием (рис. 93).

Иркутский институт редких металлов «Иргиредмет» рекомендует для определения содержания золота в шлиховых концентратах применять следующую шихту, г:



	Черные шлики	Серые шлики
Навеска концентрата . . .	30—50	30—50
Бура	25—30	18—22
Сода	65—70	60—65
Глет	75—90	60—65
Стекло	12—15	6—8
Селитра	3—4	—
Уголь	—	2—3

При содержании в шликах свободного золота анализ последних следует производить с предварительной амальгамацией исходного материала.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ПРОБ [47]

§ 48. Общие условия документации проб

Опробование руд и продуктов их переработки на благородные, цветные и редкие металлы имеет важное значение для организации нормальной работы горнорудных и металлургических предприятий. Всякая проба, взятая для контроля производственного процесса, представляет собой технический документ определенной важности и должна быть соответствующим образом оформлена.

Для установления необходимого порядка при составлении технической документации проб рекомендуется следующая примерная шкала их классификации.

А. Рудничные пробы. Сюда относятся: 1) геологоразведочные; 2) горноподготовительных и горнокапитальных выработок; 3) очистных полей; 4) охранных целиков и 5) буровых скважин.

Б. Пробы добытых руд и продуктов их рудоразборки. В их перечень входят пробы: 1) добытой рудной массы или продуктивных песков; 2) фабричной руды; 3) хвостов (отходов) рудоразборки; 4) руды (песков) в штабелях или отвалах; 5) флюсовых руд.

В. Фабричные и заводские пробы. В том числе: 1) головные; 2) внутрифабричного (внутризаводского) контроля; 3) отвальных хвостов или шлаков; 4) промышленной продукции (концентраты, шламы, слитки, черновые металлы, штейны и т. д.).

Г. Исследовательские и технологические пробы.

Каждая отобранная рудничная проба должна быть снабжена необходимыми геологическими материалами (зарисовки, планы опробования и т. п.) в строгом соответствии с действующей на предприятии инструкцией по геологической документации и опробованию руд или песков.

Пробы добытых руд, фабричные и заводские пробы также должны сопровождаться паспортом или этикеткой, содержащими основные данные о пробе. В том случае, когда пробу помещают в несколько мешочков, последние должны быть связаны вместе и в каждый из них полагается вложить паспорт или этикетку.

При отправлении проб в пробирно-аналитическую или фабрично-заводскую лабораторию их также снабжают деревянными бирками, прикрепляемыми к мешочку, на

которых отмечают номер пробы (по данным заказчика) и количество мешочков, представляющих пробу.

Пробы, отправляемые на анализ, вносят в сопроводительную ведомость, составляемую в двух экземплярах по установленной форме, из которых один передают в лабораторию, а другой с подписью ответственного приемщика лаборатории возвращают заказчику.

Сопроводительные ведомости обычно хранятся в лаборатории в течение года, по истечении указанного срока их уничтожают. Остатки (дубликаты) проб, принятых лабораторией для производства анализа, подлежат хранению.

Общие правила о порядке и сроках хранения дубликатов проб устанавливаются главным инженером рудника, прииска, предприятия и должны предусматривать:

1) строгую документацию дубликатов проб;

2) хранение дубликатов проб в сухих специальных помещениях;

3) упаковку, исключающую заражение и потери проб;

4) особые условия хранения богатых по содержанию благородных металлов проб растворов, слитков, шламов и т. д.;

5) условия и сроки, по истечении которых дубликаты ликвидируются.

Для удобства хранения и быстроты нахождения соответствующего дубликата пробы, находящейся в архиве лаборатории, пробы располагают на стеллажах в порядке лабораторных номеров по годам в соответствии с установленной классификацией.

Дубликаты проб рекомендуется размещать на стеллажах только в один ряд. На каждом ряду стеллажа прикрепляют этикетку, в которой отмечают год и лабораторные номера сохраняемых дубликатов. Для учета дубликатов проб заводят специальный журнал учета и хранения дубликатов, а при ликвидации дубликатов проб, сроки хранения которых истекли, на этикетке стеллажа и в архивном журнале отмечают номера дубликатов проб, изъятых из хранения, с указанием даты их ликвидации.

Дубликаты проб рекомендуется сохранять в двух мешочках: внутреннем бумажном (из плотной бумаги) и наружном — из плотной ткани¹.

¹ Дубликаты жидких и гигроскопических проб рекомендуется хранить в стеклянных банках с притертыми крышками.

На деревянных бирках, прикрепляемых к мешочкам, пишут лабораторный номер пробы, а паспорт дубликата завертывают в бумагу и вкладывают в мешочек пробы. За прием на хранение в архив и выдачу из архива лаборатории, а также за правильное ведение учета дубликатов отвечает специально выделенный постоянный сотрудник лаборатории.

Пробы богатых продуктов (шламы, слитки, богатые растворы и т. д.) следует хранить в специальном сейфе.

Корточки благородных металлов, получаемые в процессе анализа, учитывают по массе и также хранят в сейфе. Периодически эти остатки подлежат сдаче в кассу предприятия по специальному акту. Сроки хранения дубликатов рудничных проб устанавливаются в зависимости от степени освоенности месторождения.

По пробам остальных категорий (исключая исследовательские и технологические пробы) сроки хранения дубликатов устанавливаются в зависимости от производственной необходимости.

Лаборатории, выполняющие контрольные или арбитражные анализы, должны сохранять дубликаты проб заказчика не менее двух лет. По истечении указанного срока эти лаборатории должны затребовать от заказчика письменное согласие на ликвидацию оставленных дубликатов, и только после этого ликвидировать дубликаты. При отправлении проб на контрольный и арбитражный анализы, а также с целью исследовательских работ в лаборатории других предприятий или институтов сторона, отправляющая пробы, должна оставить и хранить у себя в качестве дубликата определенную часть каждой отправленной пробы.

Дубликаты исследовательских и технологических проб следует сохранять до утверждения отчета по соответствующей научно-исследовательской работе.

Акты на ликвидацию дубликатов проб составляются:

1) для рудничных проб — комиссией в составе главного геолога рудника (приска), предприятия, рудничного геолога и заведующего лабораторией;

2) для всех других видов проб — комиссией в составе техрука или главного инженера фабрики, завода, начальника ОТК и заведующего лабораторией.

Для контроля за правильностью анализов, осуществляемых лабораторией, ОТК предприятия периодически направляет в лабораторию специальные зашифрованные пробы, отбираемые в соответствии с установленными условиями.

Порядок прохождения проб в лабораториях и выдача анализов по ним утверждается главным инженером предприятия.

На аффинажных заводах отбор проб всех видов, сырья, готовой продукции и полупродуктов технологического передела

осуществляют пробщики отдела технического контроля согласно утвержденным схемам опробования.

Пробы готовой продукции, сырья и полупродуктов взвешивают совместно материально ответственное лицо и пробщик ОТК. Затем пробу сыпают в стеклянную банку или другую тару, специально приготовленную для этой цели. Лучшей тарой считается стеклянная посуда с притертой пробкой или плотно закрывающейся крышкой. Тару, в которую помещают пробу, опечатывают пломбой цеха. На каждую пробу выписывают паспорт, а в журнале ответственного лица оформляют запись дежурного пробщика о приеме пробы. Последний доставляет пробу в пробоподготовительное отделение центральной заводской лаборатории, имеющей специальные шкафы для хранения проб.

Пробоподготовительное отделение обеспечивает прием проб, определение в них влаги, готовит пробы к анализу, выдает пробы, хранит пробы в специальном архиве, организует учет движения и остатков проб и оформляет по ним всю необходимую документацию.

Порошкообразные материалы хранят в стеклянных банках с широким горлом и притертой пробкой. В зависимости от объема пробы применяют банки емкостью 50—400 мл.

Пробы, представленные стружкой, хранят в обычных банках без герметизации. Жидкие пробы сохраняют в бутылках с резиновой или стеклянной пробкой. Для осуществления учета проб и содержащихся в них благородных металлов каждую пробу, выдаваемую из кладовой, снабжают двумя этикетками. На одной из них записывают все данные с паспорта пробы и добавляют массу тары, брутто и нетто. На другой этикетке фиксируют данные о расходе материала пробы для анализа. Паспорта к пробам сохраняют отдельно на случай, если потребуется выяснить возникающие недоразумения.

Для оперативного учета материала (по видам продуктов) ведут специальные архивные журналы: для сырья, готовой продукции, отвалных продуктов, цеховых полупродуктов и растворов. В архивные журналы пробы заносят только после подготовки и выдачи их в анализ.

Данные по характеристике пробы записывают в архивный журнал согласно паспорту. Порядковый номер, присвоенный пробе в архивном журнале, пишут на этикетке, сопровождающей пробу. Под этим номером пробу хранят в сейфе кладовой, где ее при необходимости можно быстро найти, так как в архивном журнале указан номер шкафа и номер полки, где хранится нужная проба.

Для учета общего количества благородных металлов в кладовой ежемесячно ведут

журнал складского учета, где отмечают расход и приход благородных металлов по группам наименований, фиксируемых в архивном журнале. Данные этого журнала используются заводом при составлении месячного и годового металлургического баланса.

Навески проб выдают из кладовой по накладным. Пробы ликвидируют по истечении сроков хранения в соответствии с инструкцией, утвержденной руководством завода.

Кроме вышеуказанных журналов, в пробоподготовительном отделении ведут журналы регистрации поступления проб от каждого отдельного цеха завода.

§ 49. Порядок отбора и ведения документации технологических проб

Отбор технологических проб и порядок их документации — один из важнейших этапов деятельности горнорудных и металлургических предприятий.

Технологические пробы, отбираемые на предприятиях, часто служат исходными материалами, на основе которых разрабатываются и проектируются схемы обработки месторождения или реконструкции действующего предприятия, осуществляемые в дальнейшем со значительными капитальными затратами. Между тем в производственной практике бывают случаи, когда вследствие недоброкачественного отбора технологических проб затрачиваются непроизводительно крупные средства на их исследования, а в дальнейшем и на освоение самого производства, что приводит к недопустимому растягиванию сроков освоения запроектированных технологических схем и мощностей предприятий. Во избежание таких отклонений на каждом горнометаллургическом предприятии должен быть введен строгий порядок, определяющий правила отбора и ведения документации технологических проб.

Выработки, из которых добывают руду, предназначенную для отбора технологической пробы, следует опробовать после каждой отпалки. По ним оформляют всю необходимую геологическую документацию с ежесменной фиксацией объемов вынутых из забоев руд и вмещающих пород.

Когда при добыче применяют рудоразборку, рекомендуется учитывать количество отсортированной пустой породы и опробовать ее.

Малые технологические пробы нужно упаковывать в крафтмешки; каждый мешок с рудой взвешивать, нумеровать и вносить в сопроводительную ведомость. В каждый мешок рекомендуется вкладывать фанерную бирку, на которой должен быть написан номер мешка и масса руды в нем. Заполненный и упакованный крафтмешок с

пробой нужно помещать в отдельный ящик, на котором следует писать номер упакованного в нем мешка и массу (брутто и нетто).

Если месторождение имеет несколько разновидностей руд, от каждой из которых взята отдельная технологическая проба, то они нумеруются отдельными литерами (А, Б, В и т. д.). При нумерации мешков и ящиков с такими пробами перед номерами мешков дополнительно ставят литеры проб.

Большие технологические пробы следует упаковывать в плотные ящики, доски которых соединять взакрой или в шип. На каждом ящике нужно надписывать литеры пробы, номер ящика и массу (брутто, нетто).

О производстве технологического опробования месторождения составляют акт, включающий объяснительную записку и паспорта проб. Объяснительная записка должна содержать:

1) краткое описание геологического строения месторождения, включающее: морфологию рудных тел месторождения, их количество, взаимоположение, строение, элементы залегания, протяженность по простиранию и падению, минералого-петрографический состав руд и вмещающих пород; характер контактов рудных тел с вмещающими породами; содержание полезных и вредных компонентов;

2) характеристику физических свойств руд и вмещающих пород; горнотехнические условия эксплуатации месторождения; предполагаемую или принятую систему разработки; величину разубоживания руд или факторы, ее определяющие; условия возможной рудосортировки и ее эффективность;

3) установленные или предположительно выделяемые технологические сорта руды (окисленные, смешанные, сульфидные); их распространение в месторождении; условия, определяющие возможность их раздельной выемки; доли запасов разновидностей руд, представляемых пробами, в общих запасах месторождения по ориентировочному расчету или по данным подсчета запасов;

4) назначение и количество взятых технологических проб; литеры проб, характеризующие различные разновидности руд и рудных тел.

К объяснительной записке прикладывают:

1) схематический план месторождения в соответствующем масштабе (1:1000—1:5000) с нанесением рудных тел, представляемых пробами;

2) необходимое количество геологических разрезов по месторождению;

3) продольные разрезы по каждому опробованному рудному полю в масштабе от 1:500 до 1:2000 с нанесением на них горных выработок и контуров распростране-

ния руд. Участки выработок, из которых была отобрана руда для технологических проб, рекомендуется обвести на планах яркой цветной линией и заштриховать. Возле каждого из отмеченных участков помечают количество руды и вмещающих пород, поступивших с него в технологическую пробу.

В случае, когда технологическую пробу отбирают от руд, поступающих на обогатительную фабрику или завод, или от продуктов их переработки (шламы, концентраты, хвосты, промпродукты, черновой металл, шлихи, штейны и т. д.) при составлении документации в акте отбора пробы указывают:

- 1) целевое назначение отобранной пробы;
- 2) порядок и условия отбора пробы;
- 3) дату отбора пробы или интервал времени, в течение которого данную пробу отбирали;

4) для руд, поступающих в обработку, — с каких горизонтов и забоев месторождения подавали руду в период опробования;

5) для внутрифабричных (заводских) проб — дату отбора, условия сокращения, сушки и доводки пробы до необходимой стадии;

6) качественную характеристику схемы технологического процесса, существующую на предприятии в момент отбора пробы, и характерные особенности схемы;

7) схема цепи аппаратов на участке, где была отобрана проба, и в целом по фабрике или заводу;

8) основные данные по характеру обрабатываемых руд;

9) массу отобранной пробы и дубликата.

На каждую технологическую пробу составляют соответствующий паспорт, который предусматривает:

- 1) назначение технологической пробы;
- 2) название месторождения, а также участка и разновидностей руд или продуктов их переработки, представляющих пробу;
- 3) краткое изложение методики отбора пробы, способ и общий порядок отбора пробы, количество пунктов отбора проб и их размещение на опробуемом участке, количество руды и пустой породы, вынутой из забоя в каждом пункте.

К паспорту должны быть приложены:

1) перечень пунктов отбора проб с указанием сечения и объема выемки, от которых взяты порции рудной массы;

2) посменные данные о рудоразборке (если таковая производилась) с указанием

количества отсортированной горной массы, выхода руды и отсортированных пустых пород;

3) журнал опробования выработок, из которых подавалась рудная масса для взятия пробы;

4) данные опробования пустых пород, отсортированных в результате рудоразборки горной массы;

5) описание и схема операций по окончательному получению и доводке технологической пробы от исходного материала и ее дубликата, а также схемы обработки и результаты анализа контрольных проб, взятых для определения исходного содержания металлов в отобранной технологической пробе;

6) зарисовки и описания забоев и стенок выработок, из которых добывалась руда для технологической пробы, и планы опробования этих выработок с нанесением контуров рудных тел.

Технологические пробы необходимо отбирать самым тщательным образом и оформлять актами соответствующих комиссий, назначаемых руководством предприятий с указанием должностных лиц, несущих персональную ответственность за правильность отбора проб и последующую документацию.

Акты по отбору и сокращению технологических проб составляют в двух экземплярах, из которых один заказчик направляет в учреждение или лабораторию, где производится исследование, а второй хранит в делах предприятия не менее 5 лет, после чего его передают на хранение в архив.

Все взятые пробы для технологических исследований подлежат обязательному учету в журнале регистрации технологических проб.

Отчеты по исследованиям технологических проб подлежат обязательной регистрации и должны быть рассмотрены техническим советом при главном инженере предприятия не позднее двухмесячного срока со дня их получения.

Решения, принятые главным инженером предприятия по результатам исследования технологических проб, оформляют соответствующим протоколом, копию которого прикладывают к отчету предприятия вместе с перелиской по исследованию этой пробы в соответствии с установленным на предприятии положением о порядке хранения важнейшей технической документации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПРОБ РУД И ПРОДУКТОВ, ПОСТУПАЮЩИХ В ЛАБОРАТОРИЮ

§ 50. Общие требования к определению влаги

Рудное сырье и продукты его переработки обычно анализируют на цветные, благородные и редкие металлы по так называемой воздушно-сухой массе. Этим же критерием обычно пользуются при составлении баланса сырья и распределения металлов в продуктах обогащения и металлургического передела. Поэтому в процессе взвешивания сырья или продуктов обогащения, как правило, отбираются представительные пробы для определения влажности.

Пробы на определение влажности рекомендуются отбирать для всех видов исходного сырья и готовой продукции (руды, концентраты, эфеля, илы, кеки, металлические шламы и т. д.) с целью определения их сухой массы. Влага, содержащаяся в различных продуктах, по своему характеру подразделяется на конституционную, кристаллизационную и адсорбированную.

Конституционная влага входит прочно в кристаллическую решетку минерала и удаляется из нее лишь при нагревании от 300 до 1300° С.

Кристаллическая влага минералов и кристаллогидратов является их составной частью и удаляется при нагревании до невысоких температур (ниже 300° С).

Адсорбированная или гигроскопическая влага образует микропленку на поверхности вещества и в его порах и может быть удалена при нагревании до 110° С. Количество этой воды зависит от структуры вещества и упругости паров воды при данных атмосферных условиях и относительной влажности воздуха.

При определении воздушно-сухой массы пробы в производственных условиях учитываются чаще всего последние разновидности влаги. Правильное определение исходной влаги имеет особое значение для богатых материалов, так как оно позволяет избежать многих ошибок при учете сырья по массе и создает необходимые предпосылки для более точного определения количества анализируемых компонентов.

Даже такие, казалось бы, сухие материалы, как слитки черновой меди, и те вследствие пористости способны поглощать влагу, количество которой варьирует в них в разных условиях от 0,1 до 0,3%, а иногда и выше.

Учитывая, что при сокращении первичной пробы обычно теряется влага, пробы на влажность необходимо отбирать, как правило, в самом начале опробования одновременно со взвешиванием. При взятии пробы на влажность необходимо считаться как с атмосферными условиями, так и с характером опробуемого материала.

При быстром высыхании материала, находящегося на открытом воздухе, пробы на влажность рекомендуется отбирать наиболее простым, но достаточно быстрым методом, позволяющим предупреждать возможное испарение влаги. Лучшим методом при этом считается вычерпывание. При взятии пробы этим методом вначале удаляют поверхностный слой руды или концентрата и от него совком быстро отбирают пробу, которую помещают в герметически закрываемую тару.

Наибольшую трудность в определении исходной влаги представляют крупнокусковые руды до их дробления, так как влага в них распределяется весьма неравномерно между крупными и мелкими фракциями.

Содержание влаги в исходных рудах зависит также от места и времени взятия пробы на влажность. Известно, например, что при дроблении минерального сырья оно высыхает, поэтому при взятии пробы от дробленого материала необходимо делать поправку при исчислении влаги в исходном сырье. По опытным данным, считается, что потеря влажности при дроблении руды летом не превышает 10%, а зимой 7%. Пробы руд на влагу отбирают чаще всего с ленточного транспортера по всей его ширине или вычерпыванием из вагонеток или автомашин. Пробы на влагу от концентратов, шламов и других мелких материалов отбирают в момент погрузки этих продуктов в соответствующую емкость или отвал. Интервал между взятием частичных проб на влажность колеблется для сменных проб в пределах 15—20 мин. Количество материала, отбираемого в пробу на влажность, зависит от характера материала и однородности распределения в нем влаги.

Для руд, поступающих в переработку, устанавливается следующая минимальная масса пробы на влагу:

Крупность руды, мм	50	20	10	6
Масса пробы, кг, не менее	50	40	30	20

Для более мелких материалов размер навески для определения влаги обычно колеблется от 100 до 1000 г.

§ 51. Определение влаги в порошкообразных материалах

В заводской практике опробования порошкообразных материалов при анализе на влагу определяют по существу не влажность в общепринятом смысле этого слова, а совокупность изменений в массе материала при переводе его в наиболее стабильное состояние.

В процессе сушки сырья и полупродуктов, кроме удаления влаги, протекают реакции окисления и взаимодействия металлической фазы с серной кислотой (для цианистых и медьэлектролитных шламов), приводящие к выделению SO_2 , удалению летучих веществ и т. д., вследствие чего и суммарное изменение массы пробы не выражает истинного содержания влаги в веществе.

Влажность определяют из отдельных порций одной и той же лабораторной пробы, отобранной для анализа.

Для контроля правильности определения влажности (по результатам первого и последнего взвешиваний пробы) подсчитывают частные результаты, которые сравнивают между собой. Результаты должны быть близкими (в пределах не более 10% от средней влажности, установленной анализом).

Ниже приведена схема определения «влажности» в порошкообразных материалах, имеющих крупность частиц — 0,2 мм:

1) отбор лабораторной пробы (не менее 400 г);

2) перемешивание в закрытом сосуда в течение 1 ч;

3) деление квартованием на навески не менее 200 г;

4) взвешивание навесок с точностью до 0,01 г;

5) одновременная сушка отобранных порций в сушильном шкафу до постоянной массы, или до первого увеличения ее (неоднократное нагревание до $100 \pm 5^\circ C$ с проведением контролируемых взвешиваний);

6) выдерживание навесок на воздухе в течение 24 ч;

7) взвешивание навесок и контрольный расчет влажности;

8) нахождение суммарной убыли массы пробы и окончательный расчет «влажности»;

9) ссыпание частных навесок вместе;

10) разделка пробы для анализа.

Если при контрольном расчете влажности не изменяется масса материала, то определение считают законченным. Потеря в массе покажет количество влаги, содержащееся в анализируемой пробе, процентное содержание которой определяют по формуле

$$Q = \left(\frac{B - A}{B} \right) \cdot 100,$$

где Q — влажность пробы, %;

8*

A — масса сухого материала, кг;

B — масса сырого (исходного) материала, кг.

Влажность тонкоизмельченных и сыпучих материалов, содержащих флотационные масла (концентраты, промпродукты и пр.), целесообразно определять методом, описанным С. Ю. Файнбергом [48]. Метод отгонки

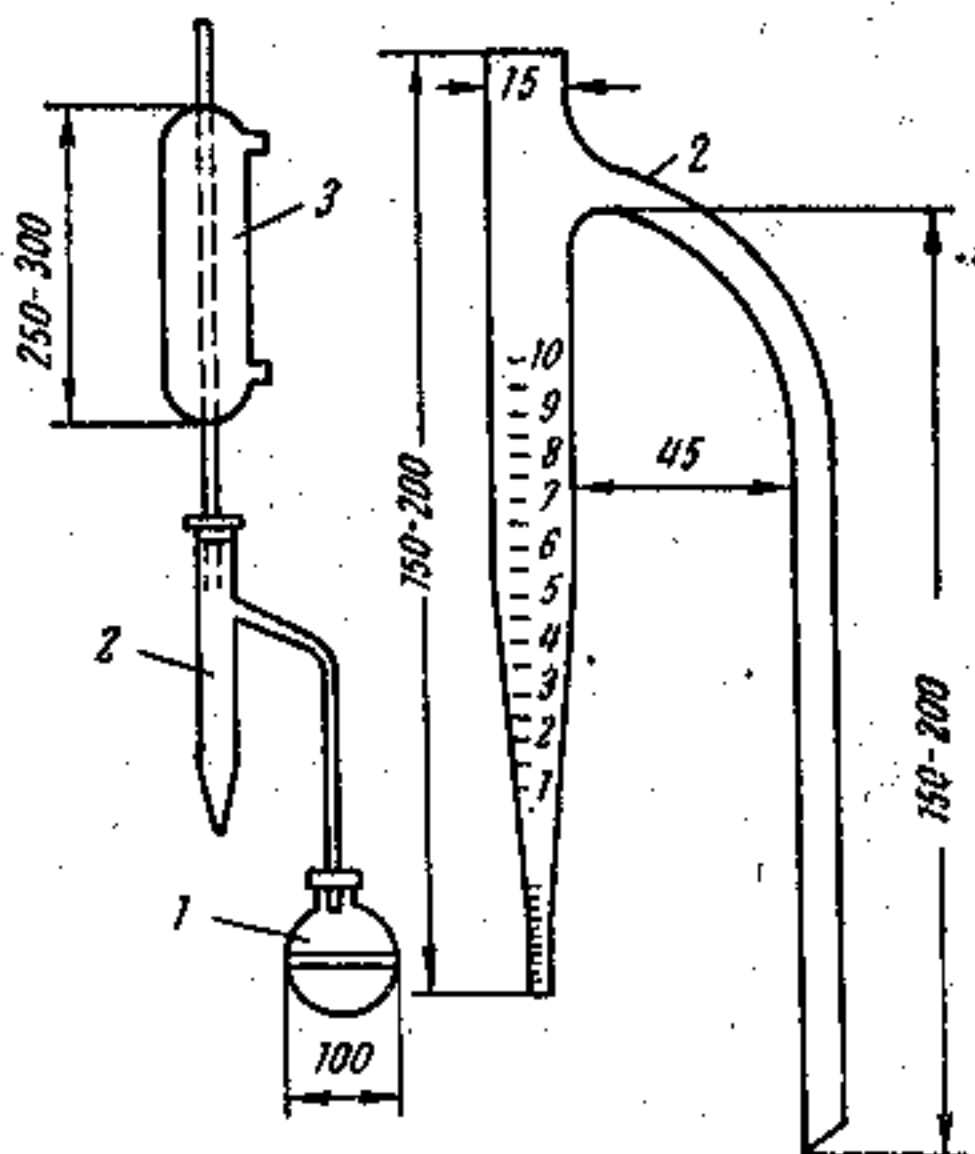


Рис. 94. Прибор для отгонки воды с парами толуола:

1 — перегонная колба; 2 — приемник-ловушка; 3 — обратный холодильник

воды, рекомендуемый С. Ю. Файнбергом, позволяет использовать навески концентратов до 50 г и дает достаточно удовлетворительные результаты.

Схема прибора для отгонки воды с парами толуола помещена на рис. 94.

Содержание влаги вычисляют по формуле

$$\% \text{ влаги} = \frac{Q}{H} \cdot 100,$$

где Q — объем воды в приемнике, мл;

H — навеска концентрата, г.

Для определения влаги в цианистых шламах, обладающих большой гигроскопичностью, И. Н. Плаксин рекомендует метод отгонки влаги с автомашинным бензином, имеющим температуру кипения в пределах $100-170^\circ C$ [9, 49]. Точно отвешенную навеску шлама 50 г помещают в коническую колбу емкостью 500 мл и в нее наливают 200 мл отогнанного бензина. Колбу плотно соединяют с приемником, снабженным обратным холодильником, и устанавливают

на песчаной бане, обогреваемой электрической плиткой или газом. Для шламов с влажностью 5—15% употребляют приемник емкостью 10 мл. Дистилляция считается законченной, когда слой бензина над водой станет совершенно прозрачным. Продолжительность определения влаги составляет 1,5—2 ч.

Процентное содержание влаги рассчитывают по градуировочной кривой, составлен-

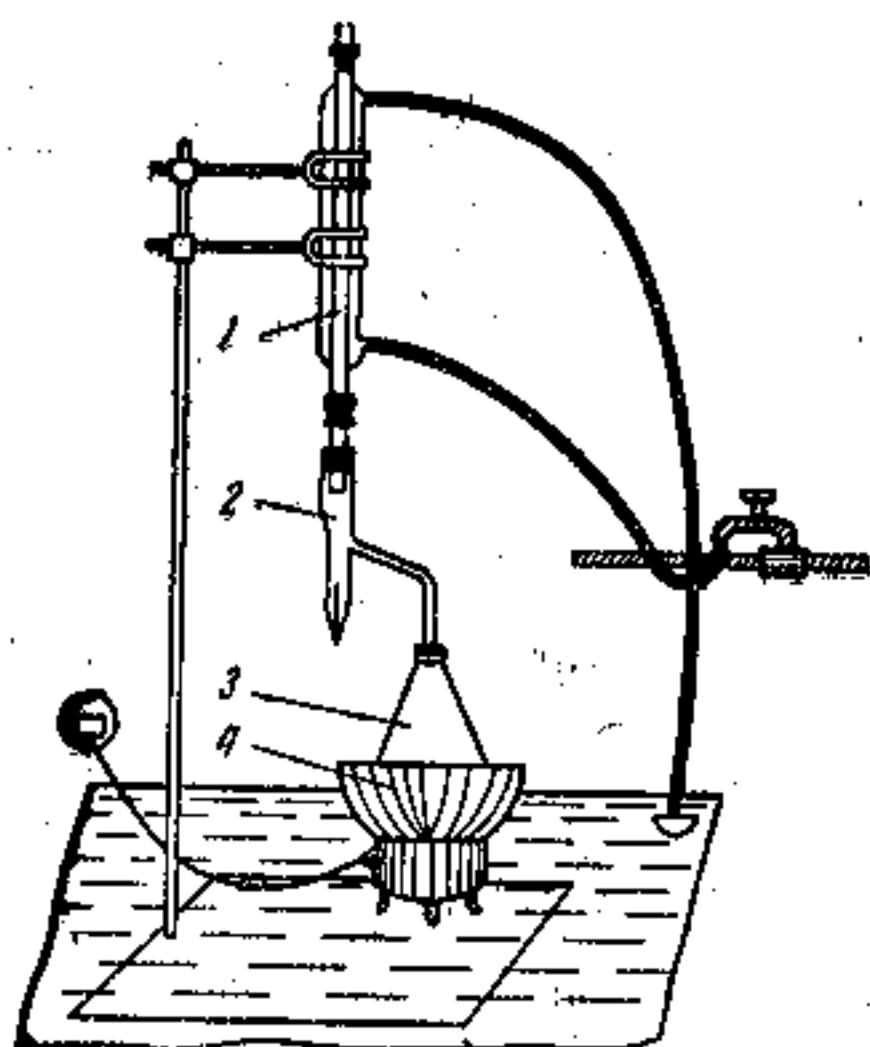


Рис. 95. Прибор для определения влаги в шлаках (Минцветмет)

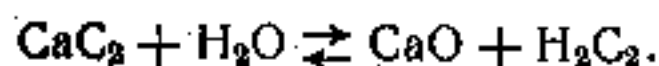
1 — холодильник; 2 — приемник; 3 — колба;
4 — электрическая баня

ной применительно к принятому образцу приемника.

На рис. 95 показана схема прибора для определения влаги в шлаках, разработанного в лаборатории института «Минцветметзолото».

§ 52. Химический метод определения влажности

Для тонкоизмельченных материалов с равномерным распределением влаги (при содержании последней не более 10%) хорошие результаты по скорости и надежности определения влаги обеспечивает химический метод, основанный на взаимодействии влаги, содержащейся в веществе, с карбидом кальция, как это видно из следующей реакции:



Выделяющийся при этом ацетилен собирается в отдельном приемнике над жидкостью, окрашенной в розовый цвет (щелоч-

ная среда, подкрашенная фенолфталеином)¹.

Схема аппарата для определения влажности проб по карбидному способу приведена на рис. 96.

Продолжительность определения влаги карбидным способом при хорошем навыке аналитика составляет 1,5—3 мин вместо 1 ч,

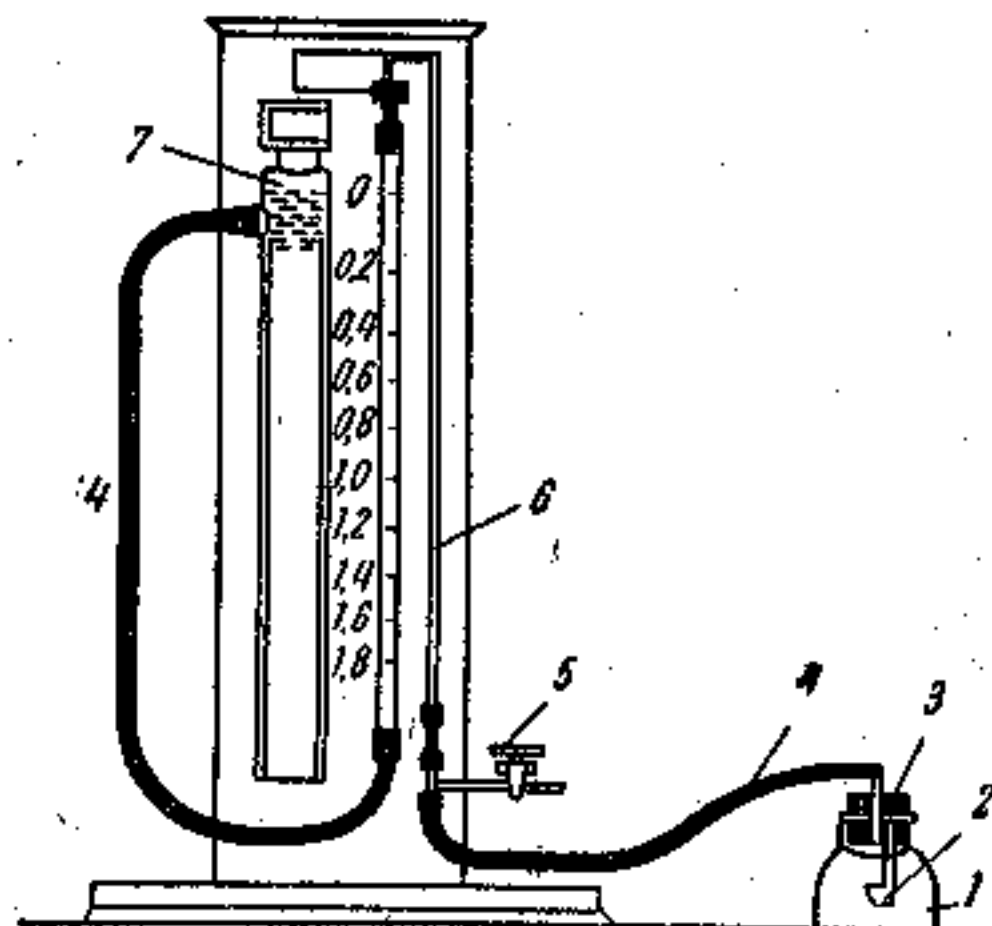


Рис. 96. Аппарат для определения влаги карбидным способом:

1 — банка с испытуемым веществом; 2 — ложка;
3 — резиновая пробка; 4 — резиновая трубка;
5 — краник; 6 — стеклянная трубка; 7 — сосуд

как минимум, при весовом способе определения влаги. При содержании влаги в анализируемом веществе 3—9% среднее отклонение по карбидному методу от весового составляет $\pm 0,03—0,1\%$.

§ 53. Экспрессный метод определения влажности

Н. Р. Романов² предложил экспрессный метод определения влажности кеков, позволяющий быстро и с достаточной практической точностью определять влажность пробы взвешиванием пульпы. В основу предложенного им способа положена зависимость между влажностью кека и его плотностью, выраженная формулой

$$P = \frac{\delta(\gamma - 1)}{\gamma(\delta - 1)} \cdot 100, \quad (1)$$

или

$$W = \frac{\delta - \gamma}{\gamma(\delta - 1)} \cdot 100, \quad (2)$$

¹ Применяемый для опыта карбид кальция должен быть предварительно измельчен и просеян через сито с отверстием 1—2 мм. Измельченный карбид следует хранить в колбе, плотно закупоренной резиновой пробкой.

² Н. Р. Романов. Экспрессный метод определения влажности кека. Кафедра обогащения полезных ископаемых СКГМИ. Отчет.

где P — содержание твердого, %;
 δ — плотность твердого вещества, $г/см^3$;
 γ — плотность пульпы, $г/см^3$;
 W — содержание влаги, %.

Пробу исследуемого кека (0,5—2 кг) помещают в предварительно взвешенный мерный цилиндр объемом 500 или 1000 мл и его взвешивают, после этого в тот же цилиндр доливают определенный объем воды, например 100, 200 или 300 мл, и после осветления пульпы у мениска определяют общий объем смеси¹.

Обозначив через T — массу исходной пробы кека, определенную как разность масс заполненного кеком и пустого цилиндра, г, через V_1 — количество добавленной воды, мл, получим плотность пульпы

$$\gamma = \frac{T}{V - V_1} \quad (3)$$

Подставив значение γ из формулы (3) в формулу (2), получим

$$W = \frac{\delta(V - V_1) - T}{T(\delta - 1)} \cdot 100 \quad (4)$$

Пример. Масса пробы свинцового концентрата $T=820$ г. Объем добавленной воды $V_1=200$ мл. Общий объем смеси кека и воды $V=394$ мл. Тогда при плотности твердого $\delta=6,70$ $г/см^3$ влажность кека составит

$$W = \frac{\delta(V - V_1) - T}{T(\delta - 1)} \cdot 100 = \frac{6,70 \cdot (394 - 200) - 820}{820 \cdot (6,70 - 1)} \cdot 100 = 10,3\%$$

Точность указанного метода в сравнении с методом выпаривания при абсолютном содержании влаги в кеке 8—15% находится в пределах 0,01—0,1%, что вполне достаточно для многих технических целей. Метод прост, не требует сложного оборудования и нагревательных приборов и выполняется достаточно быстро.

§ 54. Определение влаги в цианистых шлаках с применением инфракрасных лучей

Метод основан на действии теплового эффекта, создаваемого инфракрасным светом, в результате которого влага анализируемого вещества быстро испаряется. Для определения влаги используют лампу ин-

фракрасного света марки СЗ-1 мощностью 500 в, закрепляемую на лабораторном штативе. Лампу включают в сеть с напряжением 220 в через лабораторный движковый реостат, рассчитанный на силу тока до 10 а*.

Для защиты глаз лаборанта от действия инфракрасного света и обеспечения концентрации лучей на узкой площади лампу сверху закрывают абажуром. Расстояние от купола лампы до поверхности стола составляет 15 см. Поверхность стола покрывают листовым асбестом, на котором при включении лампы вырисовывается освещенное поле в виде круглого ореола. В центре светового поля помещают 4 бюксы с навесками анализируемого материала.

Для определения влажности цианистых шламов берут навески по 1 г (на аналитических весах). Пробы сушат в течение 3—5 мин, после чего нагревание прекращают, бюксы закрывают крышками, охлаждают в эксикаторах и взвешивают на аналитических весах.

Для доведения навески до постоянной массы производят контрольный нагрев пробы, после которого пробу снова взвешивают. При отсутствии разницы в массе по сравнению с первым взвешиванием работу считают законченной. Точность взвешивания в пределах 0,01%.

Предел влажности анализируемых материалов 0,01—25%. Влагу этим способом можно определять в шлаках огневого рафинирования, в заводских отходах медь-электролитного производства, в цианистых и медьэлектролитных шлаках.

§ 55. Определение конституционной воды в минералах и горных породах

В количественном микроанализе минералов и горных пород содержание конституционной влаги чаще всего устанавливают по величине потерь при прокаливании вещества. Такие определения, однако, неправоильны, так как при нагревании веществ до высокой температуры вместе с влагой могут улетучиваться и другие компоненты: фтор, сера, двуокись углерода и частично щелочные металлы. Кроме того, элементы низшей валентности окисляются кислородом воздуха или парами воды, выделяющимися при высокой температуре нагрева.

Для определения истинного содержания конституционной воды в минералах или горных породах И. П. Алимарин [50] рекомендует специальную установку, работающую при нагревании до 1400°С (рис. 97, 98).

Продолжительность одного определения

¹ При мелкозернистом кеке для ускорения заполнения всех пор водой целесообразно после добавления последней перемешать содержимое цилиндра стеклянной палочкой и дать воде стечь с палочки в цилиндр.

* Температуру нагрева можно регулировать также с помощью трансформатора, типа ТНН-42 с контролем последней термометром, располагаемым в центре освещенного круга.

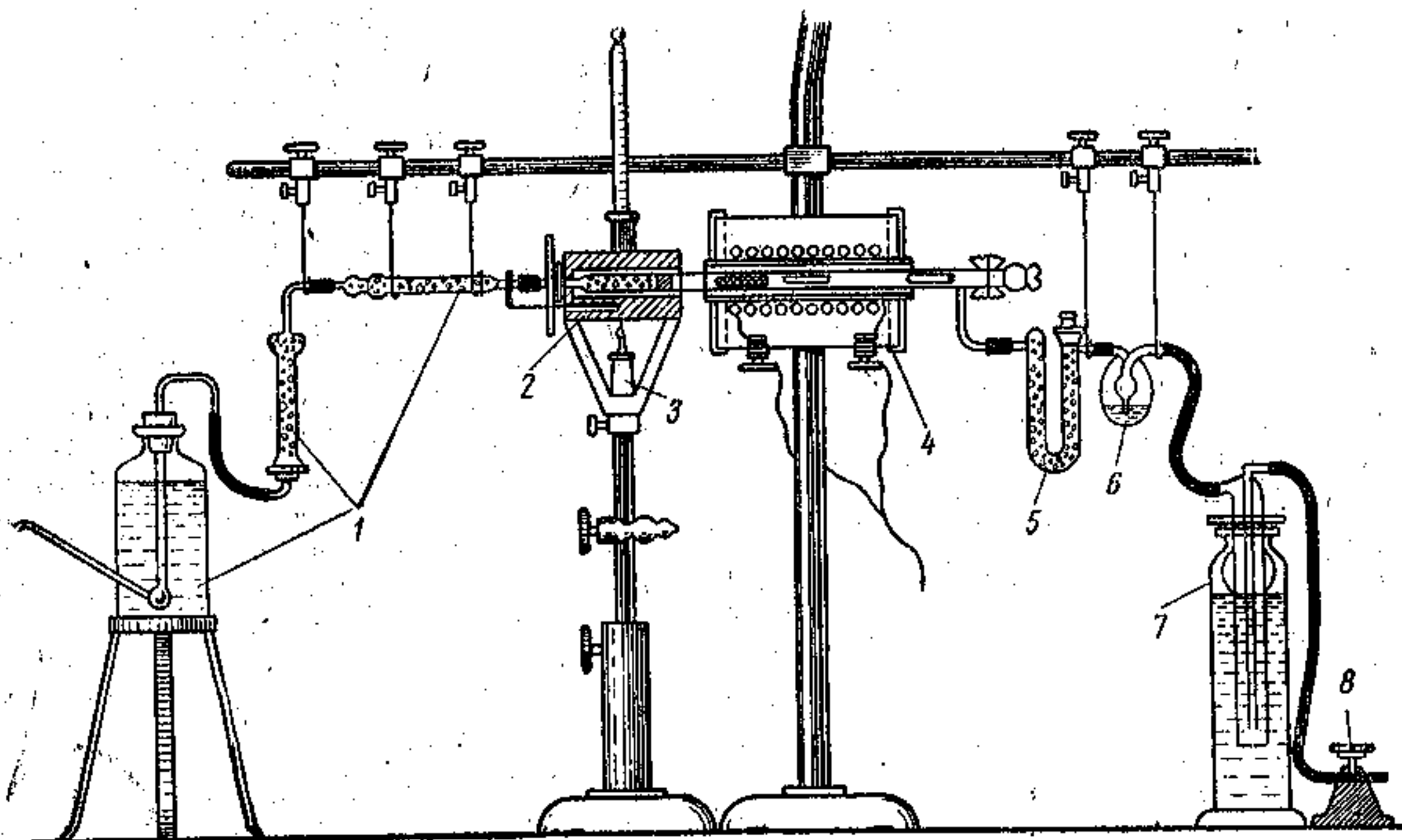


Рис. 97. Схема установки для определения влаги по И. П. Алимарину:

1 — приборы для сушки воздуха, поступающего из газометра; 2 — медная граната; 3 — газовая микрогорелка; 4 — электропечь с платиновым сопротивлением; 5 — хлоркальциевая трубка; 6 — счетчик пузырьков; 7 — регулятор давления; 8 — прецизионный зажим

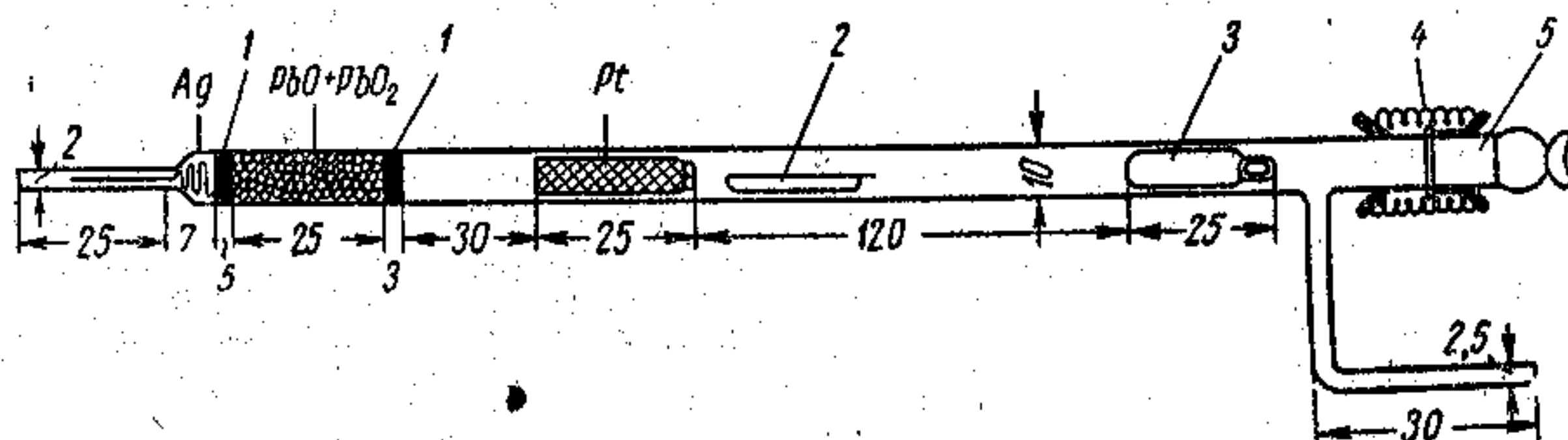


Рис. 98. Кварцевая трубка прибора для определения влаги по И. П. Алимарину:

1 — асбест; 2 — платиновая лодочка; 3 — кварцевая пробка; 4 — пружина; 5 — шлиф

влаги при достаточном навыке лаборанта не превышает 1,5 % при точности определения в пределах 0,01 %.

Содержание гигроскопической воды, выделяющейся при 105—110° С, определяют сушкой навески в термостате или в специальном вакуум-эксикаторе. Разность между общим содержанием влаги и найденной величиной гигроскопической влаги соответствует содержанию конституционной влаги.

Автор рекомендует соблюдать ряд условий при определении влаги в различных случаях лабораторной практики. Так, при

определении влаги в минералах, содержащих большое количество серы и мышьяка, рекомендуется применять для прокаливания фарфоровые лодочки (вместо платиновых), предварительно промытые азотной кислотой и прокаленные при 1000—1100° С.

В присутствии серы воду выделяют сплавлением навески с вольфрамом натрия.

При определении влаги в карбонатах рекомендуется применяемый адсорбент (хлористый кальций) предварительно хорошо насыщать двуокисью углерода.

ПРОБИРНАЯ ПОСУДА [8, 9, 28, 51, 52]

К пробирной посуде относятся муфельные коробки, тигли, шерберы, лодочки, совки шамотные для обжига, тигельки для прокаливания, капли.

От свойств и качества пробирной посуды в значительной степени зависит успех работы в пробирном анализе.

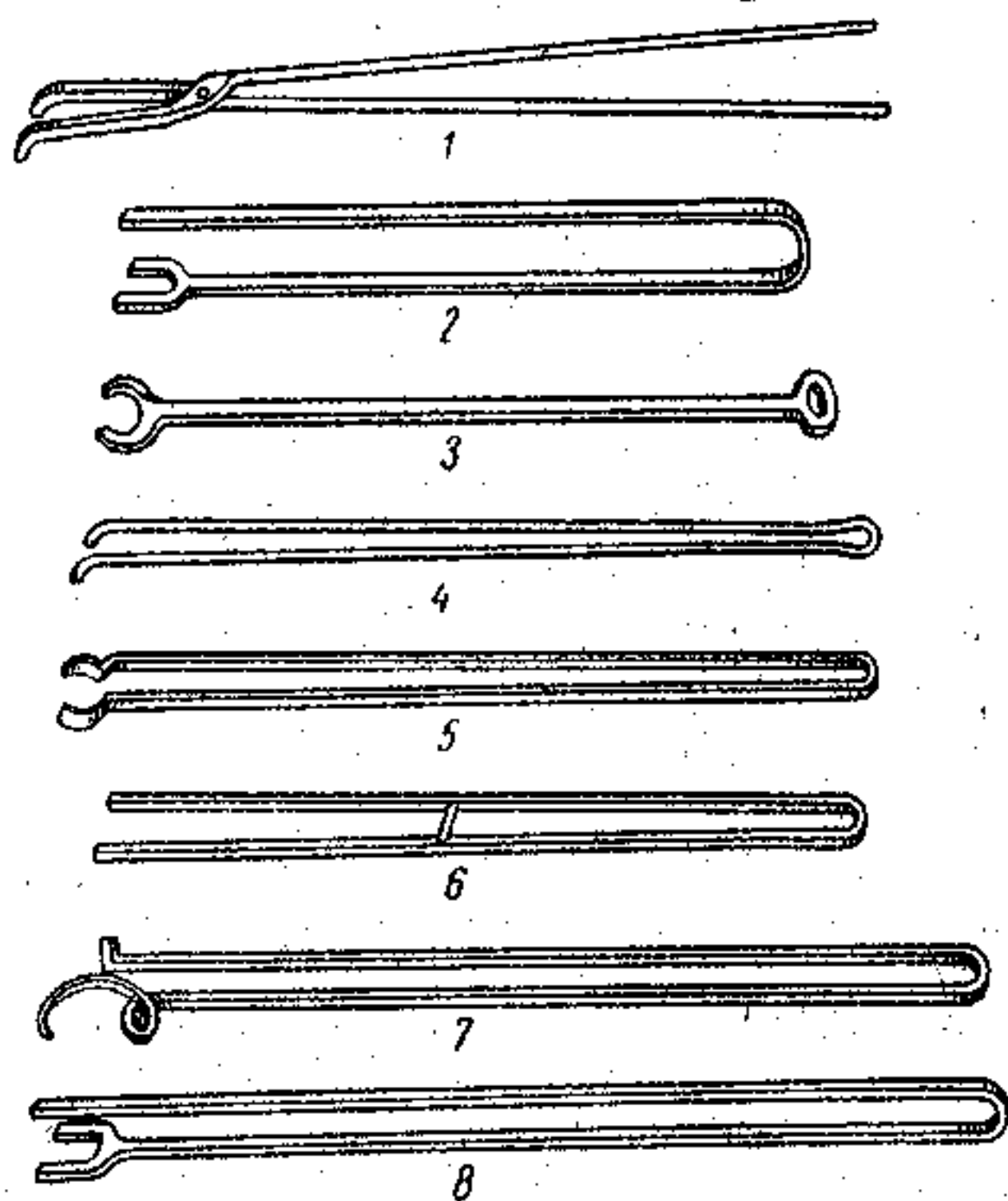


Рис. 99. Щипцы, употребляемые в пробирном анализе:

1 — тигельные при горновой плавке; 2 — тигельные при муфельной плавке; 3 — вилочные при муфельной плавке; 4, 5, 6 — для капель; 7—8 — для шерберов

Рис. 100. Металлическая изложница для выливания тигельных проб



Для работы в пробирной лаборатории употребляются различные инструменты; наиболее важные из них щипцы, применяемые при горновой и муфельной плавках (для тиглей, капель и шерберов) (рис. 99); металлические изложницы для выливания расплавленных проб (при тигельной и муфельных плавках), (рис. 100, 101) и другое

вспомогательное оборудование и аппаратура.

На предприятиях цветной металлургии в большинстве случаев необходимые пробирные изделия (муфельные коробки, тигли, шерберы, капли и прочие изделия) изготовляют силами местных пробирных лабораторий.¹ Сырьем для изготовления этих изделий служат различные сорта огнеупорных глин, молотый шамот, магнезит, портландцемент, зола костей и др.

Изготавливаемая пробирная посуда должна обладать следующими основными свойствами:

1) высокой огнеупорностью, определяемой максимальным отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$;



Рис. 101. Шерберная изложница

вредными примесями при этом являются щелочи, закись железа, закись марганца. Присутствие FeS_2 вызывает образование трещин при прокаливании;

2) способностью выдерживать резкие изменения температуры; глина должна быть не слишком жирной и пластичной (для отошения к глине добавляют примеси: толченый шамот, кварц, графит); при быстром нагреве и последующем охлаждении в воде изделия не должны давать трещин;

3) способностью сопротивляться химической коррозии (смесь, состоящая из PbO и CuO , наиболее подходит для проверки этого качества изделий); мелкое зерно, гладкая поверхность, большое давление при прессовании и обжиг уменьшают, а повышенное содержание SiO_2 увеличивает разъедаемость изделий;

4) большой плотностью и однородностью; лучшим средством проверки этого качества посуды принято считать плавку в изделиях жидкоплавкой 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—2,0% Fe_2O_3 .

¹ Попова Н. Н. Обобщение опыта работы пробирных лабораторий в учреждениях и предприятиях г. Москвы. Отчет НИГРИЗОЛОТО, 1957.

Сырую глину обычно предварительно сушат до содержания влаги 5—6%. Подсушенную глину измельчают и просеивают через сито 2—3 мм. В качестве отощающего материала рекомендуется шамотный порошок, изготавливаемый из боя шамотных кирпичей с крупностью зерен 2 мм*. Глину с шамотом тщательно перемешивают до получения однородной массы и увлажняют водой до содержания влаги 15—20%. В конце перемешивания массу продолжительное время сбивают до полного отсутствия в изломе различных пустот, раковин и расслоений.

Для изготовления пробирных тиглей рекомендуется следующий ситовый анализ огнеупорной массы:

Крупность				
класса, мм . . .	+0,2	+0,15	+0,12	—0,12
Выход, % . . .	44—45	13—14	10,0	33,0

§ 56. Пробирные муфели

Для изготовления муфельных коробок готовят соответствующую модель из гладкого и сухого дерева (рис. 102). Размеры модели, учитывая усадку коробок в процессе дальнейшей сушки и обжига, делают на 2,5—4% больше, чем это требуется для муфельных коробок.

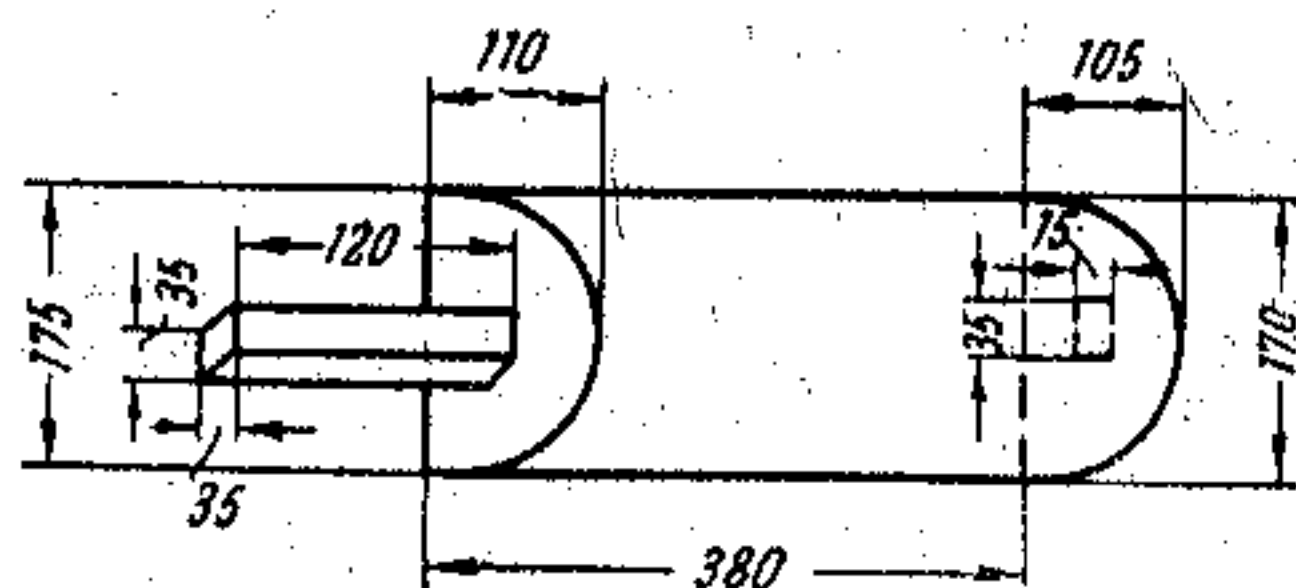


Рис. 102. Модель для изготовления муфельных коробок

Глинисто-шамотную массу раскатывают в пласт толщиной 10—12 мм. Этим пластом плотно обволакивают чехол, надетый на модель, хорошо заделывают швы, затем из отдельного пласта глины такой же толщины изготавливают заднюю стенку коробки, в которой оставляют отверстие. После того как стенки коробки слегка затвердели (через 2—3 ч), через отверстие осторожно выбивают средний клин, а затем вытаскивают и остальные две части модели. Коробка сохнет на чехле в течение суток, после чего его снимают и муфель сушат при комнатной температуре. Подсушенные коробки выдерживают некоторое время в теплом месте и направляют на обжиг.

Коробки местного изготовления при хорошем качестве исходных материалов полу-

* Содержание тонких фракций (—0,104 мм) в подготовленной крошке кирпича не должно превышать 18—20%.

чаются вполне удовлетворительными и выдерживают срок службы, необходимый для купелирования, 400—600 проб.

Если имеется 3—4 модели, один рабочий за смену может изготовить 6—8 коробок,

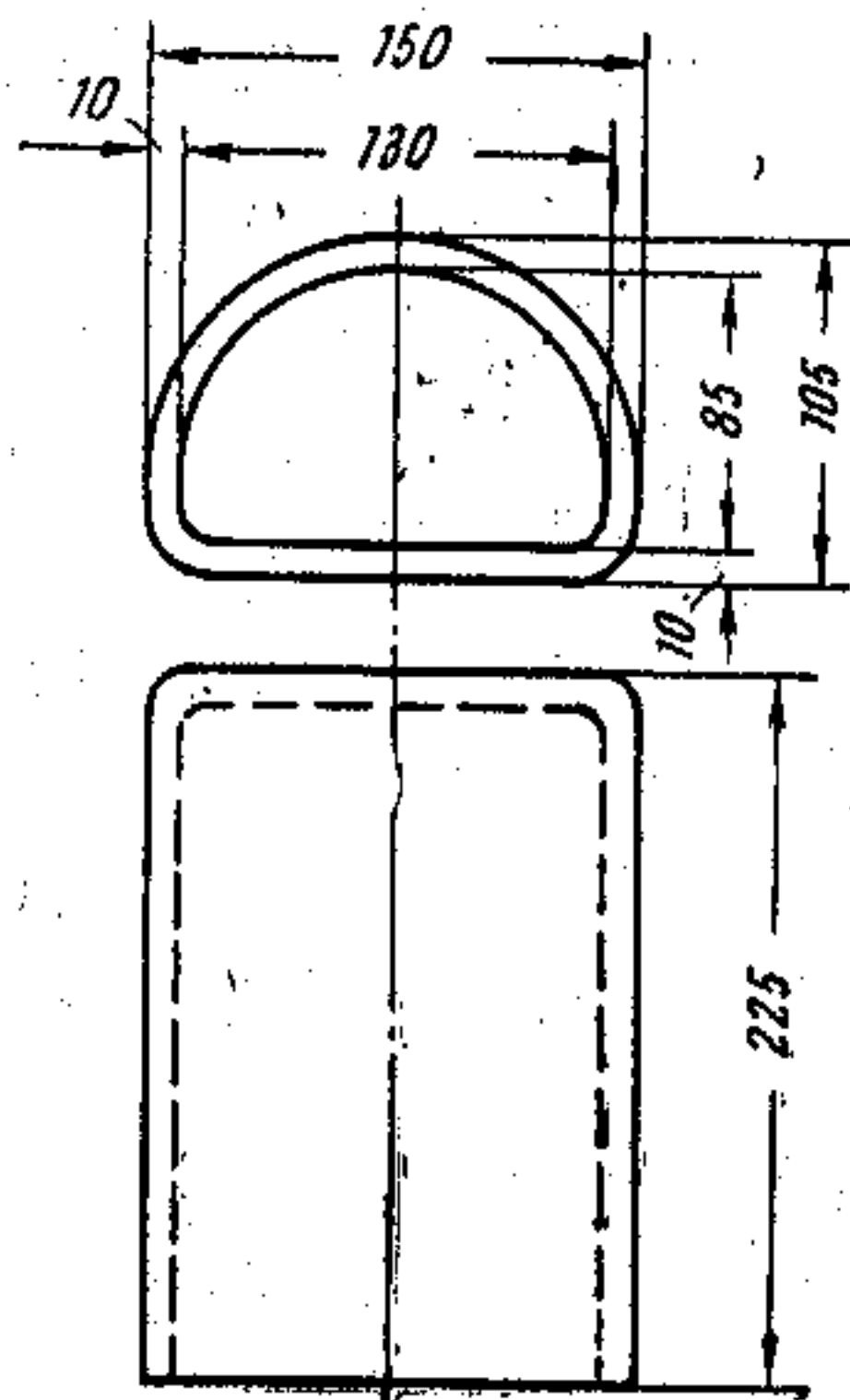


Рис. 103. Коробка для муфельной электрической печи

включая все подготовительные работы (приготовление шамотного порошка, шихтовку и подготовку массы). Для муфельной электрической печи весьма часто применяют коробки с размерами, указанными на рис. 103.

§ 57. Шамотные тигли

Образец ручного пресса для изготовления шамотных тиглей дан на рис. 104. Пуансон и матрицу, применяемые для штамповки тиглей, перед употреблением смазывают нефтью или керосином, что обеспечивает в последующем хорошее отделение их от спрессованной массы.

Шамотные тигли лучше всего прессовать с помощью механических прессов, различные типоразмеры которых представлены на рис. 105, 106. Заслуживает внимания опыт одного из заводов СССР, успешно освоившего механическую групповую штамповку пробирных изделий (тигли, шерберы) с помощью гидравлического пресса с рабочим давлением 4,9 Мн/м² (до 50 ат) и необходимых пресс-форм (рис. 107, 108). Применение такого устройства позволяет одновременно штамповать несколько тиглей или шерберов и обеспечивает высокую их механическую и физико-химическую стойкость.

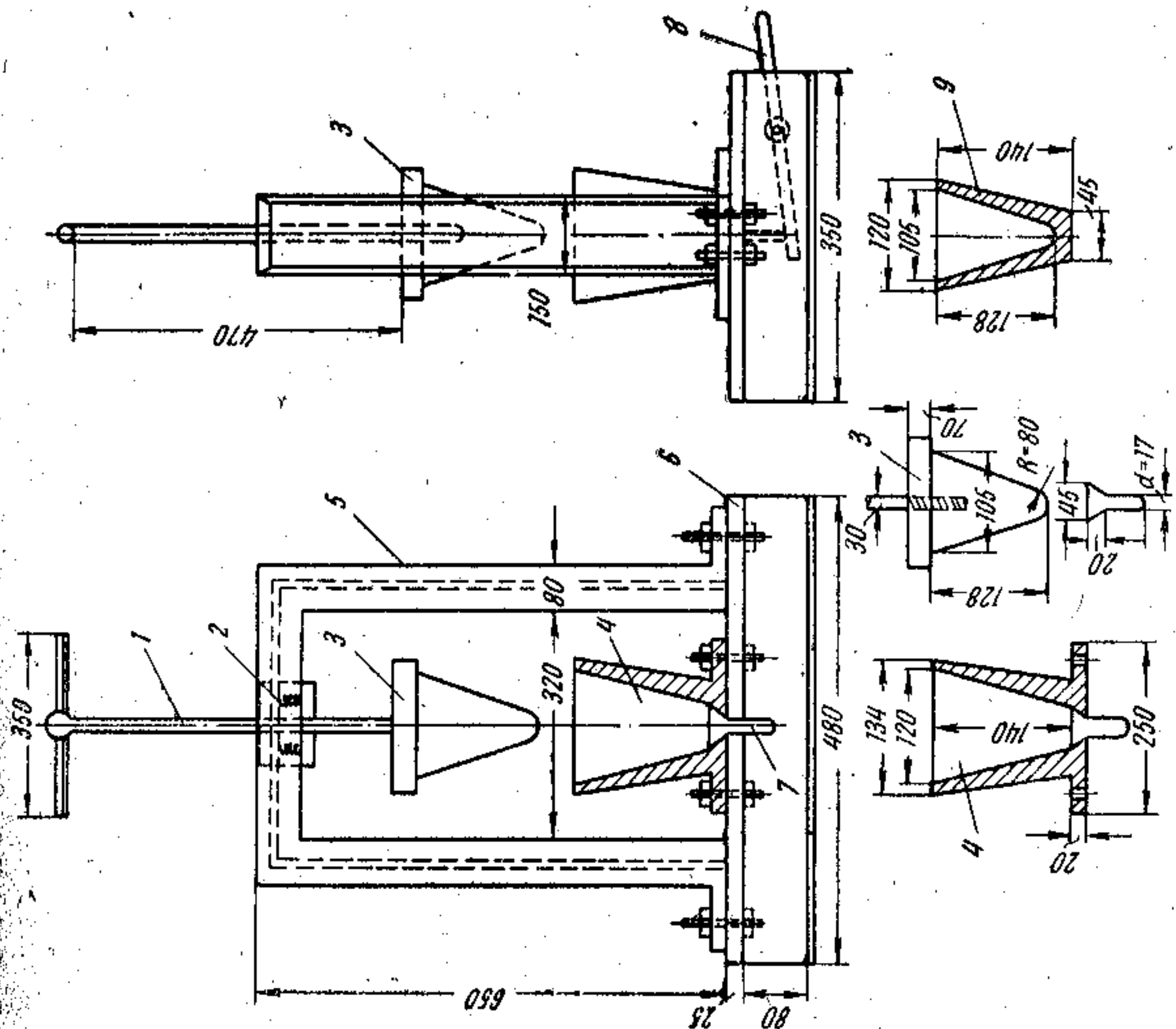


Рис. 104. Ручной пресс для изготовления шамотных тиглей (лаборатория Дарасунского рудоуправления):
 1 — шток; 2 — направляющая муфта; 3 — боек; 4 — матрица; 5 — опорная дуга; 6 — плита железная; 7 — сердечник; 8 — рычаг 9 — тигель

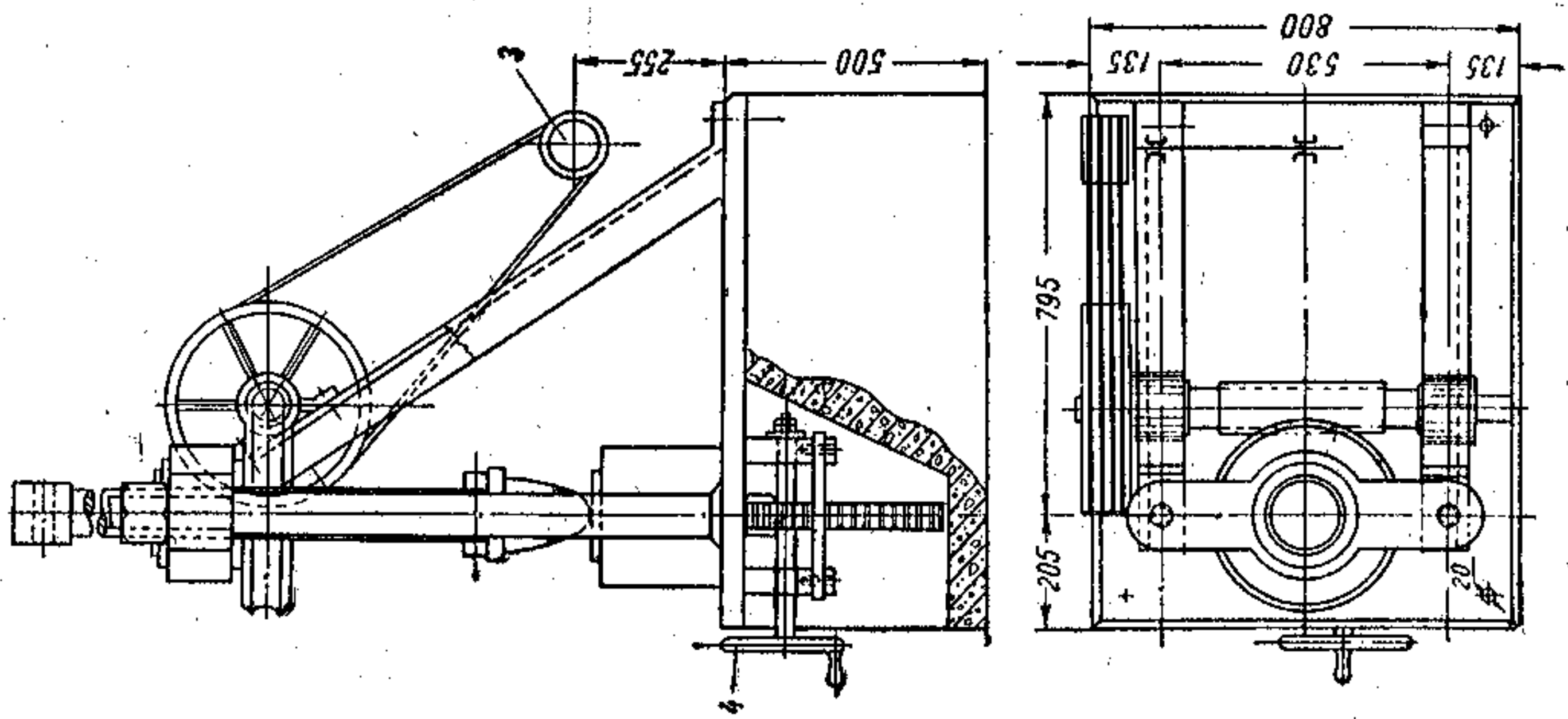


Рис. 105. Механический пресс для шамотных тиглей:
 1 — пуансон 2 — матрица; 3 — электродвигатель; 4 — рукоятка для подъема матрицы; 5 — каркас

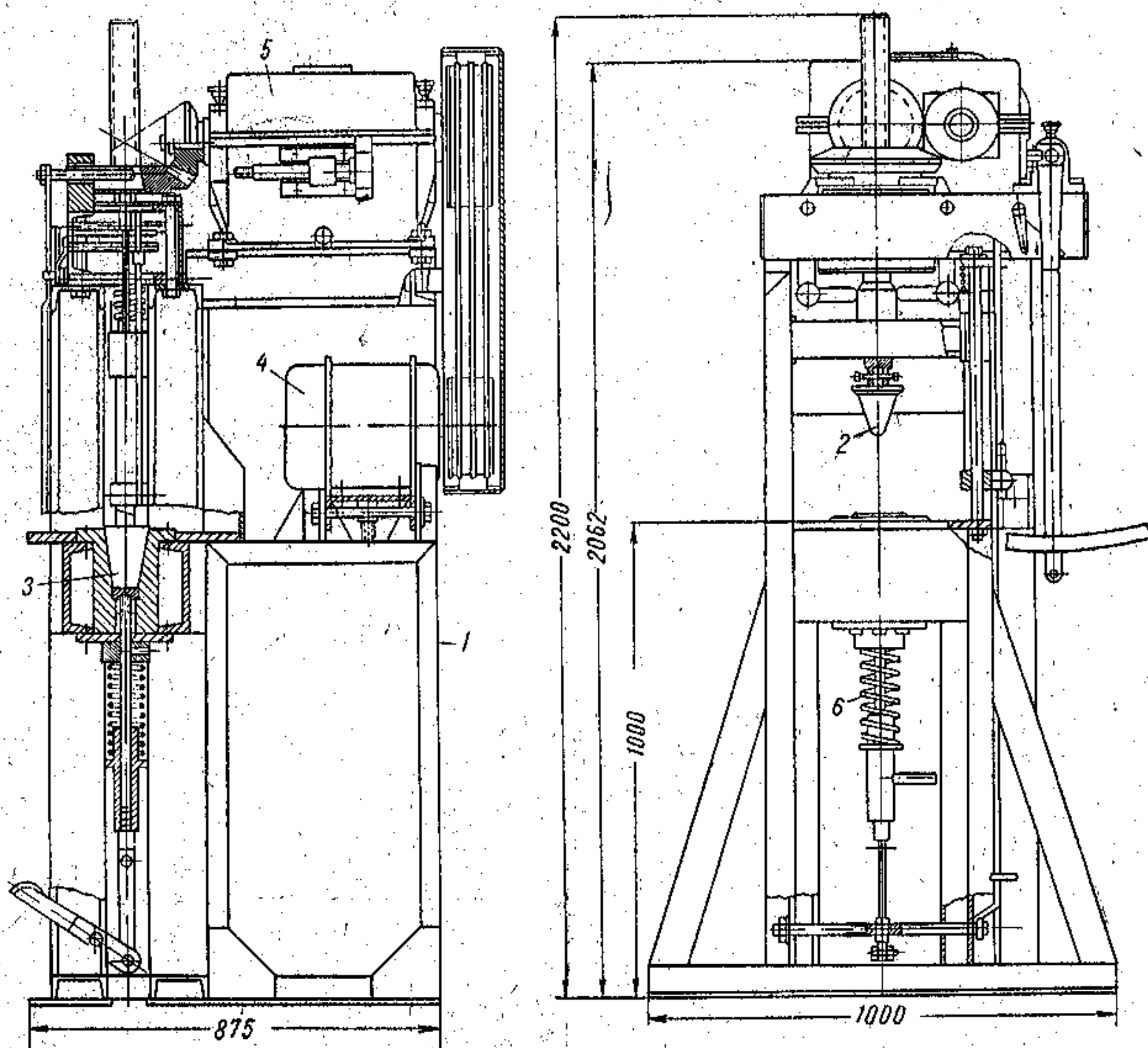


Рис. 106. Пресс для шамотных изделий конструкции Уфимского завода горного оборудования:
1 — металлический каркас; 2 — поршень с пуансоном; 3 — матрица; 4 — электродвигатель;
5 — редуктор; 6 — пружина

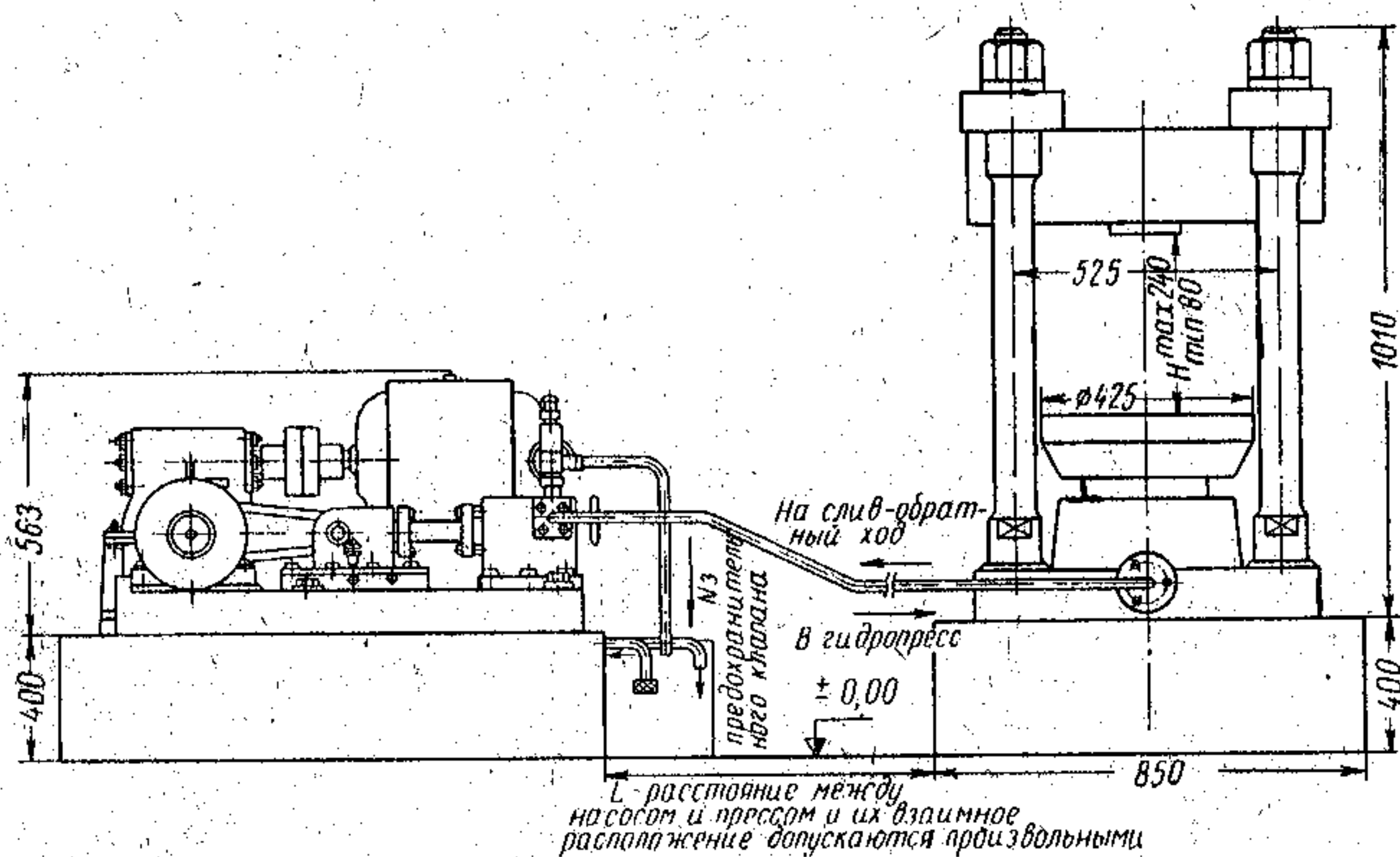


Рис. 107. Гидравлический пресс для изготовления тиглей

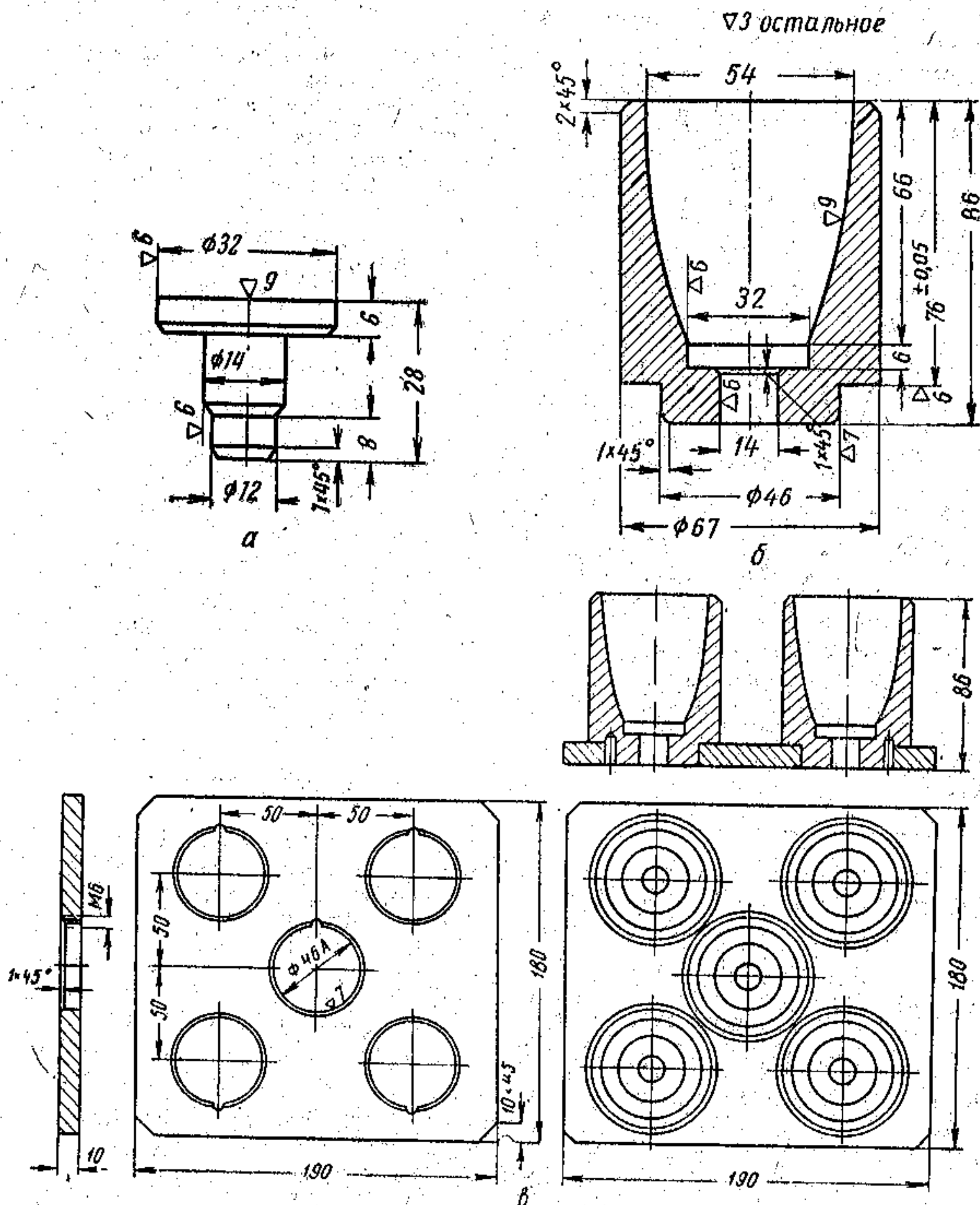


Рис. 108. Групповая пресс-форма для тиглей:
а — выталкиватель; б — стакан; в — плита

Техническая характеристика гидропресса приведена ниже.

Рабочее давление:	
Мн/м^2	9,8
ат	100
Усилие на прессе при давлении 9,8 Мн/м^2 (100 ат):	
Мн/м^2	4,9
ат	50
Число двойных ходов плунжера в минуту	72
Ход поршня пресса, мм	160
Скорость подъема поршня, мм/мин	100
Максимально допустимое давление:	
Мн/м^2	14,7
ат	150
Электродвигатель:	
мощность, кВт	7
число оборотов в минуту	1440

Пресс работает на масле марки веретенное.

Тигли сушат в течение 10—30 дней вначале при комнатной температуре, затем в теплом обогреваемом помещении (около 4—5 дней), после чего их обжигают в течение 8—12 ч. Хорошие пробирные тигли при работе на жидком топливе, газе и электричестве выдерживают до 16—18 плавок.

В табл. 26 приведены типовые размеры шамотных пробирных тиглей, применяемых в различных пробирных лабораториях. Общий вид тигля дан на рис. 109.

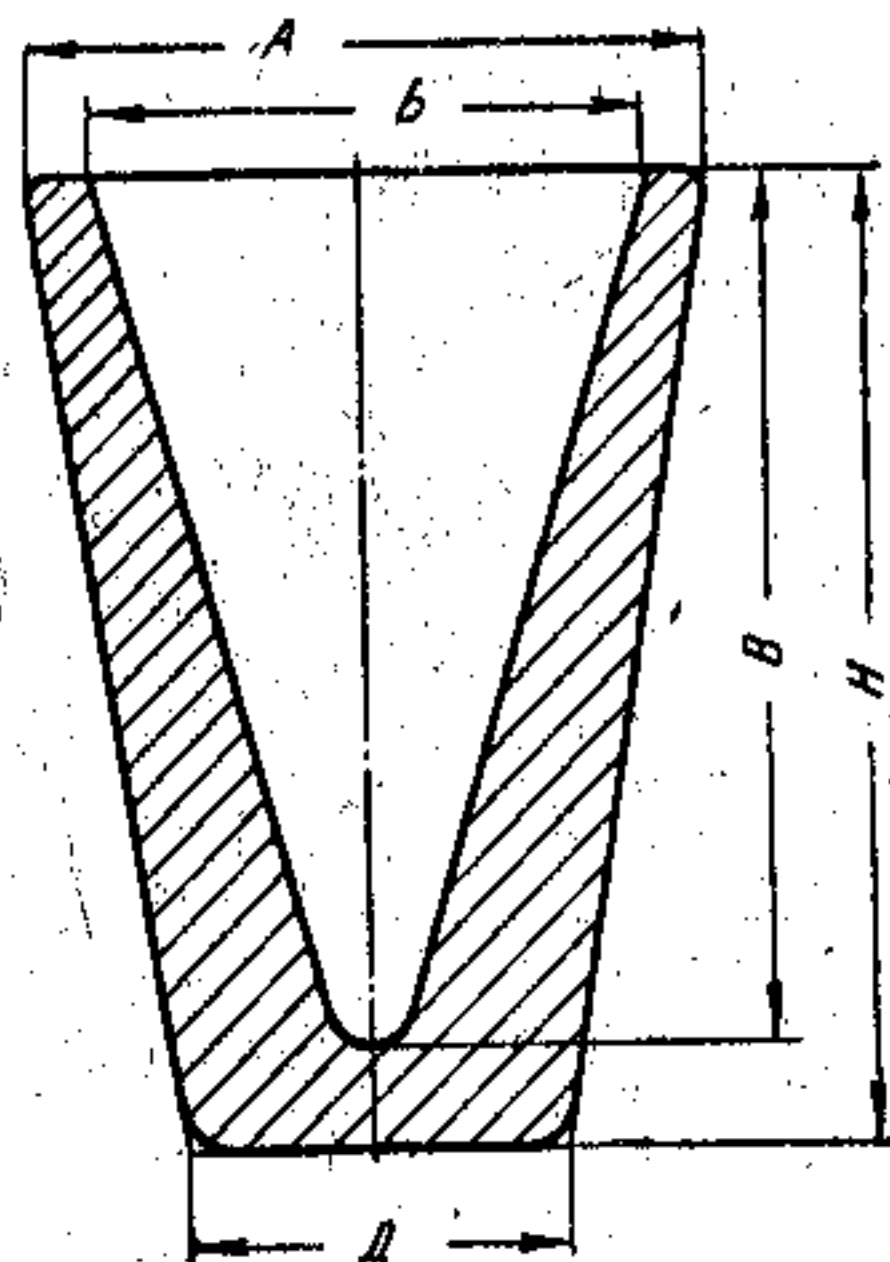


Рис. 109. Шамотный тигель для плавки проб

Таблица 26

Типовые размеры
пробирных тиглей

Наименование учреждения или предприятия	Размеры, мм					Емкость, см ³
	A	B	B	H	Д	
Ключевская лаборатория	115	105	112	130	55	—
	140	130	140	160	80	—
Институт «Иргиредмет»	120	100	190	210	—	550
	110	90	100	120	—	300
	70	55	70	85	—	100
	55	40	60	75	—	50
Дарасунская лаборатория	120	105	128	140	45	—
Аффинаж- ные заводы	110	90	140	155	55	750
	54	41	54	66	32	—
Кыштым- ский завод	130	110	190	60	—	1000
	120	100	165	55	—	750
	110	95	155	50	—	500
	75	60	100	40	—	100
Завод вто- ричных драго- ценных ме- таллов	—	70	—	100	—	—
	—	53	—	57	—	—
Московская пробирная инспекция	70	—	—	105	—	—
	97	—	—	147	—	—
	110	—	—	165	—	—

§ 58. Шерберы

При изготовлении шерберов (рис. 110) применяют шихту, состоящую из 50% глины и 50% шамота или 40% глины, 50% шамота и 10% речного песка. Шерберы сушат и обжигают так же, как и другие пробирные изделия.

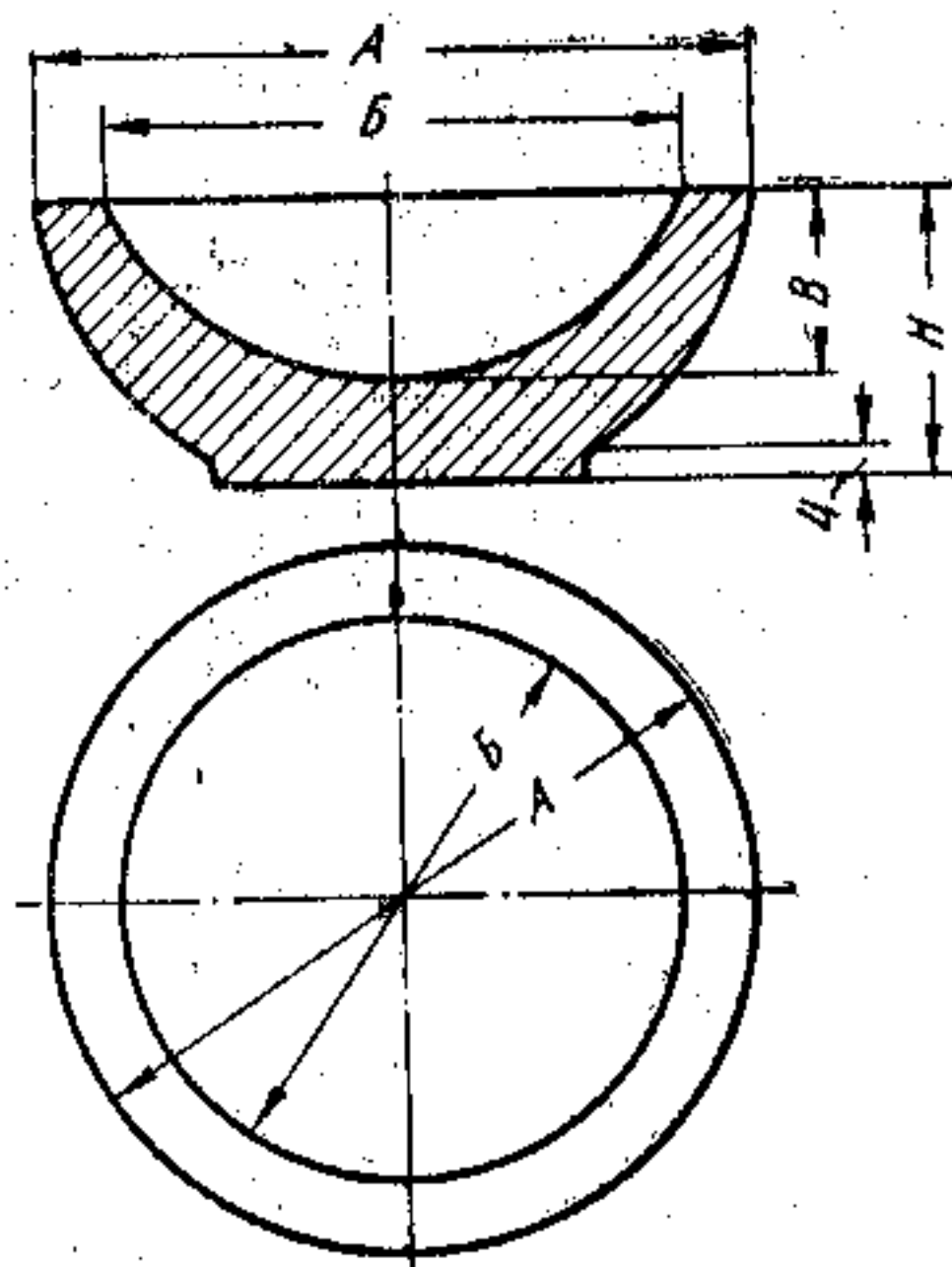


Рис. 110. Шамотный шербер

За 8-ч рабочую смену один рабочий может изготовить вручную 360—400 шерберов. Применяя гидропресс, за одну операцию можно отштамповать до 7 шерберов. Групповая пресс-форма для изготовления шерберов представлена на рис. 111.

Размеры наиболее употребительных шерберов характеризуются данными табл. 27.

Таблица 27

Типовые размеры шерберов

Наименование учреждения или предприятия	Размеры, мм			
	A	B	B	H
Кыштымский завод	75	60	20	30
Московская пробирная инспекция	75	60	18	32
Московский завод спец- сплавов	75	60	15	35
Гинцветмет	68	56	21	30
Минцветметзолото	65	50	20	35
Иргиредмет	82	72	16	28
Аффинажные заводы	65	50	20	34
	64	54	15	27
	68	58	24	40

Для анализа шерберной пробой меди-
стых материалов, вызывающих повышенное
разъедание шерберов, на Ленинградском

монетном дворе успешно применяют следующий состав огнеупорной массы для изготовления шерберов: 40% огнеупорной глины, 45—50% шамота и 10—15% корунда. Глину и шамот просеивают через сито 0,5 мм, корунд — через сито 0,3 мм. Тщательно перемешанную смесь смачивают 20—22% воды от массы смеси и из полученного теста прессуют шерберы. Перед употреблением шерберы сушат в течение двух недель, а затем обжигают в течение 7 ч при температуре до 900° С.

Изготовленные таким образом шерберы с толщиной стенок 6—8 мм обладают высокой стойкостью против разъедания, имеют после плавки чистую глянцевую поверхность и выдерживают до 20 плавов.

§ 59. Капли

В пробирных лабораториях капли изготавливают чаще всего вручную с помощью ручного пресса (рис. 112, 113) или на прессе улучшенной конструкции (рис. 114). Основные рабочие детали здесь, как и в предыдущих приборах, — пуансон и матрица (рис. 115, 116). При механическом прессовании иногда штампуют по несколько штук капель за одну операцию.

Пресс для изготовления капель состоит из матрицы и пуансона, величины которых определяются формой и размером капель.

Заготовленную сырую кость обжигают в горне, измельчают и промывают в воде для

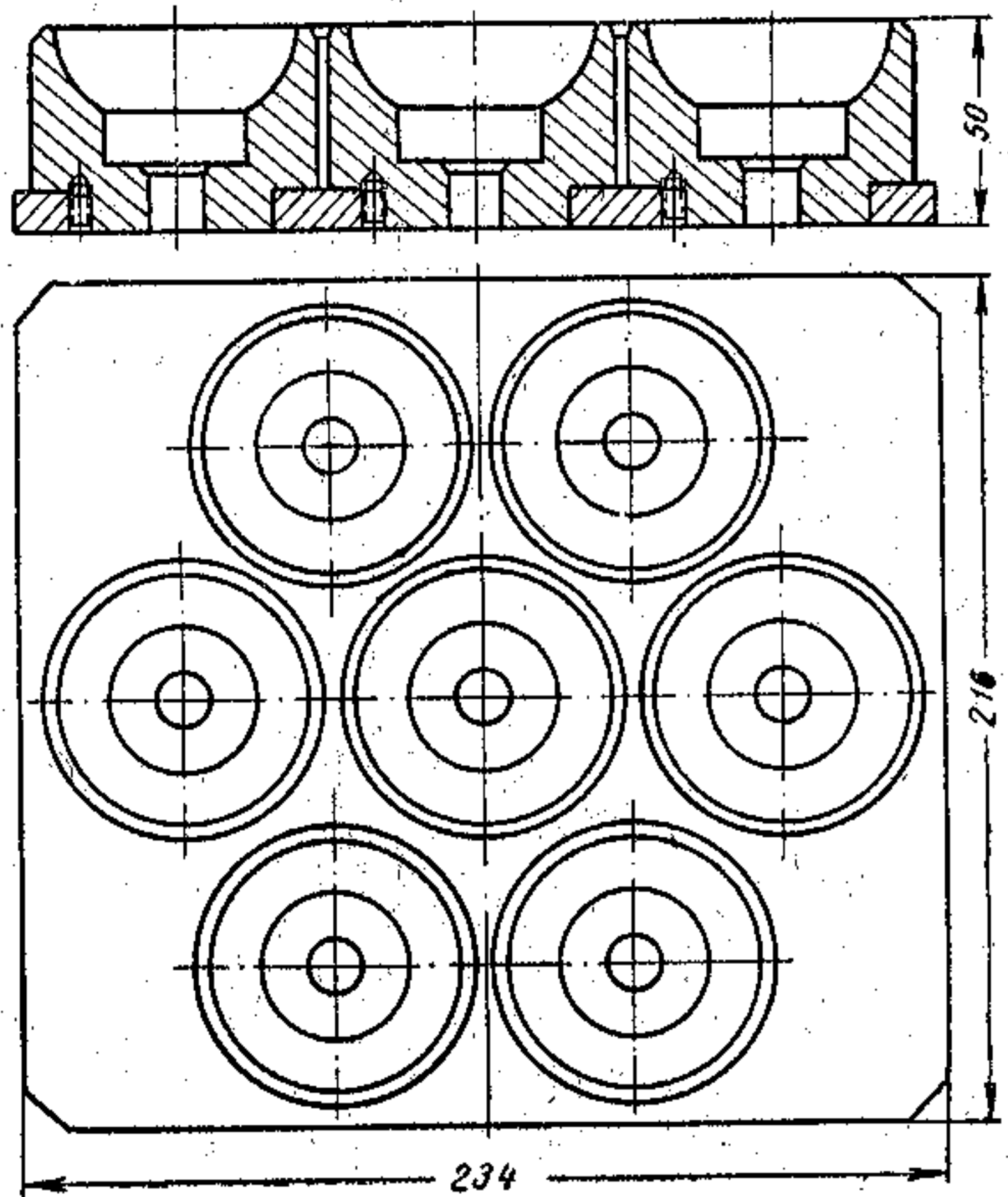


Рис. 111. Групповая пресс-форма для шерберов

ной золе добавляют 15% цемента, смесь слегка увлажняют (до 10% влаги), после чего прессуют капли. Сырые капли предварительно подсушивают на стеллажах в течение 3 и более месяцев.

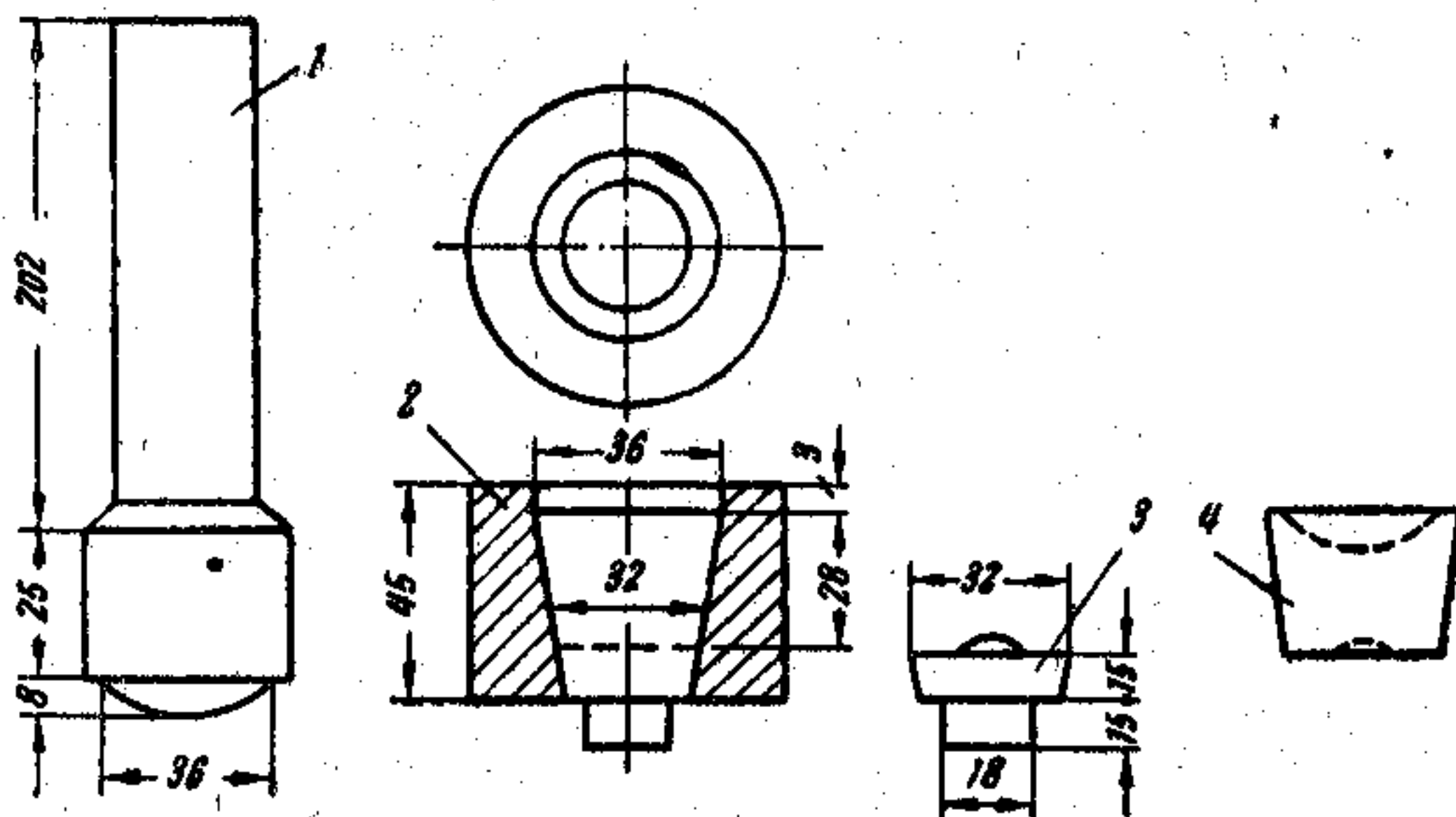


Рис. 112. Ручной пресс для изготовления капель:

1 — пуансон; 2 — матрица; 3 — сердечник; 4 — капля

растворения воднорастворимых щелочей. Осадок костяной золе подсушивают и просеивают через сито 0,14—0,17 мм. К костя-

Недельный или полумесячный запас капель перед их употреблением рекомендуется держать в теплом месте.

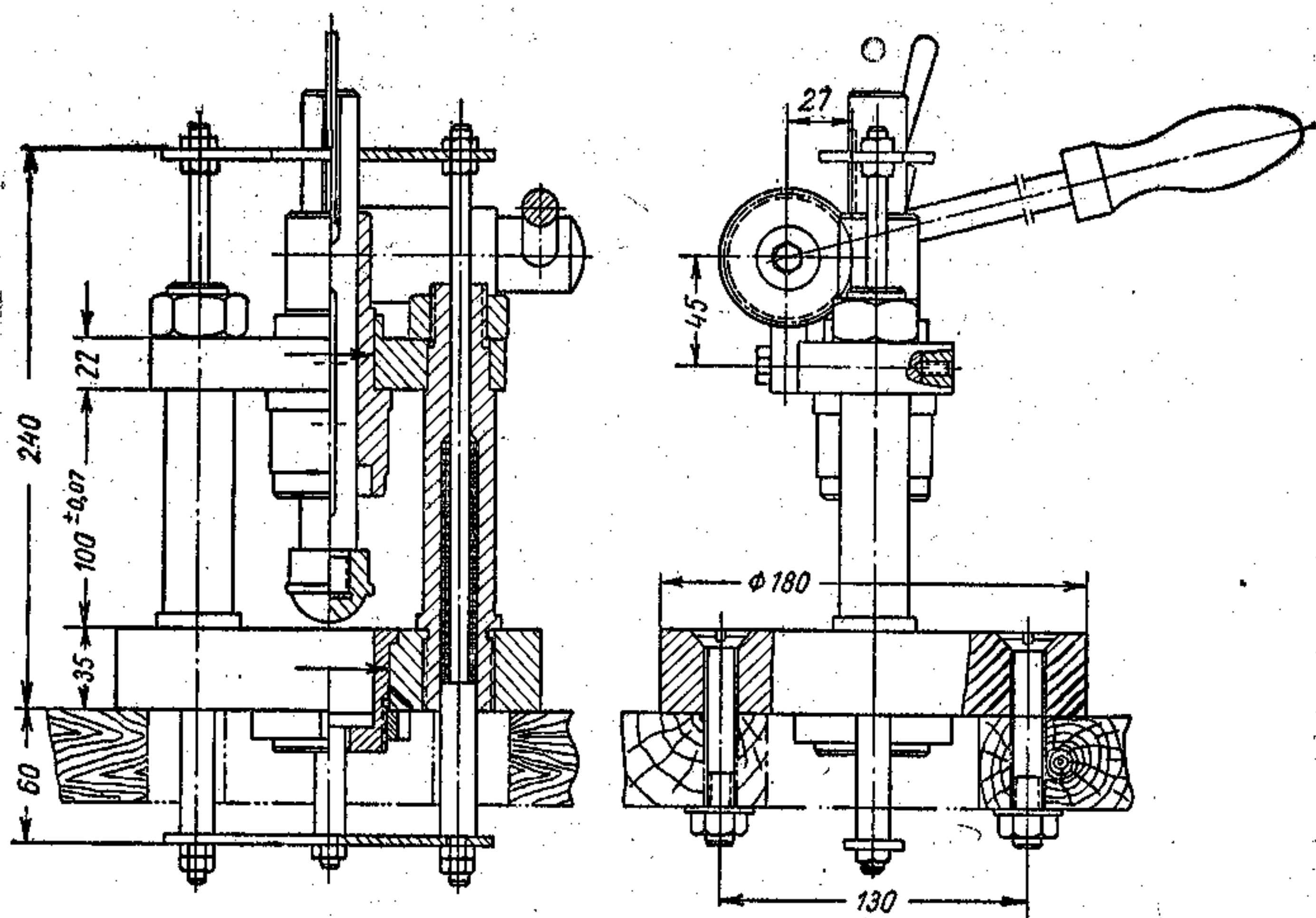


Рис. 113. Общий вид ручного пресса для изготовления капель

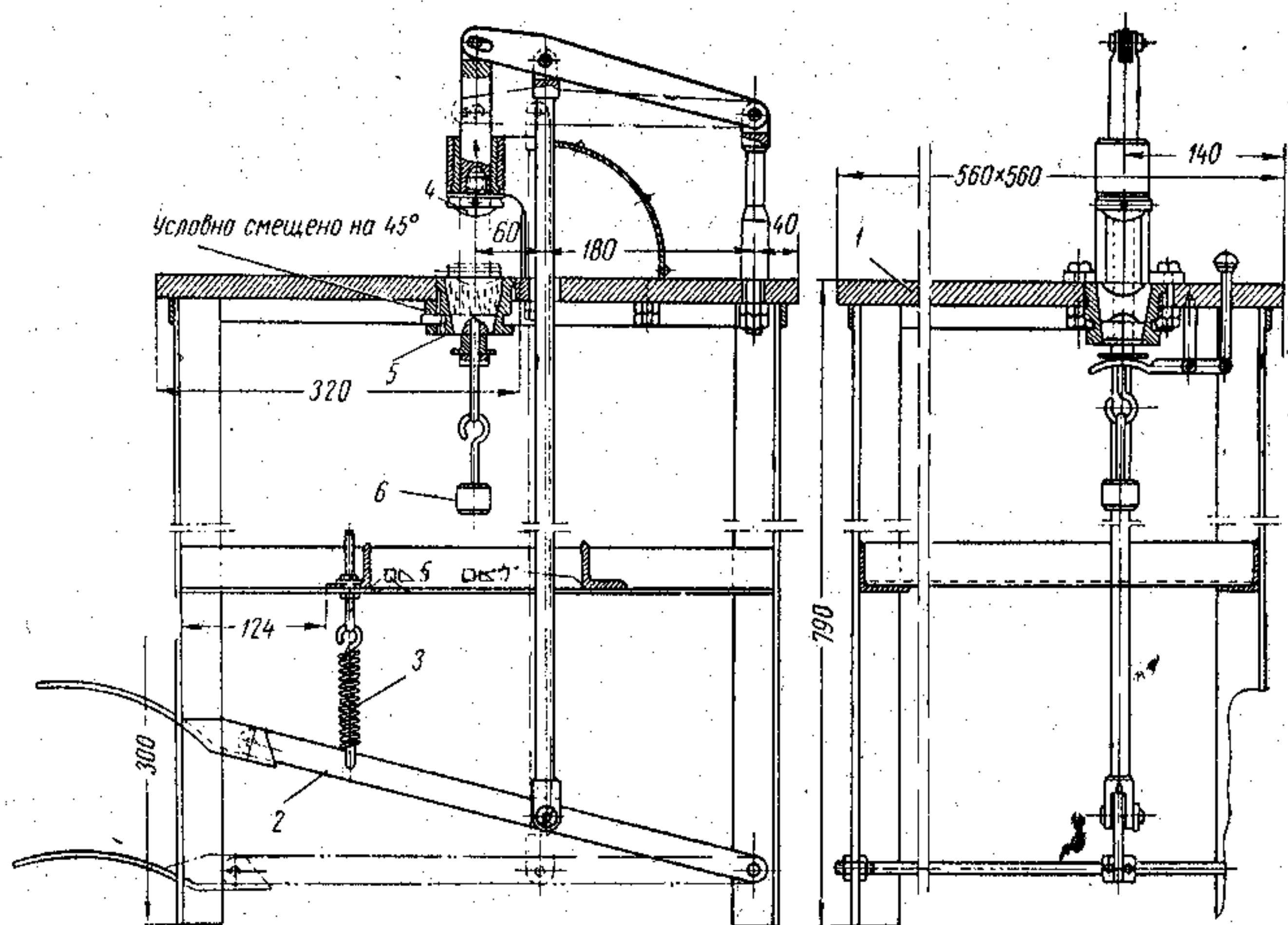


Рис. 114. Ножной пресс для изготовления капель (Гинцветмет):

1 — каркас; 2 — ножная педаль; 3 — пружина; 4 — пуансон; 5 — матрица; 6 — оттягивающий контргруз

Таблица 28

Типовые пробирные капли

Наименование учреждения или предприятия	Размеры, мм				Исходный материал	Крупность исходного материала	Состав капель	Способ изготовления	Примечание
	А	Б	В	Г					
ЦНИГРИ	48 28	40 20	32 22	9 6	Магnezит- цемент	100% —0,147 мм	3 части магнезита и 1 часть цемента по объему	Ножной пресс ударного дей- ствия	Внизу име- ется углубление
Московская инспек- ция пробирного над- зора	40 30 25	33 20 12	30 22 20	8 6 6	Цемент марки 600	—	На 2 кг цемента 120 мл воды	Ручной винто- вой пресс	—
Московский завод спецсплавов	47 30	34 20	35 32	7 6	Цемент	—	—	Ручной винто- вой пресс	—
Завод вторичных драгоценных металлов	43 30	34 23	28 22	13 9	Магnezит- цемент	—0,208 мм	3 части магнезита и 1 часть цемента по объему	Ручной пресс	—
Гинцветмет	48 28	40 20	28 22	9 6	Магnezит- цемент	0,104— —0,147	3 части магнезита и 1 часть цемента по массе	Ножной пресс ударного дей- ствия	Внизу име- ется углубление
Мицветметзолото	47 28	38 23	33 23	8 6	Магnezит- цемент	—	85% магнезита и 15% цемента	Ручной удар- ный пресс	—
Московский меде- электролитный завод					Магnezит- цемент	—0,147 мм	85% магнезита и 15% цемента	Ручной винто- вой пресс	—
Иргиредмет	40 30	33 27	23 25	7 5	Костяная зола —	50% —0,104 мм —	80% костяной золы и 20% цемента. При изготовлении 10% воды и 1% поташа	Ручной пресс —	Для обычного купелирования Для квартова- ния проб
Ключевская лабора- тория	45 40	35 30	52 30	8 8	Цемент —	— —	— —	Ручной пресс —	Для обычного купелирования Для мокрых проб
Аффинажные заводы	40 28 25 22	30 20 18 17	35 20 18 16	8 5 4 3	Магnezит- цемент	50% —0,104 мм	—	Ручной пресс	

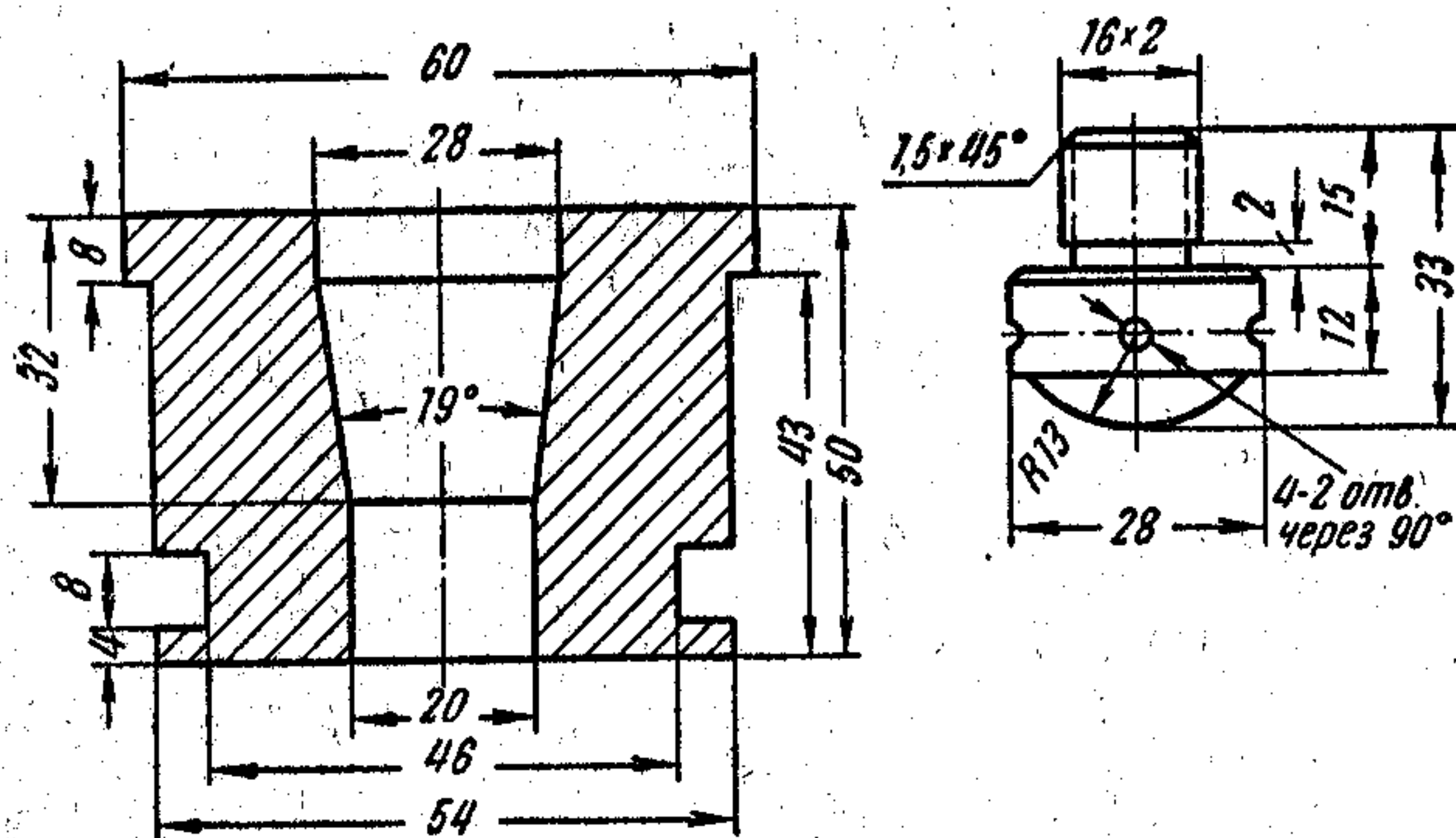


Рис. 115. Пуансон и матрица для изготовления капель диаметром 28 мм

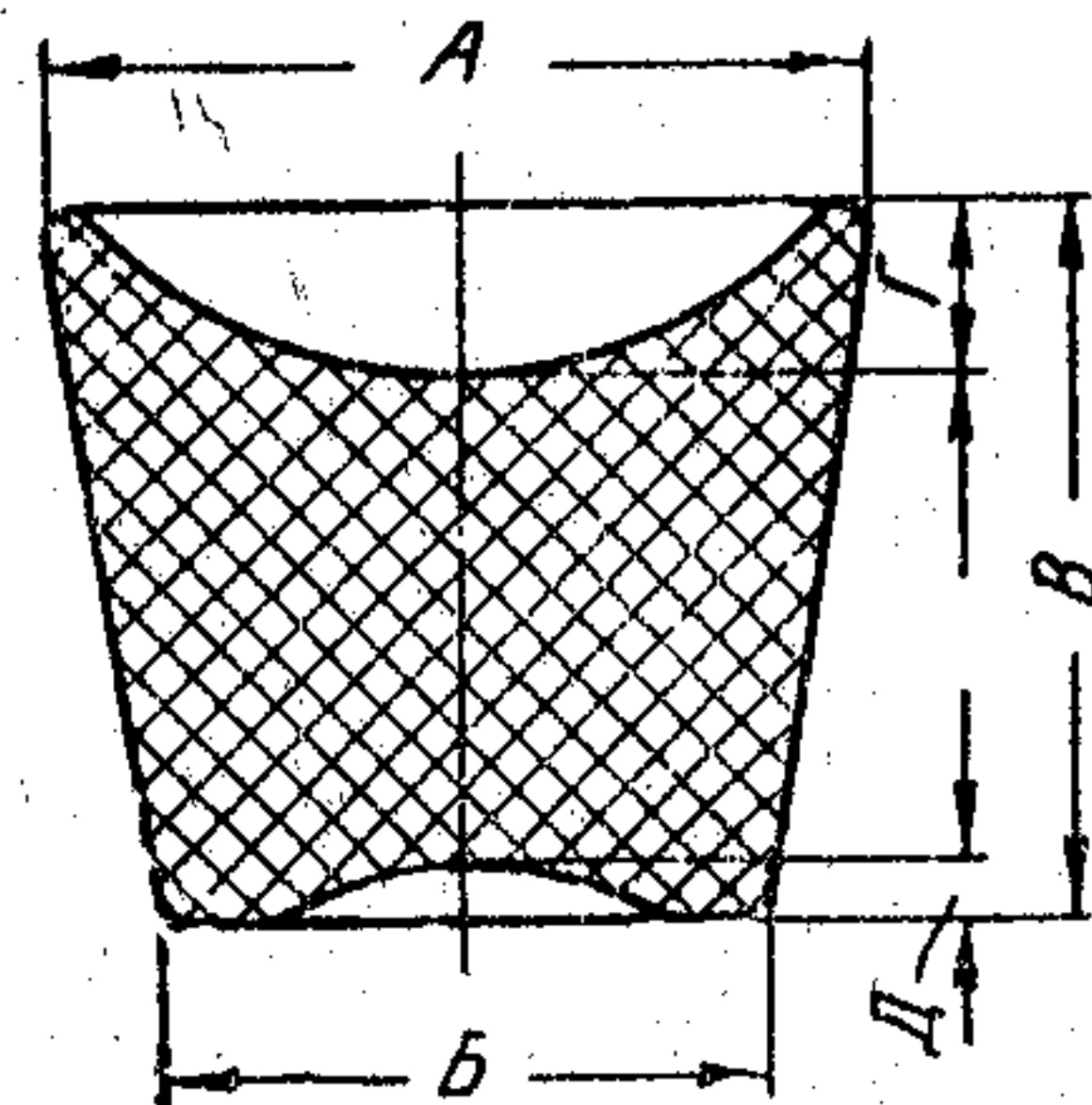


Рис. 117. Капель (общий вид)

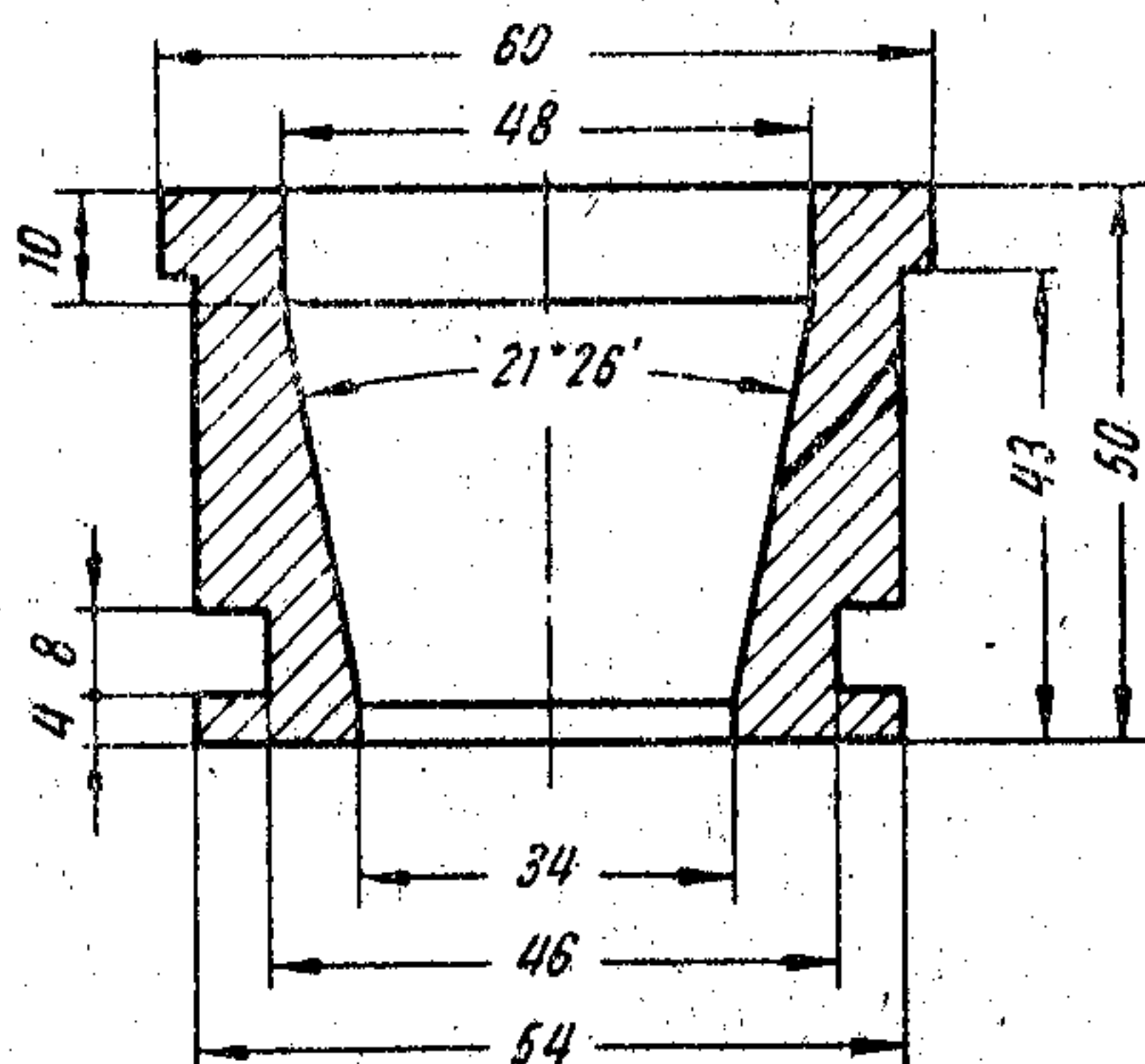
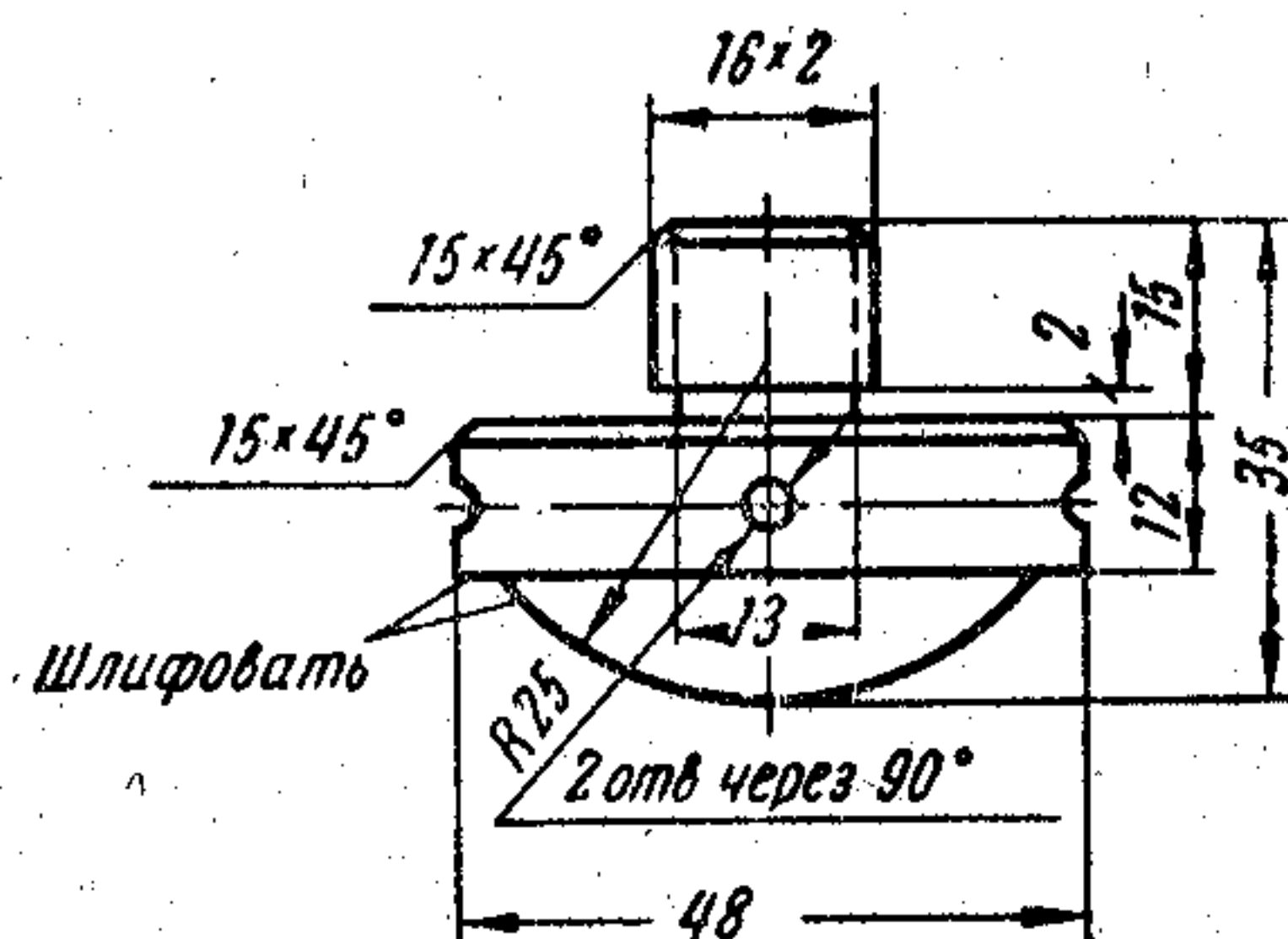


Рис. 116. Пуансон и матрица для изготовления капель диаметром 48 мм



Характеристика пробирных капель, применяемых в различных пробирных лабораториях, дана в табл. 28 и на рис. 117.

Инженер-металлург Д. Д. Бронников (трест «Каззолото») предложил следующий способ изготовления магнезитовых капель. Магнезитовый кирпич измельчают до 0,15—0,07 мм. К подготовленному материалу добавляют 5% раствора хлористого магния с плотностью 1,28 г/см³ и 7% воды от массы магнезита. Поскольку подготовленная масса начинает схватываться уже через 25—30 мин, ее приготавливают порциями по 1—3 кг. Капли сушат в течение трех суток при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 80°С в течение полутора суток.

Перед употреблением капли прокаливают в муфеле. По данным И. Д. Фридман [53], наиболее низкие потери золота и серебра наблюдаются на каплях, изготовленных из магнезитового кирпича. Наилучшие результаты купелирования были получены при измельчении магнезита до крупности

зерна — 0,2 мм и следующей ситовой характеристике исходного материала:

Крупность	—0,2 +0,15	—0,15 +0,074	—0,074
класса, мм			
Выход, %	20	16	64

Оценка качества купелей

Серебро в процессе купелирования теряется в основном вследствие всасывания в каплю (свыше 90%) и около 10% за счет улетучивания. Величина потерь зависит от температуры муфеля, места, занимаемого каплей в муфеле (топографический фактор), состава сплава, состава и формы капель.

С теоретической точки зрения потери серебра (или золота) можно подразделить на две формы: а) истинные потери и б) определяемые потери.

Поскольку в состав получаемого королька, кроме благородных металлов, входят еще и примеси, определение истинных потерь благородных металлов усложняется.

Вместе с тем при промывке золотой корточки декантацией, а также при наличии за- сады серебра истинная величина потерь золота в известной мере может быть искажена, не говоря уже о том, что часть благородных металлов впитывается в пористую массу капли.

Способ меченых атомов, с помощью которого можно определять количества вещества менее 10^{-6} г без выделения и очистки его, позволяет избежать этих неточностей.

Исследование, проведенное И. Д. Фридман [53—55] по изучению потерь серебра на различных по составу и форме каплях с радиоактивным серебром Ag^{110} , имеющим период полураспада 270 дней, позволило установить некоторые зависимости потерь серебра от всасывания при различном составе и форме каплей. Опыты показали, что наилучший материал для изготовления каплей, обеспечивающий минимальные потери, это магнезитовый кирпич, а также магнезит в виде металлургического порошка крупностью — 0,15 мм. В качестве оптимальных размеров каплей автор рекомендует: для рудных проб и продуктов: диаметр (верхний) 30—34 мм, высоту 26 мм, глубину чашечки 11 мм; для сплавов соответственно 20, 18 и 7—8 мм. Влажность массы для формовки каплей не должна превышать 9—10%. Автор сравнивает потери серебра от всасывания на различных сортах каплей:

	Интенсивность излучения поверхности капли, имп/мин
Из цемента марки 500 (Ленингорск), глубина чашечки 8 мм	121
Из цемента марки 400 (Усть-Каменогорск), 8 мм	142
Из цемента марки 400 (Усть-Каменогорск), 13 мм	116
Цементно-костяная масса с 30% костяной муки (Усть-Каменогорск), 8 мм	86
Магнезитовая с жидким стеклом (Пышма), 8 мм	60
Магнезитово-костяная (Карабаш), 8 мм	65
Цементно-магнезитовая с 25% цемента ВДМ (Москва), 11 мм	55
Цементно-магнезитовая с 15% цемента и 85% магнезита (ЦНИГРИ), 8 мм	60
Цементно-магнезитовая с 25% цемента (Гинцветмет), 8 мм	66

И. Д. Фридман справедливо подчеркивает необходимость устранения весьма существенного разнобоя, создаваемого в результате использования различных материалов при изготовлении каплей, что затрудняет довести потери благородных металлов через всасывание до минимальных и постоянных величин.

Последние работы советских пробиреров и исследователей позволяют рекомендовать для купелирования проб типоразмеры каплей, приведенные на рис. 117 и в табл. 29.

Таблица 29

Размеры каплей для плавки различных свинцовых сплавов

Назначение капли	Размеры, мм			
	А	Б	В	Г
Для рудных проб и продуктов	35—38	29	26	11
	55	42	32	11
Для сплавов и квартования	25	12—15	13—20	8

Примечание. Минимальные потери благородных металлов обеспечивают только глубокие капли.

§ 60. Лодочки для обжига проб

Для изготовления лодочек используют сухую просеянную огнеупорную глину, из-

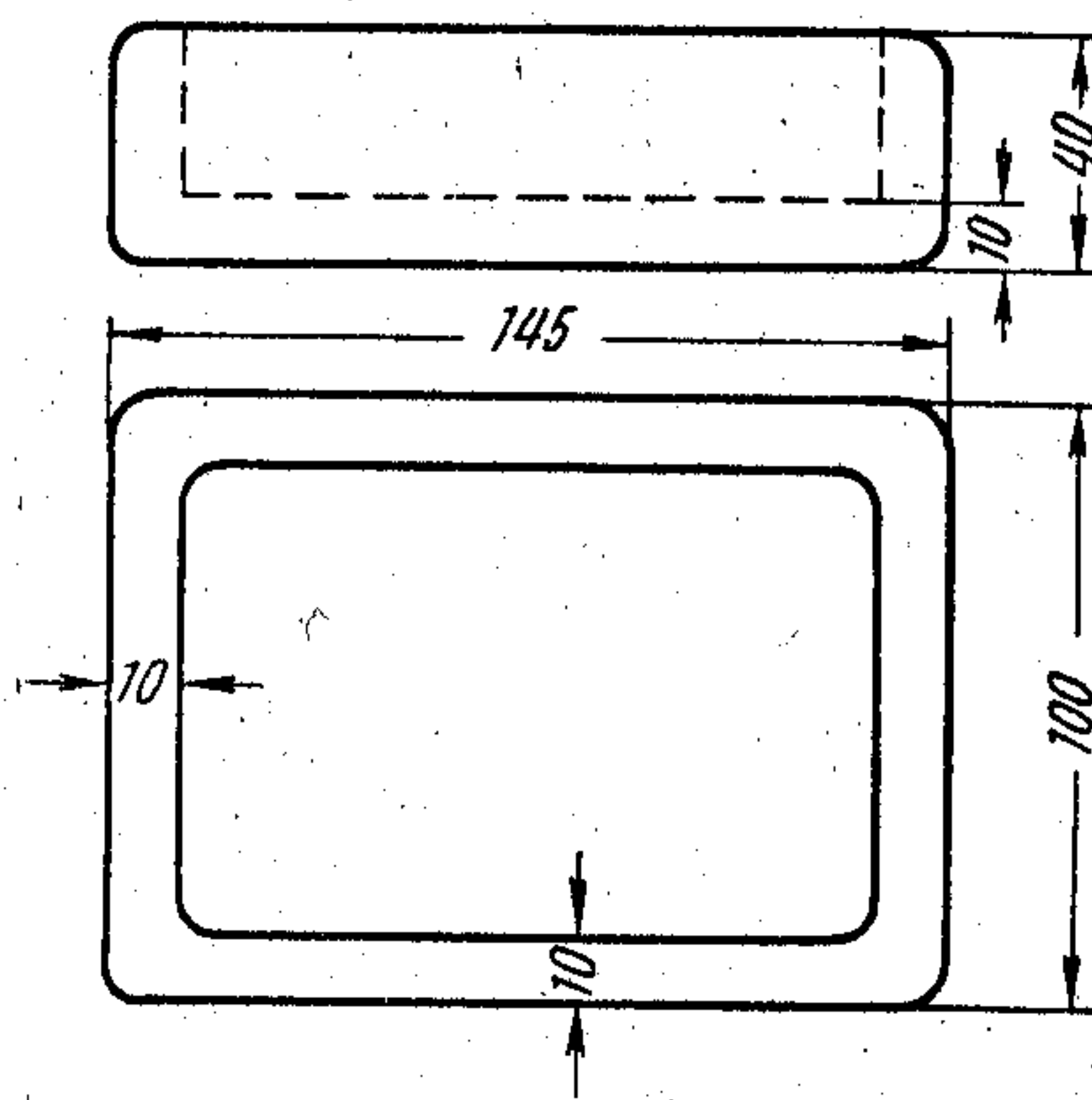


Рис. 118. Шамотная лодочка для обжига проб

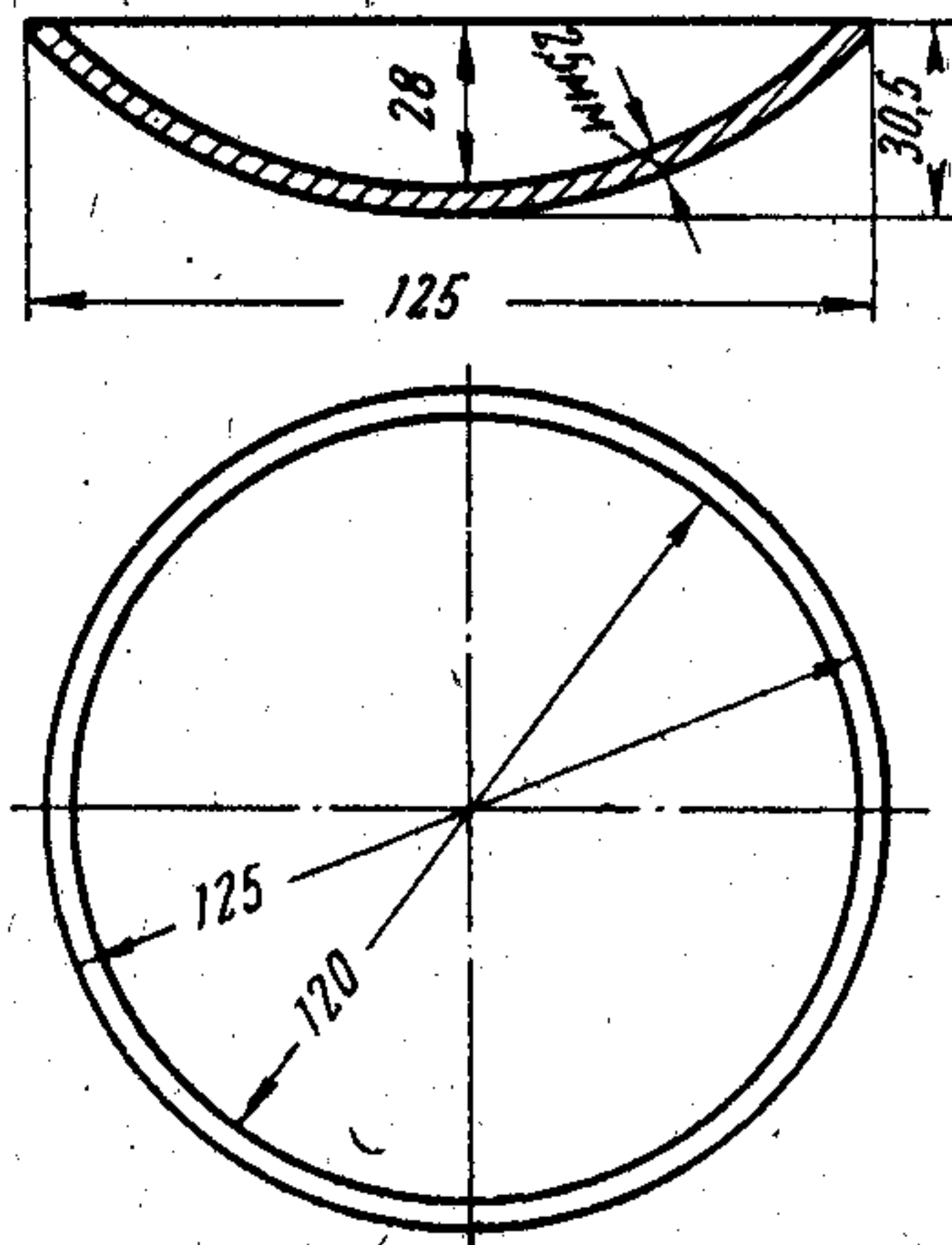


Рис. 119. Металлическая лодочка для обжига проб

мельченную до 0,7 мм, и просеянный дробленый шамот (1 : 1), предварительно смоченные водой (12—15%).

Лодочки формируют с помощью деревянной модели, состоящей из коробки, подкладной доски и верхней матрицы.

Готовые лодочки подсушивают в течение 10—15 дней и направляют в работу без предварительного обжига.

Хорошо изготовленная лодочка для обжига проб выдерживает от 50 до 80 операций.

Один рабочий в течение смены может изготовить из подготовленного материала 60—80 лодочек.

В лаборатории ЦНИГРИ для обжига проб пользуются лодочками, изготовленными Кыштымским огнеупорным заводом (рис. 118).

Хорошо также зарекомендовали себя металлические штампованные лодочки, применяемые для обжига сульфидных проб в лаборатории Красноуральского медеплавильного комбината (рис. 119).

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ

§ 61. Общие сведения

В настоящее время пробирный анализ — один из основных методов определения многих благородных металлов.

Отличительная особенность пробирного анализа состоит в том, что благородные металлы в этом случае определяют без предварительного отделения их от других компонентов, входящих в состав анализируемого материала.

При пробирном анализе можно использовать для определения благородных металлов гораздо большие навески вещества, чем это допускается при химическом методе анализа.

Для извлечения благородных металлов в пробирном анализе пользуются свойством расплавленного металлического свинца или меди хорошо растворять металлические золото и 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 при высоких температурах. Этот процесс называется купелированием. В общем виде пробирный метод анализа материалов на золото и серебро можно представить в виде следующей схемы:

- 1) шихтование;
- 2) плавка на свинцовый сплав;
- 3) шерберование сплава (при необходимости);
- 4) купелирование;
- 5) взвешивание суммы благородных металлов;
- 6) разваривание королька;
- 7) промывка, сушка, прокаливание;
- 8) взвешивание золотой корточкой.

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, свинцовый блеск, цинковая обманка и др.).

В качестве коллектора для извлечения благородных металлов чаще всего используют свинцовые соединения, в том числе окись свинца — глет (PbO), реже сурик (Pb_3O_4), иногда плюмбит (Na_2OPbO) или уксуснокислый свинец $[Pb(CH_3COO)_2]$, которые в процессе плавки восстанавливаются до металлического свинца.

Руда обычно состоит из двух частей: металлосодержащей (ценной части) и пустой породы. Минералы 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 другие относятся ко второму классу.

Анализируемая руда может быть кислой или основной в зависимости от преобладания в ней той или другой группы окислов пустой породы, образующих шлак.

§ 62. Пробирные реактивы

Реактивы, употребляемые при пробирном анализе, можно классифицировать следующим образом:

- 1) флюсы или растворяющие реактивы (кислые или основные);
- 2) окислители — вещества, легко отдающие свой кислород другому веществу;
- 3) восстановители — вещества, способствующие восстановлению металлов из химических соединений;
- 4) осадители или десульфуризаторы — вещества, которые энергично соединяются с серой и способны выделять ее из некоторых соединений с металлами;
- 5) коллекторы — собирающие или концентрирующие вещества;
- 6) реактивы, предохраняющие пробу от доступа воздуха и применяемые в виде так называемых покрывок.

Флюсы

Флюсы представляют собой вещества, способные переводить тугоплавкие соединения в форму шлаков с понижением температуры плавления. К таким тугоплавким веществам принадлежат кварц, окислы алюминия, магния, цинка и др.

Различают кислые и основные флюсы. К кислым флюсам относятся кварц, измельченное стекло, бура, к основным — сода, поташ и глет.

Кварц SiO_2 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, меди).

Измельченное стекло $xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$ употребляется в некоторых случаях вместо кварца. Обыкновенное оконное стек-

ло представляет собой силикат окиси кальция и окиси натрия, содержащий избыток кремнезема.

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ употребляется в сыром, кальцинированном или в плавленом виде. Сырая бура (водная) сильно вспучивается при нагревании вследствие выделения воды, что может вызывать потери металлов при анализе, поэтому при плавке проб предпочитают пользоваться прокаленной (безводной) или измельченной плавленной бурой. Бура плавится при низкой температуре (741°C) и способствует образованию жидкоплавкого шлака, полному разложению руды и переводу ее в шлак. Особенно пригодна бура для ошлакования окислов цинка, магния, кальция, железа, марганца, алюминия и применяется для этой цели вместо кремнезема, дающего с указанными основаниями весьма вязкие и тугоплавкие шлаки.

Сода Na_2CO_3 — сильный основной флюс, плавится при 852°C . Обыкновенно пользуются 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 K_2CO_3 употребляется как основной флюс, действие которого аналогично действию углекислого натрия.

Глет PbO — сильно основной флюс, образует легкоплавкие силикаты, легко растворяющие окислы металлов. Глет плавится при температуре 883°C и имеет в пробирном анализе 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 BaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Глет легко реагирует с кремнеземом, поэтому при недостатке в шихте кремнезема он энергично растворяет стенки тигля, содержащие кремнезем, и способствует разъеданию тигля. Глет содержит небольшое количество серебра (6—30 г/т), поэтому каждую новую партию его, поступающую в пробирную лабораторию, следует хорошо перемешать, а затем опробовать на содержание серебра.

Окислители

Кроме кислорода воздуха, окислителями служат: селитра KNO_3 , глет PbO , иногда сурик Pb_3O_4 . Селитра KNO_3 или NaNO_3 является одновременно и основным флюсом.

KNO_3 при температуре выше 336°C в присутствии легкоокисляющихся веществ разлагается, выделяя кислород, окисляющий сульфиды и металлы (особенно свинец и медь). Окислительное действие реак-

тива выражается количеством металлического свинца, окисляемого 1 г окислителя.

Окислительное действие селитры равно около 4 г свинца.

Восстановители

Восстановителями называют реактивы, которые отнимают от окислов весь кислород или часть его и производят полное или частичное восстановление. Действующим началом в большинстве восстановителей служит углерод. Восстановительная способность вещества выражается количеством металлического свинца, восстанавливаемого 1 г восстановителя.

Ниже приводится восстановительная способность основных восстановителей, применяемых в пробирном анализе.

Древесный уголь в виде порошка (C)	25—30
Пшеничная и ржаная мука ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)	10—12
Отруби	12
Винный камень (неочищенный) ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{C}$)	8—12
Винный камень (очищенный) ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	4,5—6,5
Крахмал или декстрин ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) _x	11,5—13
Сахар ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	14,5
Сера (S)	13—19
Железные опилки	4,6
Бумага ($\frac{1}{4}$ газеты)	4

К числу восстановителей относятся также сульфиды и некоторые металлы (железо и др.). Восстановительная способность минералов по Бэгби [28] приведена в табл. 30.

Т а б л и ц а 30
Восстановительная способность минералов, г

Минерал	Формула	Найдено вычислением		Установлено экспериментально
		при окислении до сернистого ангидрида	при окислении до серного ангидрида	
Галенит . . .	PbS	2,6	3,46	3,41
Халькозин . .	Cu_2S	3,9	5,2	—
Арсенопирит .	FeAsS	5,7	6,69	—
Стибнит . . .	Sb_2S_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_7S_8	7,35	9,9	10,0
Пирит	FeS_2	8,6	12,07	11,05

Осадители

Осадители служат для разложения сульфидов свинца, серебра, сурьмы, висмута.

олова и других с выделением соответствующего металла. К ним относятся:

- 1) железо, употребляемое в виде гвоздей или стержней;
- 2) цианистый калий;
- 3) щелочи.

Коллекторы или собиратели

Их назначение собирать благородные металлы в одном корольке. К ним относятся пробирный или зерненный свинец (с температурой плавления 327°C), металлическое серебро (с температурой плавления 960°C) и металлическая медь (температура плавления 1083°C).

Реактивы, предохраняющие пробу от доступа воздуха (покрышки)

Наиболее употребительными из них являются:

1. Хлористый натрий NaCl (температура плавления 803°C) при плавлении образует жидкий слой, плавающий на шлаке, который служит покровом для шихты; он омывает в процессе плавки стенки тигля и препятствует частицам свинца приставать к ним¹.

2. Смесь сухой буры с содой.

§ 63. Операции при пробирном анализе

Кроме хорошо известных приемов аналитической химии, в пробирном анализе производится ряд специальных операций:

1. Накаливание или кальцинирование с целью изменения физического состояния вещества. В пробирной практике накаливание и быстрое охлаждение кварцевых руд производят для облегчения дробления; выделения из веществ некоторых летучих компонентов (CO_2 , H_2O , SO_3 , Hg); прокаливания амальгамы для удаления ртути; отжига сплавов золота и серебра с целью повышения ковкости сплава и ряда других операций.

2. Окислительный обжиг имеет целью окислить и удалить из вещества частично или целиком серу, мышьяк, сурьму. Окислителем служит кислород воздуха.

Большинство сульфидов в процессе обжига переходит в сульфаты, которые при повышении температуры разлагаются на SO_3 и соответствующую окись металла. Температуры разложения сульфатов приведены в табл. 31.

3. Восстановительное нагревание имеет целью восстановить некоторые химические соединения.

¹ В настоящее время избегают применять хлористый натрий в качестве покрышки ввиду улетучивания хлоридов свинца, вредных для здоровья, и повышения потерь золота и серебра.

Таблица 31

Температура разложения сульфатов

Разлагаемый сульфат	Температура $^{\circ}\text{C}$		Продукт разложения
	начала разложения	интенсивного разложения	
FeSO_4	167	480	FeO и SO_3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	492	560	Fe_2O_3 и SO_3
CuSO_4	653	670	2CuO и SO_3
$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	702	736	CuO и SO_3
PbSO_4	637	705	$6\text{Pb} \cdot 5\text{SO}_3$ и SO_3
$6\text{PbO} \cdot 5\text{SO}_3$	952	962	$2\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$ и SO_3
ZnSO_4	702	720	$3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ и SO_3
$3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$	755	767	ZnO и SO_3
NiSO_4	702	736	NiO и SO_3
CoSO_4	720	770	CoO и SO_3

Обжиг проб производят в специальных шамотных лодочках или жаростойких металлических совках.

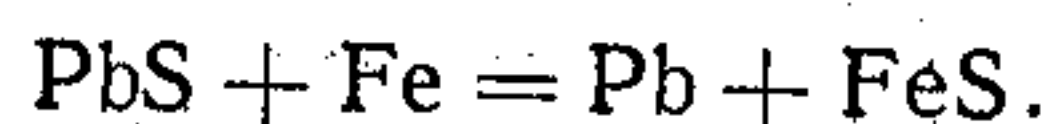
4. Плавление. Различают несколько видов.

Окислительное плавление служит для разделения металлов на основании их различного сродства к кислороду. Легче окисляющиеся металлы переходят в окиси, которые легко шлакуются и удаляются из процесса.

Восстановительное плавление применяется для выделения металлов из их окислов. Породообразующие компоненты переходят в шлак, например восстановительная тигельная плавка проб с глетом и восстановителем.

Растворительное или шлакующее плавление имеет целью перевести в шлак примеси и пустую породу.

Осадительное плавление основано на свойстве железа разлагать металлические сульфиды с выделением соответствующего металла. Например



§ 64. Тигельная плавка на золото и серебро

Плавка предусматривает восстановительно-растворительное плавление навески руды с глетом, восстановителем и флюсами в горне или муфеле и применяется для определения благородных металлов в рудах и других металлургических продуктах. Для плавки выбирают шихту, которая дает легкоплавкий шлак.

В процессе плавки глет легко восстанавливается при низкой температуре. Восстановленный свинец остается в шихте во взвешенном и рассеянном состоянии и легко приходит в контакт с частицами благородных металлов. Почти одновременно с восстановлением глета начинает плавиться бура.

В первый период плавки шлак вязкий вследствие присутствия в шихте буры. В последующей стадии при небольшом перегреве он становится жидким. Расплавленный свинец в виде дождя промывает жидкую массу и растворяет содержащиеся в ней благородные металлы. Свинцовый сплав собирается на дне тигля под слоем шлака.

Одновременно с глетом могут восстанавливаться и другие легковосстановимые окислы металлов. К ним относятся окислы меди, сурьмы, мышьяка. Восстановленные примеси растворяются в свинцовом сплаве. В последнем растворяются также некоторые сульфиды. Сплав становится твердым и хрупким. Присутствие примесей в сплаве затрудняет соединение восстановленных мельчайших капелек свинца и приводит к потерям части их в шлаке. При последующем купелировании сплава, содержащего примеси, повышаются потери благородных металлов.

При большом количестве примесей и сульфидов они могут образовать отдельные продукты: шпейзу — сплав мышьяка, сурьмы, меди, свинца и штейн — сплав сульфидов. Оба эти продукта способны растворять благородные металлы. Руды и продукты, содержащие сульфиды и легковосстановимые примеси, требуют применения особых методов анализа.

Основные продукты тигельной плавки — свинцовый сплав и шлак.

В пробирном анализе для полного извлечения золота и серебра выход свинцового сплава составляет 28—30 г для навески 50 г, или примерно 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. В руководствах по пробирному анализу на эту зависимость обычно не обращалось должного внимания, между тем как соблюдение ее имеет очень важное значение для получения надежных результатов пробирного анализа.

Для руд, содержащих благородные металлы в виде частиц относительно большой величины, необходим меньший выход коллектора, чем для продуктов, содержащих их в виде солей.

Для практически полного извлечения золота и серебра количество восстановленного свинца при плавке навесок до 30 г долж-

но быть не менее навески руды, а при больших навесках — 30—40% от величины навески. Считается, что 28 г свинца могут извлечь все золото и серебро из 50-г навески.

§ 65. Величина навески и степень измельчения исходного материала для анализа

Для тигельной плавки обычно применяют навески 10—100 г, а иногда и 200 г. Правильный выбор величины навески анализируемого материала и степени его измельчения имеет очень важное значение для получения надежных результатов анализа.

В Гинццветмете в дополнение к работам ВНИИцветмета в последние годы проводили работы по определению необходимой степени измельчения проб и величины навесок, подготовляемых для пробирного анализа. 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 зависит¹:

1) от ожидаемого содержания искомого компонента;

Таблица 32

Величина навесок и степень измельчения проб

Интервал содержания золота, г/т	Измельчение не менее, мм	Величина навески не менее, г
< 2,0	—0,044	100
2,0—40,0	—0,104	100
	—0,074	50
	—0,044	10
40,0—60,0	—0,147	100
	—0,104	50
	—0,074	10
60,0—175,0	—0,147	50
	—0,104	10
175,0—300,0	—0,147	25
	—0,104	10

¹ С. И. Митрофанов упростил методику вычислений для определения надежной массы пробы и предложил для этой цели следующую формулу:

$$q = \frac{0,45\alpha\beta Kd^3}{\varepsilon^2},$$

где α — максимальное содержание металла в наиболее крупных зернах; K — коэффициент, характеризующий форму зерна. По Годену он принят равным 0,165, в расчетах Митрофанова — 0,2.

2) от точности, с которой производится опробование;

3) от природы и характера вкрапленности анализируемого компонента.

Анализ большого количества определений благородных металлов, произведенных рядом пробирных лабораторий предприятий цветной металлургии, позволил Гинцветмету дать рекомендации о величине навесок и крупности измельчения проб руд и продуктов цветной металлургии, кроме металлов, шламов, штейнов и клинкеров (табл. 32).

Для шламов при измельчении их до 0,044 мм рекомендуется пользоваться следующей зависимостью:

Содержание золота, %	. . .	>10,0	<10,0
Величина навески, не менее, г		0,5	1,0

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
Величина навески, не менее, г		100

В случае затруднений при анализе больших навесок анализируемых проб (например, при анализе штейнов) определение производится из нескольких параллельных проб и результаты по содержанию благородных металлов берут по суммарной массе корольков, полученных после купелирования параллельных навесок, или производят анализ с предварительной обработкой пробы методом сульфатизации.

Минимальное число навесок, применяемых для анализа руд, штейнов, концентратов, кеков, огарков, хвостов флотации, промпродуктов и металлов устанавливают следующим образом:

При рядовом анализе текущих проб		2
При анализе балансовых проб и проб товарной продукции		3
При арбитражных анализах		4—5
При анализе электролитных и цианистых шламов и других богатых продуктов:		
при рядовом анализе		4
при арбитражном анализе		6

Первая стадия анализа состоит из взятия навески и приготовления шихты для плавки.

§ 66. Подготовка проб и общие условия тигельной плавки

Тонкоизмельченную пробу массой 400—500 г тщательно перемешивают на клеенке перекачиванием, разравнивают стеклянной или металлической палочкой на круг толщиной 8—12 мм, который делят на квадраты со стороной 30—50 мм.

Материал для навески отбирают шпателем, зачерпывая его в шахматном порядке из каждого квадрата до дна слоя.

Если требуется отобрать больше двух навесок, остаток материала снова тщательно перемешивают и навески отбирают таким же способом. Навески рекомендуется взвешивать на технических весах I класса. Восстановитель взвешивают с точностью до 0,01 г, а прочие компоненты — на столовых весах.

Для обеспечения тесного контакта глета с испытуемым веществом рекомендуется следующий порядок приготовления шихты: навески руды, глета и восстановителя смешивают в ступке, затем к смеси добавляют остальные компоненты шихты: соду, буру и стекло в виде заранее приготовленной смеси и все вновь тщательно перемешивают.

При определении в пробах только одного золота (если неизвестно содержание серебра) при шихтовании присаживают металлическое или хлористое серебро из расчета примерно 5 мг металлического серебра на одну навеску. Каждая подгото-

	1,0—5,0	5,0—10,0	10,0—25,0	25,0
	50	25	10	5

вленная навеска высыпается в бумажный кулечек, покрывается крышкой из смеси соды и буры и поступает в плавку.

Кулечек с навеской помещают в шамотный тигель и плавят в горне.

По окончании плавки тигель вынимают из горна, содержимое его выливают в металлическую изложницу. После затвердевания сплава изложницу опрокидывают и шлак отделяют от свинца¹.

Полученный свинцовый сплав очищают от шлака, отковыывают молотком на наковальне, придавая ему форму куба, и взвешивают. Затем сплав купелируют. Если сплав загрязнен примесями, то его предварительно очищают от примесей шербе-рованием.

§ 67. Продукты тигельной плавки

В результате тигельной плавки, как правило, получаются два основных продукта: свинцовый сплав и шлак. В некоторых случаях, кроме этого, образуются штейн или шпейза.

Если употребляют крышку из хлористого натрия или если в шихту вводят селитру, то на поверхности затвердевшего шлака может оказаться третий продукт — слой солей щелочных металлов или сульфатов (при плавке сульфидных проб).

Свинцовый сплав

Свинцовый сплав должен быть светлым, мягким и ковким и легко отделяться от

¹ Для лучшего отделения свинца и шлака изложницу предварительно смазывают мелом и нагревают.

шлака. Если свинцовый сплав твердый или хрупкий или его получилось больше необходимого количества (более 30—35 г), его следует сократить шерберованием. Твердость свинцового сплава указывает на присутствие в нем меди, мышьяка, сурьмы, олова, никеля, кобальта и др.; хрупкость его — на присутствие серы, сурьмы, мышьяка, цинка, сульфидов железа.

Шлак

Шлаки тигельной плавки можно рассматривать как сплав силикатов, боратов и свободных окислов. Они должны быть однородными, не содержать частиц неразложившейся руды и включений свинца.

Если шлак кислый, он отличается вязкостью и образует нити, особенно это видно, когда сливаются последние его капли. Кислый шлак остывает медленно и по охлаждении делается стекловидным и хрупким. Основные шлаки жидки в расплавленном состоянии; они льются как вода, не вытягиваются в нити и быстро затвердевают. Основные шлаки в холодном состоянии имеют тусклый вид. Они часто бывают темного цвета и вследствие высокого содержания в них оснований имеют более высокую плотность.

Цвет шлаков зависит от состава шихты и часто он служит показателем присутствия в шихте тех или иных металлов. Кислые шлаки с малым содержанием силиката закиси железа зеленоватые и прозрачные. В зависимости от содержания железа

глета), для того чтобы удержать во взвешенном состоянии капли свинца до момента полного разложения пробы и освобождения частиц благородных металлов от связи с породой;

г) жидкое состояние при небольшом перегреве, чтобы образующийся при плавке свинец мог легко опуститься вниз и полностью собраться на дне тигля;

д) свойства, исключающие возможность растворения или удерживания благородных металлов;

е) состав, препятствующий усиленному разъеданию стенок тигля;

ж) нужную структуру, позволяющую ему в холодном состоянии хорошо отделяться от свинца.

Температура плавления шлаков зависит от следующих факторов:

а) от степени кислотности (K);

б) от природы оснований: свинец, натрий и калий дают более легкоплавкие силикаты; марганец — трудноплавкие; кальций, магний, алюминий — почти неплавкие при температуре самодувного горна;

в) от тонкости измельчения и тщательности перемешивания шихты;

г) от количества 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:

$$K = \frac{\text{кислород кремнезема и других кислых окислов}}{\text{сумма кислорода во всех основаниях}}$$

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 серо-белые шлаки, более или менее непрозрачные. Кислые силикаты натрия и свинца дают светлые или бесцветные стекла. Кобальт дает характерный синий цвет. Значительные количества железа и марганца дают черные шлаки. Присутствие одного марганца в шлаке в небольшой концентрации вызывает появление окраски от светло-розовой до пурпурной. Сурьма дает зеленовато-желтый цвет стекловидным шлакам, который легко маскируется окраской других компонентов.

Шлаки тигельной плавки должны иметь:

а) относительно низкую температуру плавления, легко достижимую в горне или муфеле;

б) небольшую плотность для хорошего отделения от свинцового сплава;

в) достаточную вязкость в первый период плавки (в период восстановления

В пробирном анализе различают основные типы шлаков, приведенные в табл. 33.

Для тигельной плавки в большинстве случаев применяют шлаки со степенью кислотности в интервале между бисиликатом и моносиликатом. Такие шлаки хорошо растворяют многие основания и в то же время слабо разъедают стенки тигля.

Шлаки классифицируют по содержанию главных окислов. Так, шлак типа $30\text{SiO}_2 : 20\text{FeO} : 50\text{PbO}$ соответствует содержанию в нем 30% SiO_2 , 20% FeO и 50% PbO . Для характеристики такого шлака по степени кислотности можно пользоваться следующим расчетом:

В 30% SiO_2 содержится кислорода

$$x = \frac{30 \cdot 32}{60} = 16,0.$$

В 20% FeO содержится кислорода

$$x = \frac{20 \cdot 16}{72} = 4,4.$$

Т а б л и ц а 33

Классификация шлаков по степени кислотности

Название шлака (по степени кислотности)	Степень кислотности K	Формула шлака, со- держащего кислоту в виде SiO ₂ и осно- вания в виде RO $nRO \cdot mSiO_2$	Название шлака (по степени кислотности)	Формула шлака, состоящего из буры и окислов металлов $nRO \cdot mB_2O_3$
Субсиликат . . .	0,5	$4RO \cdot SiO_2$	Субборат	$6RO \cdot B_2O_3$
Моносиликат . .	1,0	$2RO \cdot SiO_2$	Моноборат . . .	$3RO \cdot B_2O_3$
Сесквисиликат .	1,5	$4RO \cdot 3SiO_2$	Сесквиборат . .	$2RO \cdot B_2O_3$
Бисиликат . . .	2,0	$RO \cdot SiO_2$	Биборат	$3RO \cdot 2B_2O_3$
Трисиликат . . .	3,0	$2RO \cdot 3SiO_2$	Триборат	$RO \cdot B_2O_3$

В 50% PbO содержится кислорода

$$x = \frac{50 \cdot 16}{223} = 3,6.$$

Следовательно, степень кислотности

$$K = \frac{16,0}{4,4 + 3,6} = \frac{16,0}{8,0} = 2,$$

т. е. шлак соответствует бисиликату.

Штейн

Штейн представляет собой сплав сульфидов (типа FeS · Cu₂S), образующихся в процессе плавки сульфидных руд при недостатке в шихте селитры и малом количестве глета. Слой штейна располагается непосредственно над свинцовым сплавом. Цвет штейна обычно сине-серый. Он отличается большой хрупкостью.

Шпейза

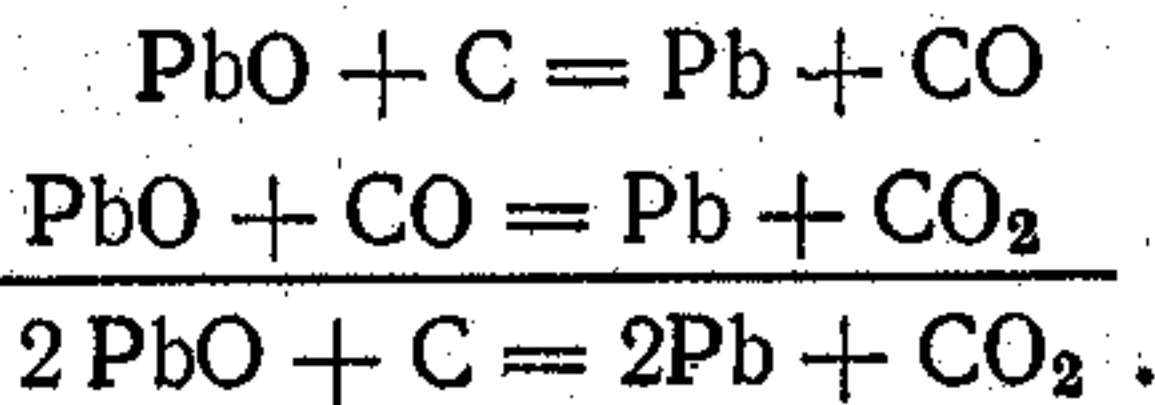
Шпейза представляет собой сплав арсенидов или антимонидов, получающихся в процессе плавки. При пробирном анализе шпейза может получиться при осадительной плавке с железом руд и концентратов, содержащих мышьяк. Сурьмяная шпейза образуется весьма редко. Шпейза в процессе плавки располагается над свинцовым сплавом и прочно пристает к нему.

Штейн и шпейза растворяют некоторое количество золота и серебра. При нормально подобранной шихте и хорошем проведении плавки штейн и шпейза практически не образуются.

§ 68. Реакции восстановления

Реакции, протекающие при тигельной пробе, 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 восстановителями как содержащимися в самой руде, так и искусственно вводимыми в шихту. Действие вводимого углерода можно представить следующими реакциями:

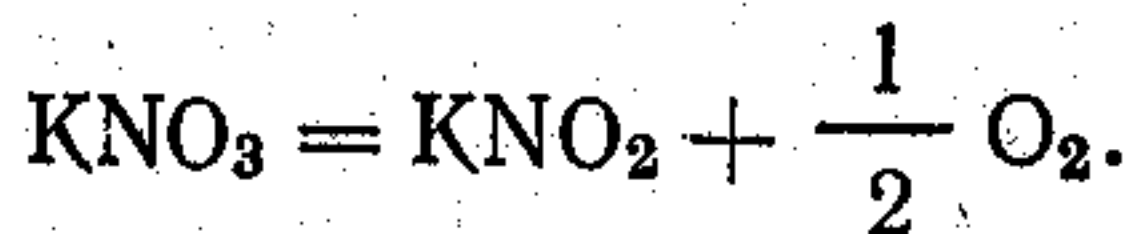


Первая реакция становится заметной при 400—500° С и энергично протекает при 600—700° С; вторая начинается при 160—185° С и проходит активно при 400° С и выше. Восстановителями при плавке являются также сульфидные минералы, нередко содержащиеся в рудах.

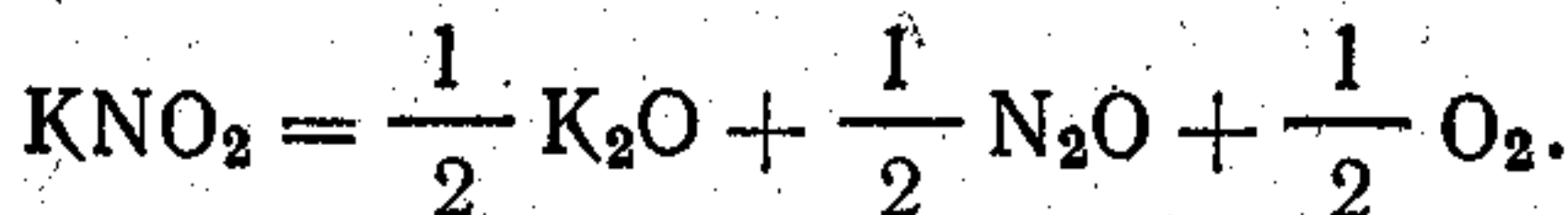
§ 69. Реакции окисления

Избыток восстановителя в руде может привести к получению чрезмерно большого выхода свинцового сплава. Кроме того, присутствие серы, мышьяка и других примесей в руде может вызвать серьезные затруднения вследствие образования штейна, шпейзы, хрупкого и твердого сплава. Поэтому при плавке сульфидных руд и концентратов необходимо вводить в шихту определенное количество окислителя.

Сульфиды могут быть окислены предварительным обжигом до плавки или с помощью селитры. С этой целью применяют калийную или натриевую селитру. Калийная селитра плавится при 339° С и в присутствии веществ, поглощающих кислород, разлагается с выделением кислорода и образованием в первой стадии азотистокислого калия:



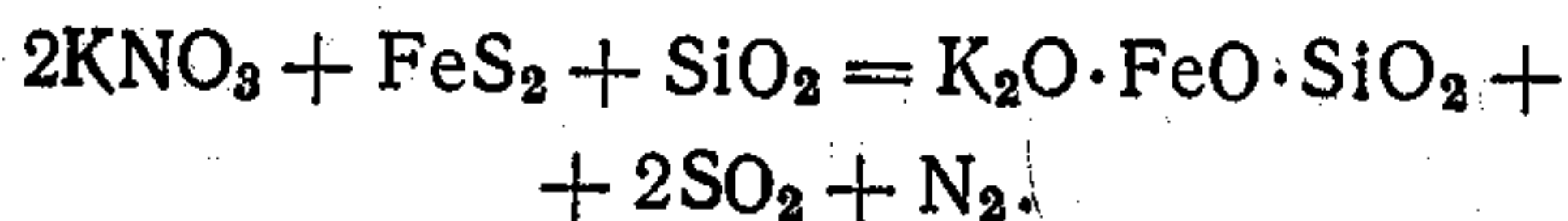
При дальнейшем взаимодействии нитрит калия разлагается по реакции



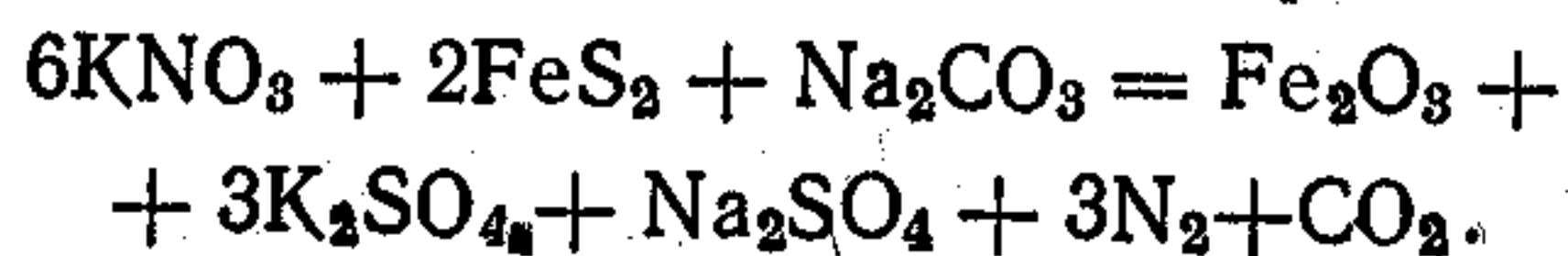
По этим реакциям в пересчете на 1 моль селитры (102 г) выделяется 1 моль кислорода, что теоретически достаточно для окисления 2 г-атома свинца (414 г):



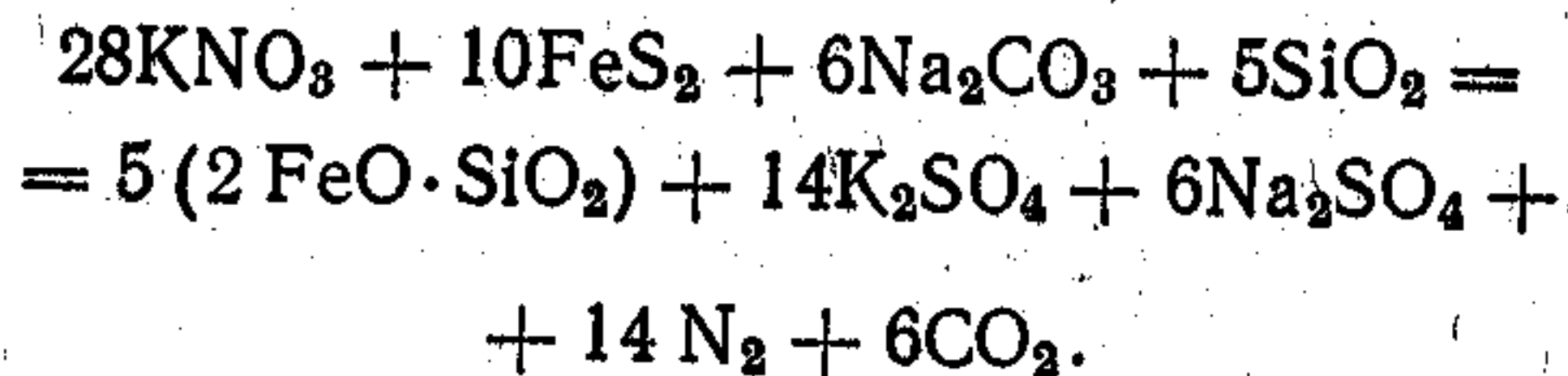
Ход реакций окисления в значительной мере зависит от состава применяемой шихты. Например в отсутствие щелочных карбонатов и при содержании кремнезема сера окисляется селитрой только до двуокиси по следующей реакции:



В более основной шихте, содержащей избыток соды и глета, при малом количестве кремнезема (или отсутствии его) сульфиды окисляются с образованием высших окислов, как это видно 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 моносиликата). В таком случае окисляющее действие селитры может быть представлено реакцией



Эффективность окисления понижается с увеличением кислотности шихты. Кроме того, на величину окислительной способности селитры влияют температура и скорость ее повышения. В зависимости от всех перечисленных условий окислительная способность селитры обычно изменяется от 3,7 до 4,7 г свинца. К высшему значению она приближается в отсутствие кремнезема и буры, при избытке глета и соды в шихте.

Предварительные испытания реактивов

Перед плавкой руды необходимо предварительно испытать применяемые пробирные реактивы. Реактивы испытывают на содержание благородных металлов методом тигельной плавки и вносят соответствующие поправки в результаты анализа.

Так как минералогический состав руды обычно дается лишь приближенно, то в пробирном анализе 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	10 (5)	10 (5)
Сода	20 (10)	20 (10)
Глет	60	60
Кремнезем . .	5	5
Селитра . . .	—	4
Масса сплава X, г		Масса сплава Y, г

Обозначим массу сплава, полученного по шихте № 1, через X, а по шихте № 2 — через Y.

Тогда

$$\frac{X - Y}{4} = A,$$

где A — окислительная способность селитры.

Положим X=30,6 (при 10-г навеске руды), тогда восстановительная способность руды равна $\frac{30,6}{10} = 3,06$. Для 50-г

навески это даст $50 \times 3,06 = 153$ г. При массе свинцового сплава в 30 г нужно окислить $153 - 30 = 123$ г, на что потребуется селитры (при A=4,12)

$$123 : 4,12 = 31 \text{ г.}$$

§ 70. Классификация руд для пробирного анализа

Руды, концентраты и другие продукты, поступающие на пробирный анализ, в зависимости от их состава можно классифицировать следующим образом:

I класс. Руды, не содержащие сульфидов, арсенидов, антимонидов, теллуридов или содержащие небольшое 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 малым количеством примесей, требующих применения специальных методов плавки. К этому классу относятся руды, обладающие восстановительной способностью по отношению к глету и содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и органические вещества.

III класс. Окисленные руды, обладающие окислительной способностью по отношению к свинцу. Руды III класса содержат высшие окислы железа и марганца (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2). Эти окислы при тигельной плавке восстанавливаются до закисных соединений для перевода их в легкоплавкие шлаки.

IV класс. Руды и продукты, содержащие значительное количество примесей, затрудняющих плавку (медные, теллуристые, селенистые, мышьяковистые, сурьмянистые, руды и продукты со значительным содержанием хрома, железа, никеля,

кобальта и др.) и требующие специальной предварительной обработки.

Представление о количественном минералогическом составе руды лучше всего можно сделать на основании химического анализа руды, однако чаще всего состав руд, поступающих на пробирный анализ, не устанавливается. Для определения класса руды пользуются результатами предварительной пробы.

Чтобы установить присутствие сульфидов в тонкоизмельченной пробе промывают небольшую порцию руды (2—5 г) на лотке или в чашке.

Присутствие сульфидов в руде можно также установить предварительным обжигом ее.

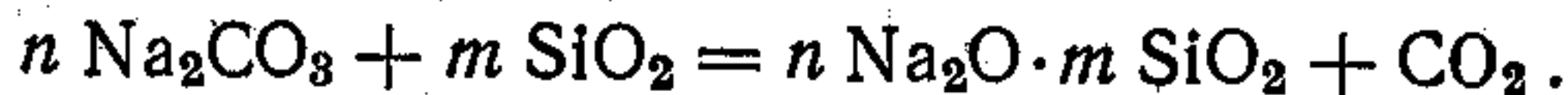
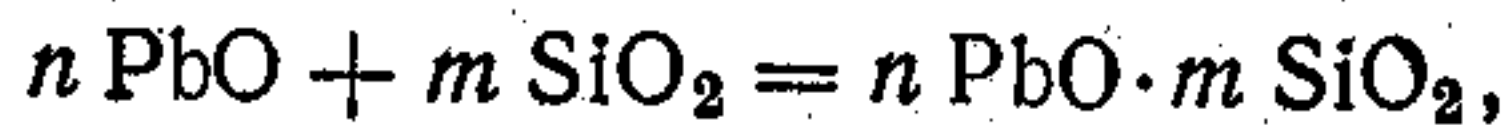
§ 71. Тигельная плавка руд I класса

Для пробирного анализа руды оцениваются в зависимости от состава и количества содержащихся в них окислов, обра-

зующих шлак (категория), и от величины их окислительной или восстановительной способности (класс).

Плавка кварцевых руд

Кварцевые руды принадлежат к числу наиболее простых руд, встречающихся в пробирной практике. Руды этого класса содержат небольшое количество сульфидов. Основные реакции шлакообразования для этого типа руд сводятся к следующим уравнениям:



Бисиликаты дают достаточно легкоплавкие и жидкие шлаки и к тому же они требуют меньше флюсов, чем более основные шлаки.

Примеры типовых шихт для плавки кварцевых руд с содержанием кремнезема 75—90% приведены в табл. 34.

Таблица 34

Шихты для плавки кварцевых руд, г

Компоненты	По Бэгби			По И. Н. Плаксину*			По Иргиредмету	По ЦНИГРИ	По данным лаборатории Дарасунского рудоуправления**
	1	2	3	1	2	3			
Руда	15	30	60	100	50	40	50	50	50
Сода	15	30	60	100	60	40	50	70—80	80
Глет	50	70	100	120	70	60	100	50	30
Бура	3—5	5—10	10—15	20	15	10	8	10—12	5

Примечание. Восстановитель — по указанию предварительной пробы.

* В отдельных случаях в шихту добавляется стекло в пределах до 10 г на пробу.

** Для получения жидких шлаков применяют силикат-глыбу в пределах до 10 г на пробу. Количество глета берут минимальное, обеспечивающее нужный выход свинцового сплава.

При плавке кварцевой руды шихта обычно состоит из следующих компонентов: навески руды, соды, глета, буры (небольшого количества ее для обеспечения необходимых условий плавки) и восстановителя. Для руд с невысоким содержанием сульфидов количество восстановителя определяют по предварительной пробе.

Плавка основных руд

При плавке основных руд необходимо добавлять кислые флюсы (кремнезем и буру), чтобы получить легкоплавкий шлак. Количество буры, вводимое в шихту, возрастает с увеличением содержания оснований.

Ввиду того что силикаты железа, марганца, кальция и магния требуют высокой температуры для расплавления, их ошла-

ковывают с помощью соды и глета. Сода и глет в смеси с кремнеземом и бурой образуют легкоплавкий шлак, в котором растворяются силикаты трудноплавких окислов.

Степень кислотности шлака изменяется от би- до сесквисиликата. При плавке на моносилкат имеется опасность неполного разложения руды. Для плавки основных руд соду берут в количестве, равном массе навески. Такое же количество берут и глета. Рекомендуемые шихты для плавки основных руд даны в табл. 35.

Плавка глинистых руд

Из всех окислов окись алюминия представляет наибольшие трудности для шлакования. Окись алюминия делает шлаки

Таблица 35

Шихты для плавки основных руд, г

Компоненты	По Бэгби		По В. Я. Мостовичу	По И. Н. Пласину		По Иргиредмету	
	основная руда	чистый известняк		охристая руда	известняк	основная руда	известняк
Руда	30	30	30	100	50	100	100
Сода	30	30	30	100	50	150	120
Бура (плавленная)	10,7	23,6	23	—	40	70	60
Бура (прокаленная)	—	—	—	120	—	—	—
Глет	60	60	60	120	90	80	180
Мука (В. С. 12*)	2,3	2,3	—	—	—	—	—
Кварц	12,8	28,3	—	—	—	—	—
Стекло	—	—	15	25	40—45	40	90
Уголь	—	—	1—1,5	2—5	1	2—3	3

* В. С. — восстановительная способность.

вязкими и тугоплавкими. Температура плавления Al_2O_3 выше $2000^\circ C$.

Диаграмма плавкости $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 120) показывает, что данная система не образует легкоплавкой смеси. Эвтектика, содержащая 5,5% Al_2O_3 , плавится при $1545^\circ C \pm 5$; все сплавы этой смеси вязкие.

Согласно диаграмме плавкости системы $CaO-Al_2O_3$ (рис. 121), известь способствует шлакованию глинозема.

Бура и окись бора — лучшие флюсы для шлакования глинозема, 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).

Таблица 36

Примерные шихты для плавки руд с высоким содержанием глинозема, г

Компоненты	Золотосодержащая бурохристая глина (по В. Я. Мостовичу)*	Чистый каолин (по практике за рубежом лабораторий)**
Руда (глина)	50	15
Известь	15	6
Сода	60	20
Глет	75	45
Бура прокаленная	25	12
Кварц	15	12
Восстановитель	Винный камень 6	Мука 2,5—3,0

* Кварц может быть заменен 25 г стекла.

** Бура прокаленная может быть заменена плавленной в количестве 10 г.

Весьма эффективно понижают температуру плавления глиноземистых шлаков соли плавиковой кислоты. При значительном содержании в руде Al_2O_3 прибавляют 5—10 г плавикового шпата CaF_2 , криолита Na_3AlF_6 , $3NaF \cdot AlF$ или какой-либо другой соли плавиковой кислоты. В табл. 36 приведены примерные шихты для плавки руды с высоким содержанием глинозема.

§ 72. Табличный расчет шихт для тигельной плавки (по Б. Н. Лебедеву)

Для расчета шихты тигельной плавки предварительно определяют класс руды, категорию руды по кислотности, необходимую кислотность шлака, исходную массу анализируемого вещества. Для выбора величины исходных навесок можно пользоваться данными табл. 37.

Таблица 37

Оптимальные величины навесок для руд, г

Ожидаемое содержание золота, г/т	При равномерном распределении золота и очень тонком измельчении пробы (44—56 мкм)	При более точных определениях (исследовательские работы, арбитражные пробы)
Менее 0,5	100	200
1—5	75	100
5—10	50	75
10—25	25	50
25—50	20	25
Выше 50	10	20

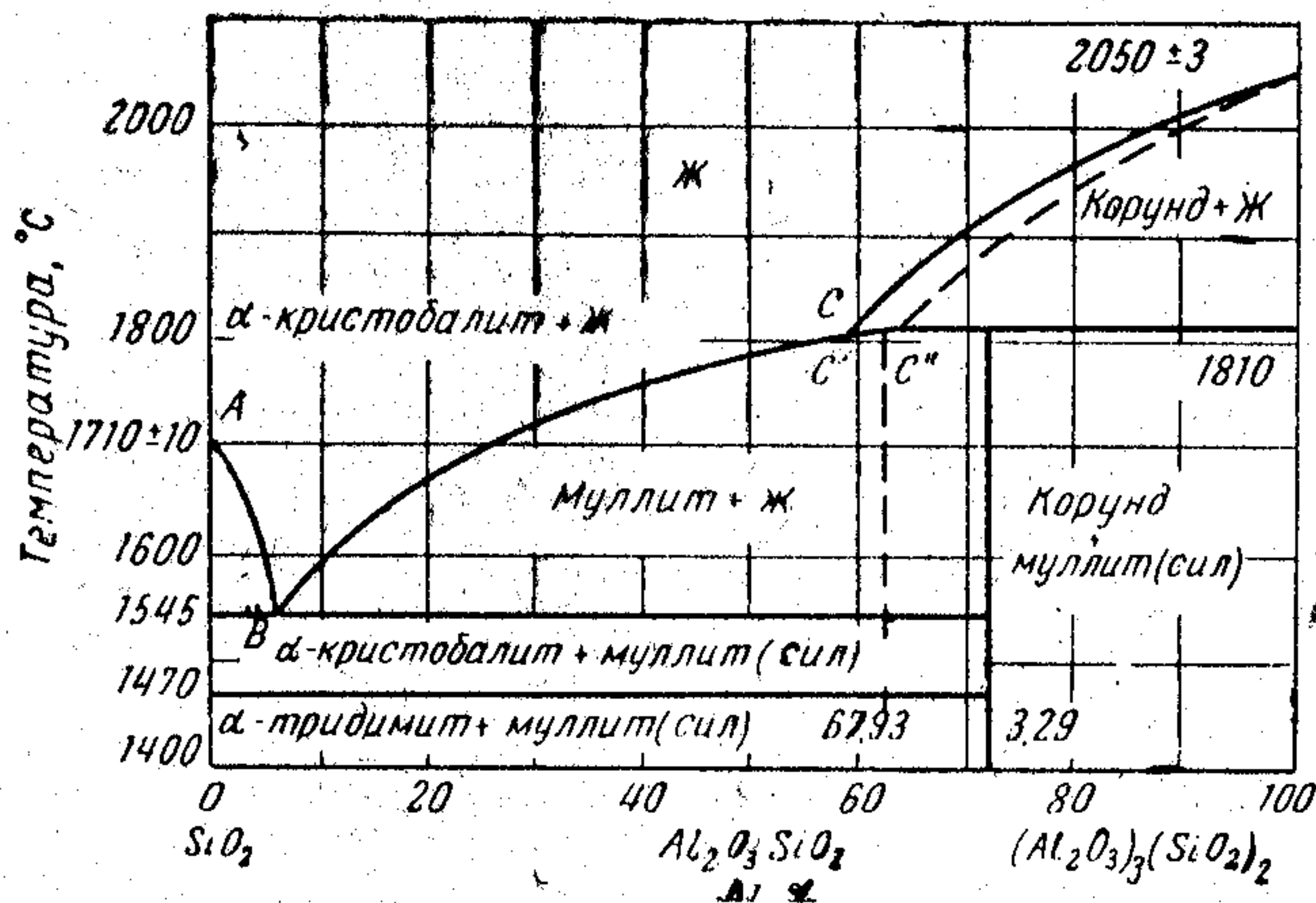


Рис. 120. Система Al_2O_3 - SiO_2

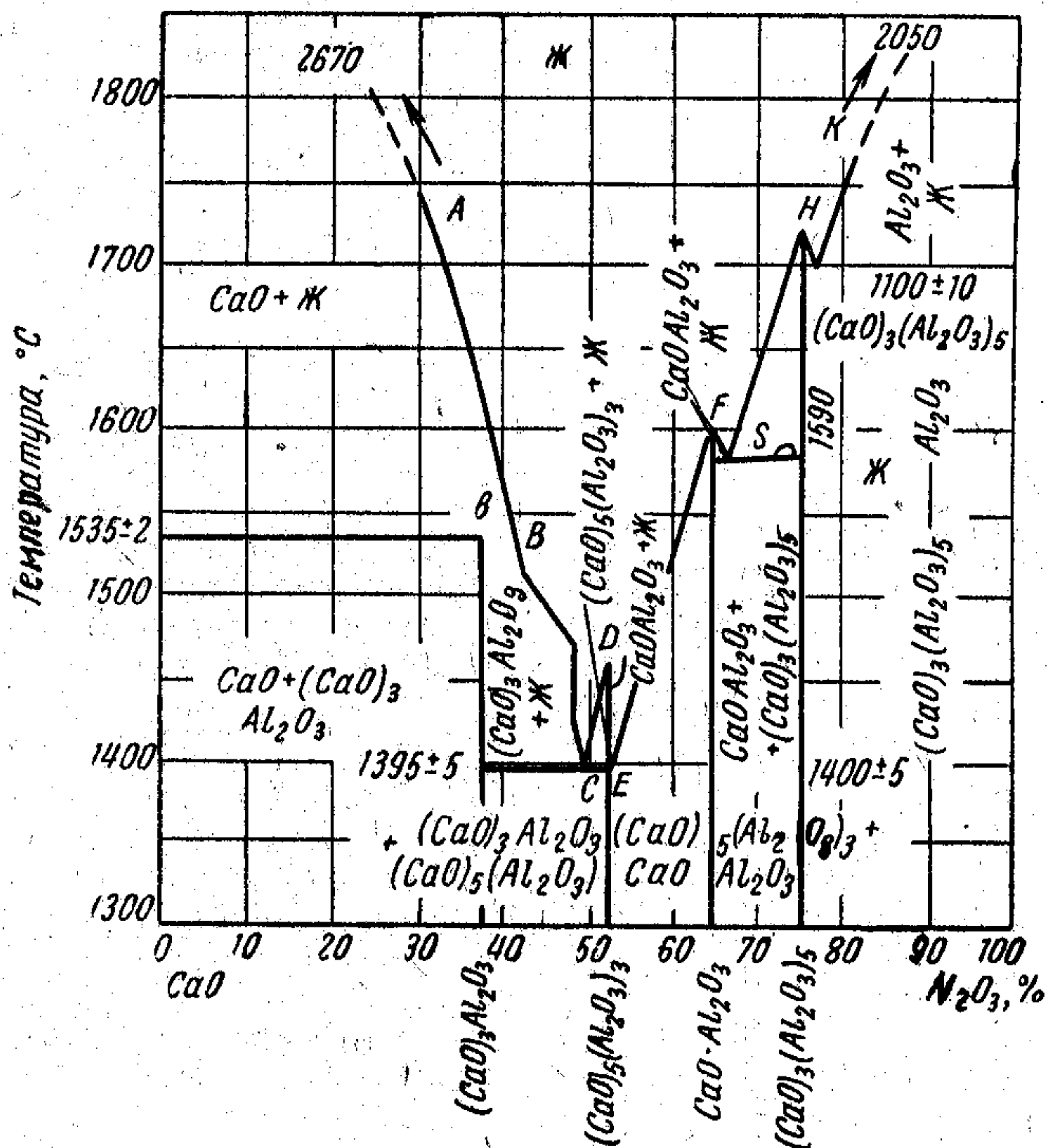


Рис. 121. Система CaO - Al_2O_3

Затем устанавливают восстановительную или окислительную способность руды (по данным предварительной пробы) и намечают желательный выход свинцового сплава, как показано в табл. 38.

Таблица 38

Выход свинцового сплава в зависимости от величины навески и крупности золота

Навеска руды г	Выход свинцового сплава, г	
	при крупном золоте и низком содержании его	при дисперсном золоте и более высоком содержании его
25	20	25
50	25	30
100	30	35
200	40	50—60

Таблица 39

Таблицы эквивалентов для расчета шихт при тигельной плавке (по Б. Н. Лебедеву) (количество SiO₂, необходимое для образования шлака определенной кислотности)

Компоненты	Атомная масса*	Количество SiO ₂ на 1 г компонента, г, при типе и кислотности шлака			
		бисиликат RO·SiO ₂ K=2,0	сесквисиликат 4RO·3SiO ₂ K=1,5	моносиликат 2RO·SiO ₂ K=1,0	субсиликат 4RO·SiO ₂ K=0,5
PbO	223	0,27	0,202	0,135	0,067
Na ₂ CO ₃	106	0,57	0,424	0,283	0,142
K ₂ CO ₃	138	0,43	0,326	0,22	0,11
CaCO ₃	100	0,60	0,45	0,30	0,15
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	0,75	0,372
BaO	153	0,39	0,294	0,196	0,098
BaSO ₄	233	0,26	0,193	0,129	0,064
Al ₂ O ₃	102	1,76	1,323	0,882	0,441
FeO	72	0,83	0,624	0,416	0,208
Fe ₂ O 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	0,37	0,185
FeS ₂	120	0,50	0,375	0,25	0,125
ZnS	97	0,62	0,464	0,309	0,155
PbS	239	0,25	0,188	0,125	0,063
Cu ₂ S	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 SiO₂, необходимое для ошлакования компонентов руды и добавляемых флюсов, по выбранному типу шлака устанавливается с помощью таблицы эквивалентов (табл. 39).

Для ошлакования присутствующих в руде оснований (CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃) в пробирном анализе чаще всего пользуются бурой в качестве кислого флюса и частично применяют измельченное оконное стекло. В этом случае для шлаков с различной степенью кислотности рекомендуется пользоваться эквивалентами для расчетов добавок кислых флюсов (табл. 40).

Таблица 40

Коэффициенты пересчета кислых флюсов

Кислые флюсы	Коэффициент пересчета при кислотности шлака K			
	2,0	1,5	1,0	0,5
1 г Na ₂ B ₄ O ₇ эквивалентен SiO ₂ . . .	0,60	0,67	0,743	0,817
1 г SiO ₂ эквивалентен Na ₂ B ₄ O ₇ . . .	1,67	1,5	1,345	1,22
1 г SiO ₂ эквивалентен стеклу (ориентировочно) . . .	1,7	1,5	1,35	1,25

Из необходимого общего количества SiO₂ вычитают содержание его в навеске. Недостающее количество SiO₂ 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 SiO₂ заменяют тонкоизмельченным оконным стеклом.

Количество потребного восстановителя (с учетом бумажного кулька, в который засыпают пробу) определяют в зависимости от восстановительной способности пробы. Для глинистых, карбонатных и других тугоплавких руд и продуктов (капели, огнеупоры и т. п.), а также руд II, III и IV классов необходимо учитывать их особенности и принятый метод плавки. При подборе шихты для плавки проб рекомендуется пользоваться следующими примерными расчетами.

1. Пример табличного расчета шихты по известному химическому составу руды

Руда кислая, со слабо выраженной восстановительной способностью (пирит); содержание золота в руде в пределах 5—

10 г/т с равномерным распределением. Для анализа принимается навеска массой 50 г, тип шлака бисиликатный ($K=2$). Данные предварительного расчета приведены в табл. 41.

Таблица 41

Расчет предварительного состава шихты

Компоненты руды	Состав, %	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	50	—	10,56

Количество глета и соды на принятую навеску руды принимается соответственно 100 и 120% (50 и 60 г). Для ошлакования соды и части глета, переводимого в шлак, для принятой степени кислотности шлака потребуется кремнезема

$$(60 \cdot 0,57) + (20 \cdot 0,27) = 39,6 \text{ г},$$

а с учетом шлакования 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 10 и бумажного кулька 3 г общая восстановительная способность составит $(1,45 \cdot 10) + 3,0 = 17,5$ г.

Тогда для свинцового сплава массой 28 г потребуется муки

$$\frac{28 - 17,5}{11} \approx 1 \text{ г}.$$

Окончательный расчетный состав шихты, г, приведен ниже.

Навеска	50
Сода	60
Глет	50
Бура	16,1
Мука	1
Покрышка	10

II. Пример табличного расчета шихты при неизвестном составе руды

Просмотром пробы руды под бинокулярной лупой и отмывкой 10-г порции руды на лотке установлен примерный состав руды. Руда мало кварцевая, присутствуют карбонаты (кальцит) и охристо-глинистые вещества; сульфиды отсутствуют. Ожидаемое содержание золота ниже 5 г/т. Принимается шлак типа сесквисиликата ($K=1,5$) при навеске 100 г. Предварительный расчет состава шихты определяется по табл. 42.

Таблица 42

Расчет предварительного состава шихты

Компоненты руды	Состав, %	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

Норма расхода соды и глета на принятую навеску массой 100 г принимается соответственно 100 и 120 г. Для ошлакования соды и части глета, переходящего в шлак, требуется кремнезема

$$(100 \cdot 0,424) + (82 \cdot 0,202) = 59,0 \text{ г},$$

а всего с учетом компонентов руды 92,1 г. Вычитая из этого количества 50 г SiO_2 , содержащегося в навеске руды, дополнительное количество SiO_2 , необходимого для ошлакования, составит 42,1 г. С учетом эквивалента буры это соответствует

$$42,1 \cdot 1,5 = 63,1 \text{ г},$$

из которых может быть принято для шихты 30 г, а остальное количество SiO_2 заменяется измельченным стеклом. Количество восстановителя (муки) определится из расчета:

$$\frac{35 - 4}{11} = 2,8 \text{ г}.$$

Окончательный расчетный состав шихты, г, приведен ниже.

Навеска	100
Сода	100
Глет	120
Бура (безводная)	30
Стекло	33
Мука	2,8
Покрышка	15

§ 73. Тигельная плавка руд II класса

Сульфидные руды вызывают затруднения в пробирном анализе вследствие возможного образования штейна и шпейзы [56, 57]. 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.

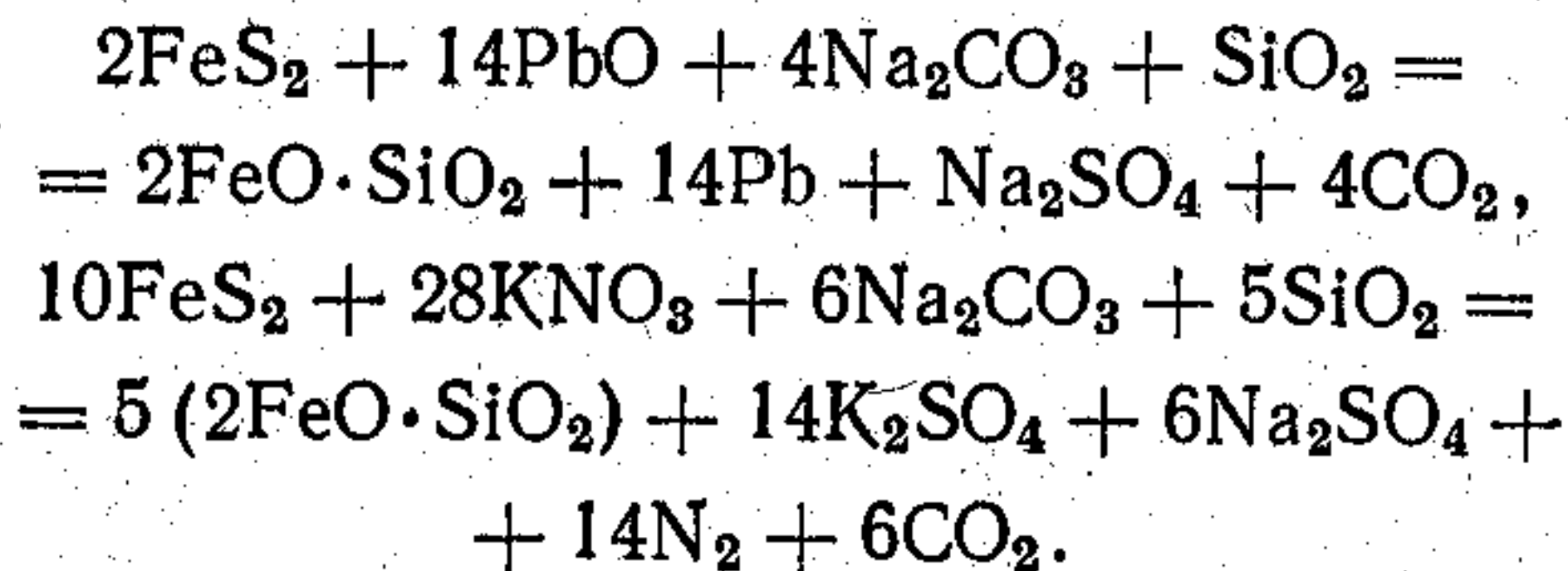
Плавка с селитрой и избытком глета

Полному окислению сульфидов при этом методе плавки благоприятствуют основные высокоглетистые 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%; при «загрязненных» продуктах (As, Sb, Cu, Zn, Ni) — соды не менее 100—150% 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, которое необходимо для окисления сульфидов при плавке навески руды.

Для окисления сульфидов селитрой в шихту требуется добавлять повышенное количество соды, как это видно из следующих реакций:



Сульфаты калия и натрия почти нерастворимы в силикатном шлаке и, будучи легче, 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 выливании пробы сначала сливается чистый шлак, за которым следует полоса шлака, наполненного свинцовыми корольками. Это явление наблюдается либо при слишком низкой температуре плавки, либо при малом количестве кремнезема в шихте; оно может быть вызвано также присутствием окиси железа в шлаке.

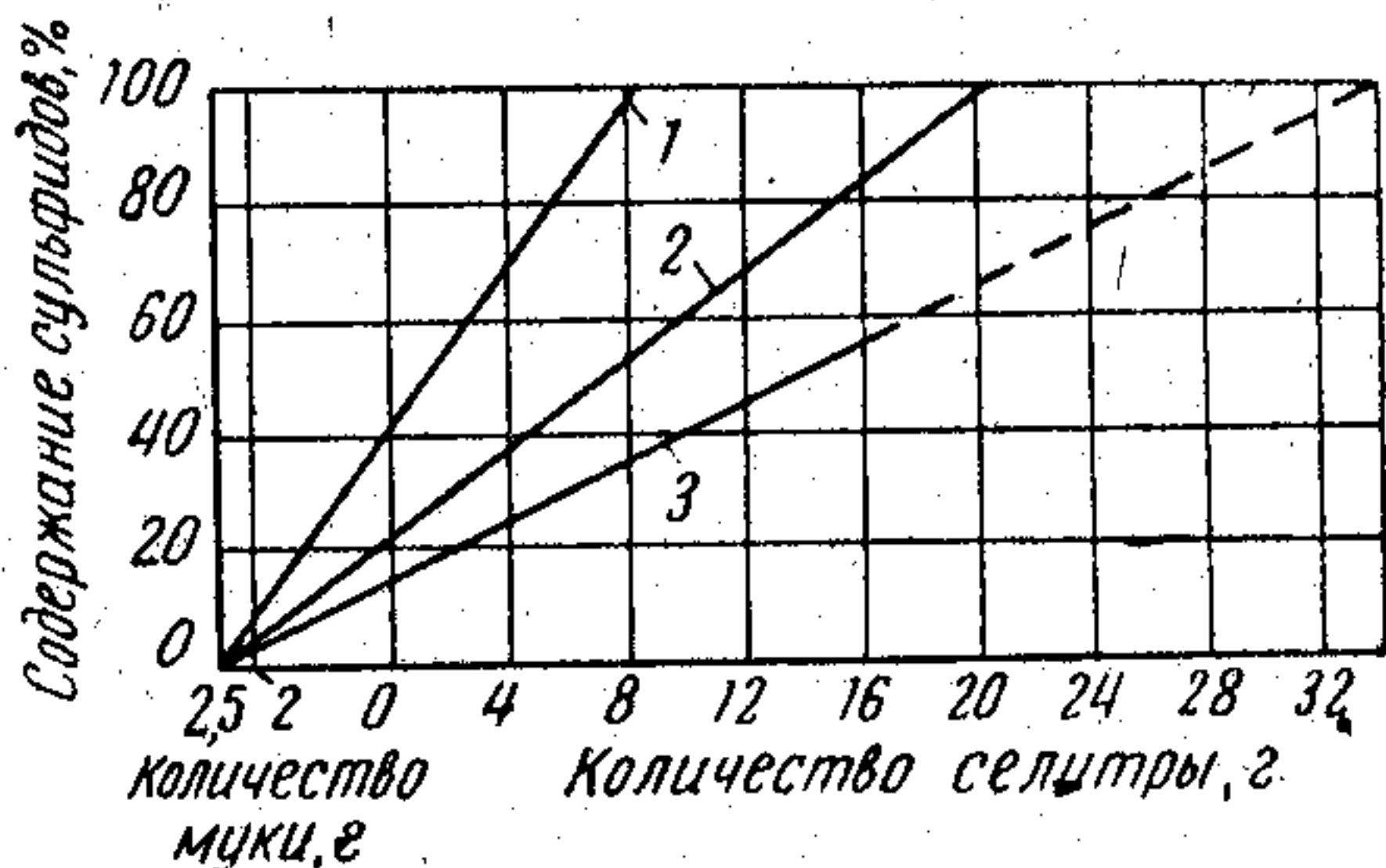


Рис. 122. Диаграмма расчета селитры (по И. Н. Плаксину):

1 — для содержания сульфидных минералов в среднем 4,1%; 2 — в среднем 7,6%; 3 — в среднем 11,6%

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 селитры при различных содержаниях в руде сульфидных минералов И. Н. Плаксин [9] приводит следующую диаграмму (рис. 122).

Потери золота и особенно серебра в шлаках пробирной плавки с селитрой обычно получаются выше, чем в шлаках при плавке окисленных руд.

Для этого способа тигельной пробы пользуются небольшими навесками (15—25 г), вследствие чего он мало пригоден для руд с низким содержанием благородных металлов.

В табл. 43 приведены примеры шихт для плавки сульфидных руд с селитрой.

Таблица 43
Шихта для плавки сульфидных руд с селитрой, г

Компоненты	Пирит- ный кон- центрат	Пиритно- мышьяко- вый кон- центрат
Навеска руды	25	20
Сода	35	40
Глет	75—100	60—80
Бура прокаленная	5	5
Кварц	5	10
Селитра	20	25

Бегби [28] рекомендует шихту для плавки руд с селитрой, приведенную в табл. 44.

Таблица 44

Шихта для плавки чистых сульфидных руд, г

Компоненты	Чистый галенит	Чистый сфалерит	Чистый пирит
Навеска руды	15	15	15
Сода	19	21	25
Глет	50	60	60
Бура плавная	0	10	5
Кварц	5	6	8
Селитра	5	23	35

Для плавки свинцовых концентратов (56,1% Pb, 7,5% Cu, 5,6% Zn, 20% S) и промежуточных продуктов свинцовой флотации (37,1% Pb, 3,1% Cu, 18,4% Zn, S не определяли) рекомендуется шихта, состав которой приведен в табл. 45.

Таблица 45

Шихта для плавки свинцовых концентратов и промпродуктов свинцовой флотации, г

Компоненты	Свинцовый концентрат	Промпродукт
Навеска руды	20	25
Сода	25	25
Глет	80	100
Бура	5	3
Селитра	18—23	25
Кварц	5	15
Свинцовый сплав	28—33	34

III. Пример табличного расчета шихты для плавки проб с селитрой

Принимается, что химический и минералогический составы руды известны. Предварительными плавками установлены восстановительная способность руды 3,06, окислительная способность селитры 4,12. Навеска руды для анализа принимается равной 50 г, степень кислотности шлака $K=0,5$. Данные предварительного расчета приведены в табл. 46.

Руда восстановит свинца

$$50 \cdot 3,06 = 153 \text{ г.}$$

Для получения свинцового сплава массой 33 г следует окислить $153 - 33 = 120$ г свинца

Таблица 46

Расчет предварительного состава шихты

Компоненты	Состав, %	Количество в навеске, г	Эквивалент SiO_2 , $K=0,5$	Нужно SiO_2 , г
SiO_2	49,3	24,65	—	—
CuFeS_2	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

ца, плюс 3 г свинца, эквивалентного величине восстановительной способности бумажного кулька, поступающего в операцию, с расчетом этого потребуется селитры

$$123:4,12 = 30 \text{ г.}$$

Количество глета и соды на принятую навеску руды 50 г принимается соответственно 300 и 150%, или в граммах 150 и 75. Для ошлакования щелочи типа K_2O , образующейся при разложении селитры, части глета, переходящего в шлак, и соды для принятой 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. 46) нужно дополнительно кремнезема 6,561 г, а всего требуется $20,87 + 6,56 = 27,43$ г кремнезема. При содержании последнего в навеске в количестве 24,65 г необходимо добавить к шихте

$$27,43 - 24,65 = 2,78 \text{ г } \text{SiO}_2,$$

или в пересчете на эквивалент буры

$$2,78 \cdot 1,22 = 3,40 \text{ г.}$$

Окончательный расчетный состав шихты, г, приведен ниже.

Навеска	50
Сода	75
Глет	150
Селитра	30
Бура	3,4

Плавка с железом

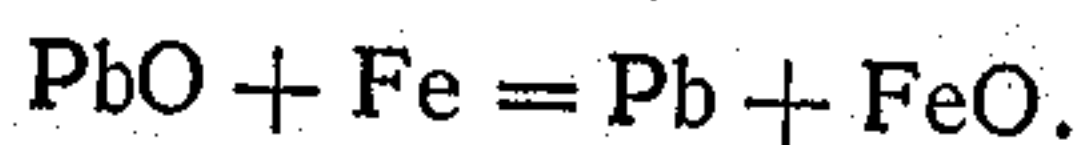
Плавка состоит в восстановительно-осадительном плавлении руды с избытком соды и ограниченным количеством глета в присутствии избытка железа (в виде крупных гвоздей, прутьев или полос). Главное

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 по реакциям с сульфидами, выводить из круга взаимодействия реагирующих веществ, то разложение сульфидов железом можно довести до конца. Для этого необходимо получать весьма основной натриевый шлак, который хорошо растворяет сернистое железо.

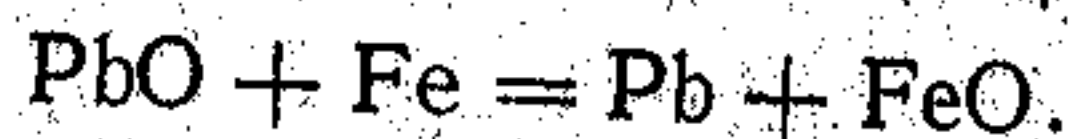
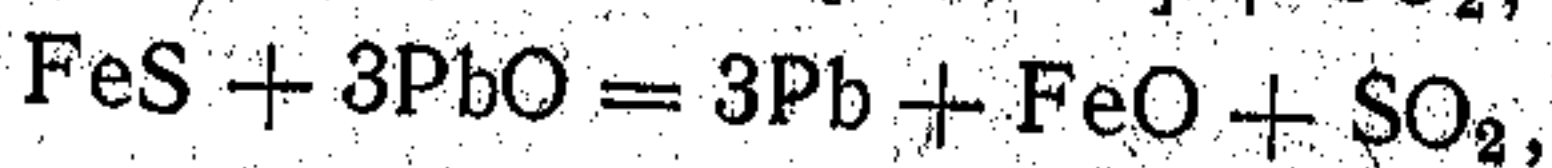
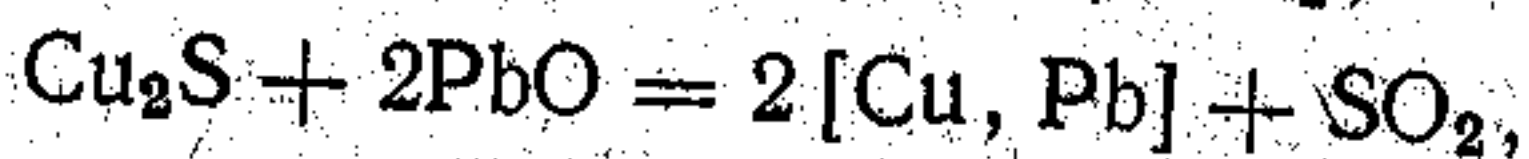
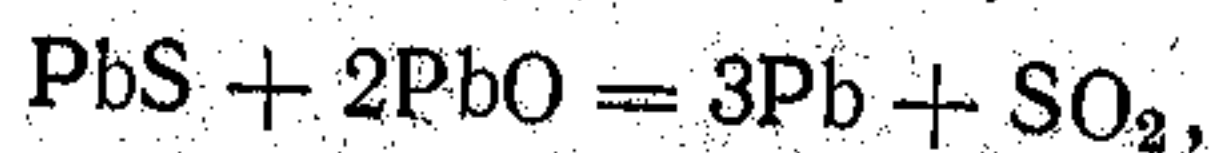
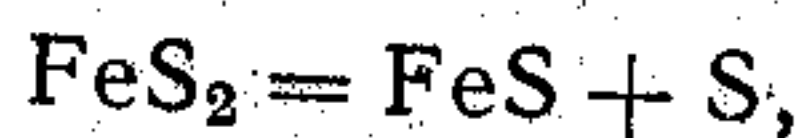
При плавке с железом часть серы пирита и других сульфидов улетучивается, часть серы окисляется небольшим количеством глета. Значительная часть серы растворяется в основном шлаке.

Весь глет, вводимый в шихту, восстанавливается железом и частично сульфидами по реакции

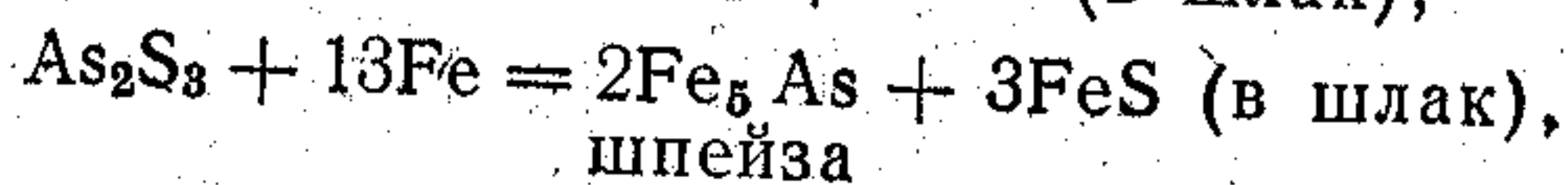
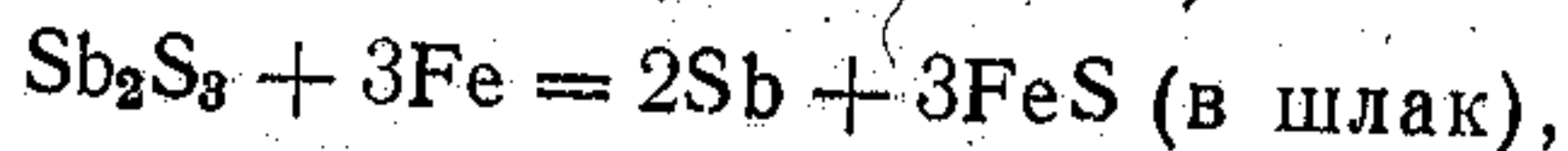
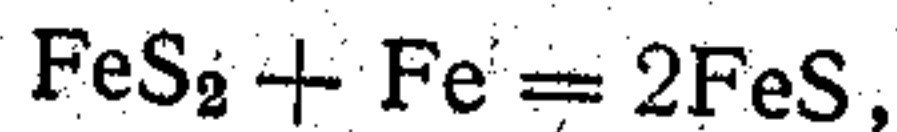
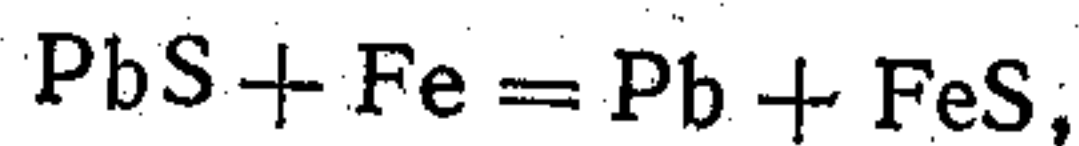


Количество свинцового сплава равно массе свинца, введенного в шихту в виде глета. Поэтому в шихту добавляют ограниченное количество глета (30—35 г).

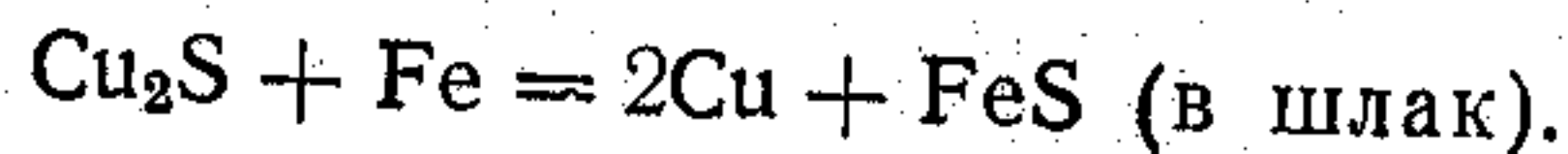
При плавке протекают следующие реакции:



После того как восстановление глета окончилось, происходят реакции разложения сульфидов металлическим железом:

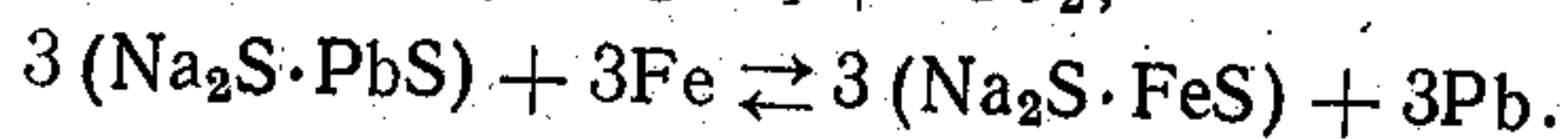
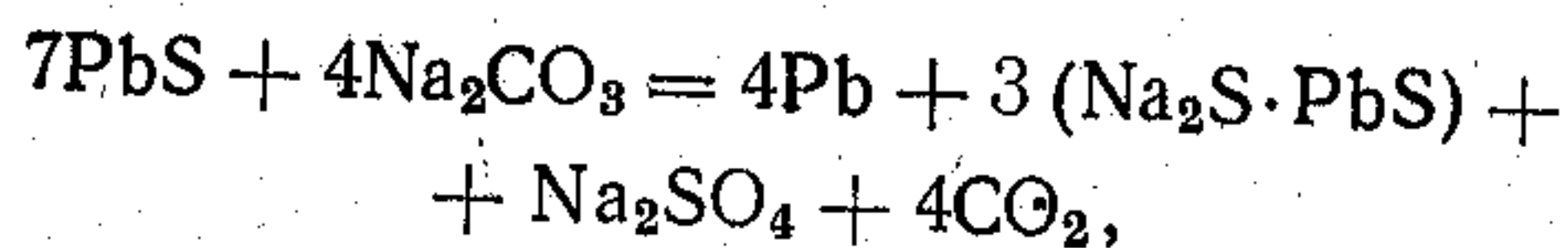


штейза



Присутствие заметных количеств сурьмы, мышьяка, висмута, кобальта, меди, никеля, теллура и олова 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 $1/2$ (субсиликат), в которых около 75% кремнезема замещено бурой.

При данном способе плавки применяют шлак моносиликатный и субсиликатный ($K=1 \div 0,5$).

Способ плавки с железом можно применять для руд, когда не требуется очень большая точность результатов определения.

Потери серебра при этом методе плавки увеличиваются вследствие повышенной

Таблица 47

Шихта для плавки с железом, г

Компоненты	По В. Я. Мостовичу					По Минцетмет-золоту, пиритная руда	По ЦНИГРИ, пиритиновая руда	По Иргиредмету*3	
	галенит	50% галенита и 50% пирита	пирит	руды, содержащие небольшое количество Cu, As и Sb (не > 2÷3%)				концентрат	сульфидная руда (~15% сульфидов)
				№ 1*1	№ 2*2				
Навеска руды	15	15	15	30	30	50	50	25—30	40—50
Сода	30	40	50	40	30	150	100—120	70—85	60—75
Глет	20	27	35	35	35	35	35—40	35—40	40
Бура	10	15	20—25	10	20	40	25	20—25	18—22
Кварц	2	2	2	5	10	—	—	—	—
Винный камень . .	2	2	2	—	—	—	—	—	—
Стекло	—	—	—	—	—	—	10	15—20	15—20
Железные гвозди (d=3÷4 мм, l=10÷ ÷15 см)	3—5	3—5	3—5	1	4	2—3	2—3	2—3	2—3

*1 Руда, в которой пустая порода и колчеданы находятся в равных количествах.

*2 Руда, в которой содержится незначительное количество породы.

*3 Олешанский К. А. Пробирный анализ сульфидных золотосодержащих руд и концентратов. Отчет Иргиредмета, 1954.

растворимости его в щелочном сернистом шлаке.

При подборе шихты для плавки с железом количество соды принимают 200—300% от навески. В шихту вводят ограниченное количество буры, примерно 25% от массы соды. При отсутствии или малом количестве кремнезема в руде добавляют кварц 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.

Штейн при плавке в виде особого продукта образуется вследствие избытка кремнезема, недостатка соды в шихте и малой продолжительности плавки.

Недостатки пробы: ограниченность применения, повышенные потери серебра в шлаках, большая длительность плавки. В табл. 47 приведены составы шихт для плавки сульфидных руд с железом в соответствии с практикой ряда пробирных лабораторий.

Плавка с предварительным обжигом

Этот способ плавки применяется преимущественно для руд и продуктов с низким содержанием благородных металлов и высоким углерода и сульфидов (пирита, пирротина).

Предварительный обжиг дает возможность удалить серу, мышьяк и частично сурьму, затрудняющие плавку. Обжиг производят в шамотных 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 перемешивают гребком. После того как пройдет опасность спекания или сплавления материала, температуру муфеля постепенно повышают до 650—700° С и при этой температуре заканчивают обжиг до полного удаления серы.

При декрипитирующих рудах, содержащих пирит, свинцовый блеск, шамотную лодочку накрывают другой такой же перевернутой лодочкой или куском асбеста.

Иногда для предотвращения приплавания руды ко дну лодочки перед обжигом на дно ее насыпают слой измельченного кварца (предварительно взвешенного), а затем уже навеску руды. При дальнейшей плавке кварц используется в качестве флюса. Количество кварца берут в зависимости от характера материала. К сильно основным рудам необ-

ходимо добавлять кварца не более 30—40% от массы навески.

Большинство сульфидов при обжиге переходят в сульфаты, которые в свою очередь с повышением температуры разлагаются с образованием окислов и удалением серы в виде SO_2 .

Медь и цинк в огарке находятся в форме окислов, которые растворяются в разбавленных кислотах (серной кислоте), что при необходимости позволяет применить комбинированный способ обработки навески руды или концентрата с предварительным выщелачиванием этих окислов 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 и внимательно, не допуская сплавления или спекания руды, при которых сульфиды увлекают большую часть золота и серебра. Спеченная или сплавленная проба считается потерянной.

Расчет шихты для плавки проб с предварительным обжигом

Дана руда следующего химического состава: 1,94% Cu, 29,32% Fe, 32,9% S, 0,56% Zn, 30,63% SiO_2 .

Рудные минералы — пирит, халькопирит, сфалерит.

Расчет рационального состава руды:

$$1. 183,5 \text{ CuFeS}_2 - 63,57 \text{ Cu}$$

$$x - 1,94$$

$$x = 5,6 \text{ г CuFeS}_2.$$

$$2. 63,57 \text{ Cu} - 55,84 \text{ Fe}$$

$$1,94 - x$$

$$x = 1,7 \text{ г Fe в } 5,6 \text{ г CuFeS}_2.$$

$$3. 63,57 \text{ Cu} - 64 \text{ S}$$

$$1,94 - x$$

$$x = 1,95 \text{ г S в } 5,6 \text{ г CuFeS}_2.$$

$$4. 65,37 \text{ Zn} - 32 \text{ S}$$

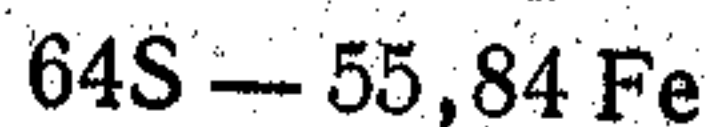
$$0,56 - x$$

$$x = 0,27 \text{ г S в ZnS.}$$

Всего связано серы в форме халькопирита и сфалерита

$$1,95 + 0,27 = 2,22 \text{ г.}$$

Остаток серы $32,9 - 2,22 = 30,68$ связываем с железом в виде пирита:



$$30,68 - x$$

$$x = 26,77 Fe.$$

Всего связано железа

$$1,7 + 26,77 = 28,47 \text{ г.}$$

Остаток железа переводим в FeO:

$$(29,32 - 28,47) \cdot 1,2865 = 1,09 \text{ г FeO.}$$

Рациональный состав руды, г:

	Навеска 100 г	Навеска 50 г
CuFeS ₂	5,6	2,8
FeS ₂	57,45	28,73
FeO	1,09	0,54
SiO ₂	30,63	15,32
ZnS	0,83	0,42

Теоретическая восстановительная способность руды, г:

$$1) CuFeS_2 - 2,8 \cdot 7,85 = 21,98 Pb$$

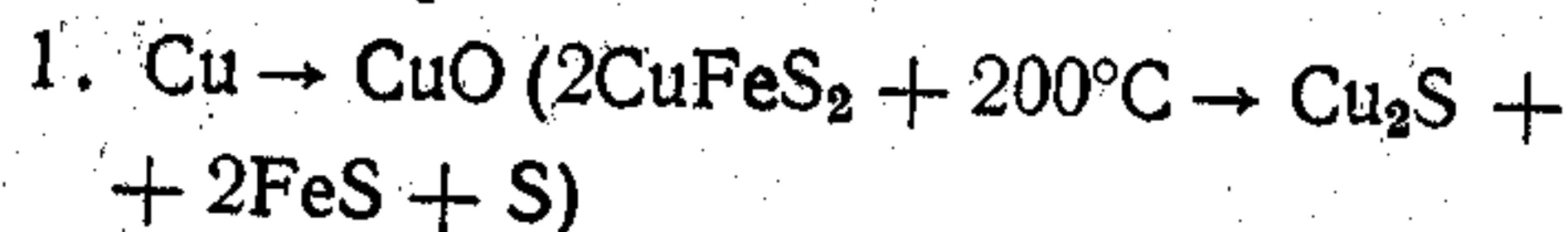
$$2) FeS_2 - 28,73 \cdot 10,05 = 288,65 Pb$$

$$3) ZnS - 0,42 \cdot 7,87 = 3,27 Pb$$

$$\underline{\hspace{1cm}} 313,9 Pb$$

или восстановительная способность руды $\frac{314}{50} = 6,3$ г, т. е. руду необходимо предварительно обжечь.

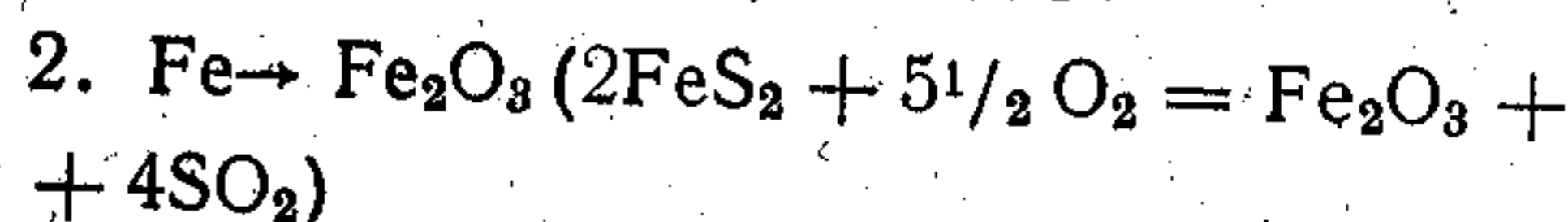
Расчет рационального состава обожженного материала:



$$63,57 - 79,6$$

$$0,97 - x$$

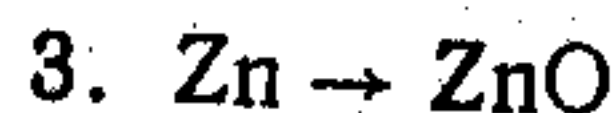
$$x = 1,21 \text{ г CuO.}$$



$$111,8 - 159,8$$

$$14,66 - x$$

$$x = 20,95 \text{ г Fe}_2\text{O}_3.$$



$$65,37 - 81,4$$

$$0,28 - x$$

$$x = 0,35 \text{ г ZnO.}$$

Всего после обжига навески 50 г масса огарка будет

$$1,21 + 20,95 + 0,35 + 15,32 = 37,83 \text{ г.}$$

Теоретическая окислительная способность руды (по реакции $Pb + Fe_2O_3 \rightarrow PbO + 2FeO$):

$$20,95 \cdot 1,3 = 27,25 \text{ г,}$$

или на 1 г обожженной руды

$$\frac{27,25}{37,83} = 0,72 \text{ г Pb.}$$

В дальнейшем для уточнения ставят две предварительные пробы: 1) для определения окислительной способности руды и 2) для определения восстановительной способности восстановителя.

Шихту рассчитывают на бисиликатный шлак по следующей схеме:



$$79,6 - 60$$

$$1,21 - x$$

$$x = 0,91 \text{ г SiO}_2.$$



$$81,37 - 60$$

$$0,35 - x$$

$$x = 0,26 \text{ г SiO}_2.$$



Глета берут 80 г

$$80 - 30 = 50 \text{ г PbO}$$

$$50 \cdot 0,27 = 13,5 \text{ г SiO}_2.$$



$$319,6 - 318 Na_2CO_3$$

$$20,95 - x$$

$$x = 20 \text{ г.}$$

Соды в шихту берут 50 г, тогда остаток соды $50 - 20 = 30$ г связывают с SiO₂:

$$30 \cdot 0,57 = 17,1 \text{ г SiO}_2.$$

Итого потребуется SiO₂

$$(0,91 + 0,26 + 13,5) + 17,1 = 31,77 \text{ г.}$$

В руде имеется 15,32 г SiO₂. Недостающее количество $31,77 - 15,32 = 16,45$ г SiO₂ замещают стеклом (эквивалент по SiO₂ равен 0,6) и бурой по соотношению $\frac{6,45}{0,6} \approx 11$ г

стекла и $\frac{10}{0,6} \approx 17$ г буры.

Количество восстановителя берут по предварительной пробе (с учетом восстановительной способности бумажного кулька). Конечный состав шихты, г:

Руда	50 (масса огарка 37,8 г)
Глет	80
Сода	50
Стекло	11
Бура	17

§ 74. Тигельная плавка

руд III класса

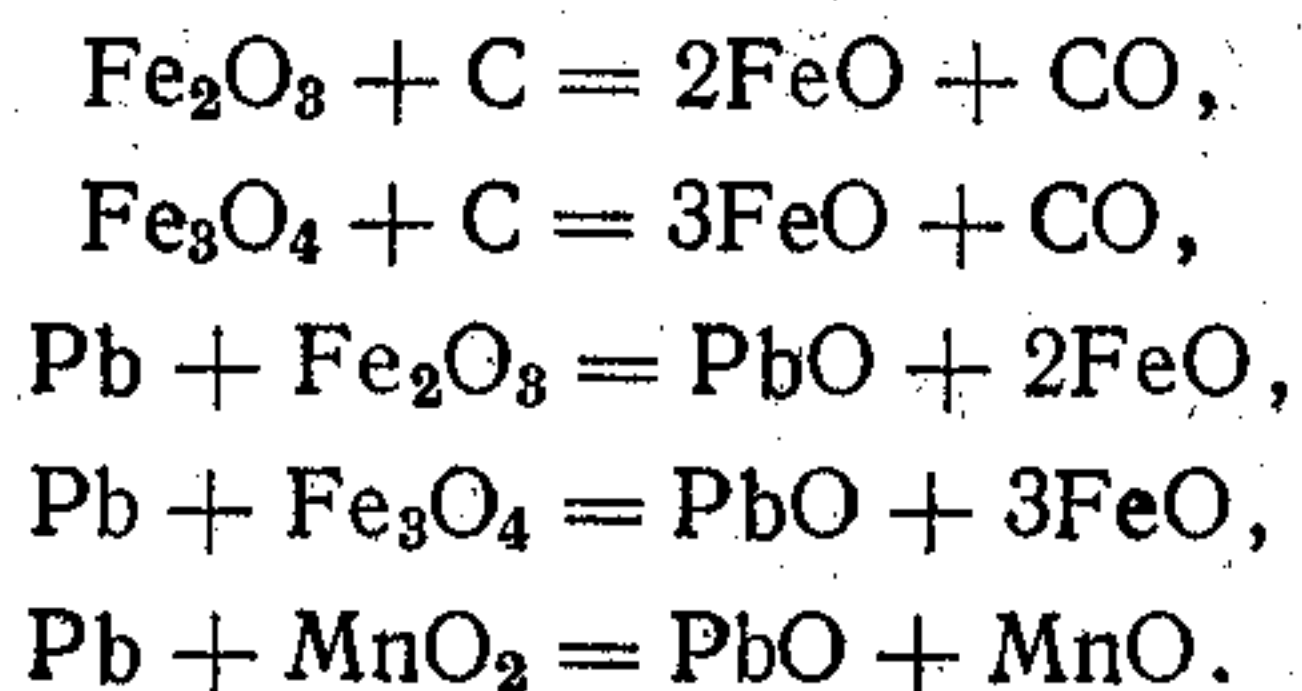
со значительной

окислительной способностью

Руды этого класса содержат высшие окислы железа (Fe₂O₃; Fe₃O₄) и марганца

MnO₂. Чтобы эти окислы могли войти в состав шлака, их необходимо 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 только обычное количество восстановителя, то оно было бы полностью израсходовано для восстановления окислов и на получение свинцового сплава не хватило бы восстановителя. Поэтому перед

плавкой руд этого класса ставят предварительную пробу для определения окислительной способности руды. Анализ руд и огарков ведут таким же способом, как и для руд I класса с добавлением требуемого избытка восстановителя.

Иногда при плавке окисленных руд и огарков вследствие неполного восстановления высших окислов до закиси получают железистые шлаки, значительно затрудняющие плавку. Один из основных факторов, вызывающих потерю металлического свинца, а с ним и благородных металлов, — большая вязкость шлаков, содержащих окись железа. Переход окиси железа в шлак способствует удержанию в нем металла в виде мелких корочек. Для предупреждения потерь благородных металлов окись железа должна быть восстановлена до закиси.

В табл. 48 приведены шихты для плавки окисленных и обожженных руд.

Таблица 48

Примеры шихт для плавки огарков и окисленных руд, г

Компоненты	По И. Н. Плаксину				По Иргиредмету			
	обоженные продукты						медные огарки	
	окри- стая руда	мышьяко- вистые с медью, свинцом и цинком	пиритные концент- раты	пирроти- новая руда с цинком	пиритный концентрат	пирит- ная руда	1	2
Руда (огарок)	100	50	20	40	50	50	25—40	25
Сода	100	60	35	40	70—75	40—50	60	40—50
Глет	120	70	40	75	70—80	65—70	60	45—60
Бура	20	10	5	20	23—25	20—23	30	18—20
Стекло	25	20	15	—	8—10	6—8	35	20—30
Кварц	—	—	—	20	—	—	—	—

Примечание. Восстановитель — по указанию предварительной пробы.

§ 75. Пробирный анализ материалов, содержащих сурьму и мышьяк

В практике пробирного анализа при определении золота и серебра в рудах, содержащих сурьму и мышьяк, обычно рекомендуется два метода: плавка с селитрой и избытком глета и плавка с предварительным обжигом.

По литературным данным, плавка с применением высокоглетистого шлака вызывает повышенные потери серебра. Наиболее распространенный метод анализа, к которому относится плавка с предварительным обжигом, весьма часто осуществляют по схеме двухстадийного окислительно-восстановительного обжига, который при значительном содержании сурьмы и мышьяка приходится повторять многократно.

За последние годы некоторыми научно-исследовательскими институтами (ЦНИГ-

РИ¹, ВНИИцветмет²) проведены работы с целью уточнения и разработки методики определения золота и серебра в сурьмянистых и мышьяковистых рудах, технологических продуктах и других материалах с высоким содержанием сурьмы.

Исследованиями ЦНИГРИ выявлено, например, что аналогии в поведении сурьмы и мышьяка в процессах обжига, плавки и купелирования не наблюдается. При проведении пробирного анализа руд и технологических продуктов процесс окислительно-восстановительного обжига не обеспечивает достаточного удаления сурьмы. Установле-

¹ Бойко О. А. Разработка методики определения золота и серебра в мышьяково-сурьмянистых продуктах, содержащих благородные металлы. Отчет ЦНИГРИ, 1962.

² Ефимова М. Г. Пробирный анализ продуктов цветной металлургии с высоким содержанием сурьмы. Отчет ВНИИцветмета, 1963.

но, что после 10-ч обжига сурьмянистого концентрата в огарке остается до 30% сурьмы от исходного ее содержания.

В процессах обжига сульфидных мышьяковых руд при 500—600° С мышьяк улетучивается на 90—95%. При тигельной плавке сурьма хорошо извлекается в свинцовый сплав, вызывая большие потери золота и серебра в процессе дальнейшего купелирования. При значительном содержании сурьмы в свинцовом сплаве (выше 2,5%) купелирование нарушается: на капли образуются «корки», которые при остывании заметно расширяются в объеме, что приводит к образованию трещин и разрушению капель.

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 рекомендуется предварительно обрабатывать материал 3%-ным раствором сернистого натрия, чем достига-

ется достаточно полное удаление сурьмы в раствор; благородные металлы при этом остаются в остатке от выщелачивания.

Для определения золота и серебра в сульфидных мышьяковых 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 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%.

В табл. 49 приведены рекомендуемые ВНИИцветметом шихты для различных продуктов цветной металлургии в зависимости от содержания в них сурьмы.

Таблица 49

Шихты для материалов, содержащих сурьму

Продукты	Содержание сурьмы, %	Шихта, г					
		навеска	глет	сода	бура	селитра	уголь
Черновая сурьма	86—99	25	150—130	80	25	6—16	—
Флотоконцентрат	30,0	25	120	60	30	16	—
Отсадочный концентрат	32,5	25	120	60	30	10	—
Столовый концентрат	34,0	25	120	60	30	—	0,4
Циклонная пыль	45,0	25	100	70	25	—	0,3
Камерная пыль	46—47	25	100	70	25	—	—
Пыль мешочных фильтров	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

§ 76. Плавка руд и продуктов, содержащих большие количества окиси железа и окиси хрома [58]

Наличие в опробуемом материале 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 осаждение как капель расплавленного свинца, так и частиц золота, которые не успевают собраться в общий свинцовый сплав. Кроме того, свободные окислы железа и хрома вызывают эмульгацию расплавленного свинца, вследствие чего за время плавки он не успевает осесть на дно тигля.

Для получения надежных результатов рекомендуется удалять окись железа раство-

рением 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.

§ 77. Плавка руд и продуктов на железонатриевый шлак

В лаборатории благородных металлов Северо-Кавказского горно-металлургического института в 1950 г. был разработан способ плавки золотосодержащих кварцевых и сульфидных руд и огарков на так называе-

мый железонатриевый шлак для сокращения расхода глета и буры, обычно применяемой при тигельной плавке на боросиликатный шлак [59].

Применение соды и окиси железа вместо глета и буры как шлакообразующих компонентов при условии соблюдения примерного соотношения между основными компонентами шихты $\text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 20 : 30 : 50$ обеспечивает при плавке руд получение жидкоплавкого шлака, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к пробирным шлакам.

При этом методе функция буры — 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 шамотном тигле с крышкой, помещенном в хорошо разогретый горн. Через 30—40 мин после того, как шлак станет жидкоплавким, температуру в тигле несколько понижают (открытием горна и тигля) и в последний вводят щипцами бумажный пакет с «промывкой» (20 г глета, 5—10 г соды и 3 г крахмала). Затем тигель и горн снова закрывают и плавку продолжают при повышенной температуре еще около 10 мин. При этом важно, чтобы шлак в тигле перед введением пакета с «промывкой» не был переохлажден и не покрылся пленкой, иначе образующиеся корольки восстановленного свинца быстро укрупняются в капли и промывка будет мало эффективной.

По окончании плавки тигель вынимают из горна, содержимое его выливают в изложницу, а получающийся сплав доводят обычным методом. Тигли в этих условиях обычно выдерживают 3—4 плавки.

В табл. 50 и 51 приведены составы руд и шихт для плавки проб на железонатриевый шлак.

Таблица 50

Состав руд, подвергавшихся анализу

Номер пробы	Содержание, %											Характеристика материала
	SiO_2	Cu	Zn	Fe	Pb	S	As	Sb	Al_2O_3	CaO	MgO	
1	22,22	0,09	1,35	47,26 (Fe_2O_3)	0,06	5,68	—	—	4,84	0,15	0,01	Охристая руда, сера сульфатная
2	83,20	0,01	0,10	1,68	—	0,78	0,12	0,04	8,43	0,43	0,18	Кварцевая руда с 1—1,5% сульфидов
3	46,64	0,18	0,52	10,4	0,22	7,9	1,91	—	14,7	2,03	—	Кварцево-сульфидная руда с преобладанием пирита и арсенопирита
4	10,2	—	—	9,45	—	3,9	—	—	—	Окиси	50,0	Хвосты флотации сульфидной руды, значительное количество карбонатов
5	42,1	1,3	—	34,8	—	2,1	0,22	0,29	14,2	0,8	0,5	Огарок
6	13,6	0,14	—	60,2	—	0,16	0,14	—	1,7	0,2	—	»

Потери золота в шлаках при плавке на железонатриевый шлак богатых проб с содержанием золота 40—60 г/т составляют 1—3% и по серебру 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 по-

Таблица 51

Состав шихты для плавки
на железонатриевый шлак, г

Компоненты	№ пробы					
	1	2	3	4	5	6
Навеска						
руды	75	50	50	50	80	80
Глет	40	40	40	40	40	40
Сода	75	100	70	65	80	120
Окись						
железа	—	55	20	10	—	—
Кварцевый пе-						
сок	12	—	—	5	—	40
Известь	4	5	—	—	4	8
Селитра	—	—	8	—	—	—
Крахмал	5	6	—	3	5	5

Примечание. Покрышка: смесь соды и буры или NaCl.

лучить разложением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ прокаливанием.

§ 78. Применение медной плавки в пробирном анализе

Ввиду некоторой дефицитности глета в военные годы в практике пробирного анализа наметилась тенденция к его замене, в результате чего многие авторы предлагали новые методы анализа, сокращающие расход глета частично или полностью.

Сюда следует отнести плавку проб с применением окиси меди, разработанную И. Н. Плаксиным, С. К. Шабариным и И. Д. Фридман [60, 61]. В плавке вместо глета используется тонкий порошок окиси меди в количествах, необходимых для получения медного королька массой 8—12 г (при навеске анализируемого материала 25—50 г).

При разработке метода считалось, что медь, взятая в шихту в виде окиси, — весьма совершенный коллектор для золота и серебра при достаточном ее соотношении к благородным металлам в навеске анализируемого материала и тщательном перемешивании с компонентами шихты при высокой температуре восстановительной тигельной плавки способна полностью извлекать их в так называемый медный сплав.

Замечено, что кварцевые руды с небольшим содержанием сульфидов и большинство окисленных руд и огарков при тщательном проведении пробирной плавки позволяют получать этим способом 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, и для сульфидных продуктов в качестве десульфуризатора — металлическое железо в виде прутков или гвоздей). Восстановителем может служить любой из обычно применяемых в пробирном анализе.

Образцы шихт для плавки проб на медный сплав приведены в табл. 52.

Таблица 52

Образцы шихт для плавки проб
на медный сплав (по И. Н. Плаксину), г

Компоненты	Кварцевые руды с не- большим ко- личеством сульфидов	Окислен- ные руды и огарок	Сульфид- ные руды
Руда	100	50	25—50
Сода	100—200	50—75	75—150
Бура	—	6—8	—
Стекло	—	12—25	25—50
Окись меди	10—15	10—15	15
Уголь	2—2,5	2,5	1
Гвозди	1	1—2	2—3

Температуру плавления пробы при плавке на медный сплав следует поддерживать в пределах 1200°C , что особенно важно при работе с тугоплавкими материалами, содержащими значительное количество кремнезема, окиси цинка, окиси железа и некоторых других компонентов.

Получаемый после плавки медный корольк тщательно очищают от шлака и разваривают в х. ч. азотной кислоте (плотность $1,26 \text{ г/см}^3$). Сплав растворяют в конической колбе емкостью 250 мл при нагревании на песчаной бане (с часовым стеклом). Продолжительность растворения медного королька в среднем 40—50 мин и зависит от массы, состава и структуры сплава.

В осадке от растворения остается губчатое золото и элементарная сера в виде тонкой пленки или 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 появления нормального белого цвета фильтра.

Фильтрат при необходимости можно использовать 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 и дают хорошо отстояться, после чего фильтруют. Осадок сушат, шербеуют и купелируют со свинцом.

Для предупреждения образования нескольких центров купелирования, что мо-

жет произойти при недостатке свинца, рекомендуется подготовить на капли свинцовую ванночку и в нее спускать подготовленную пробу.

При испытании этого метода было отмечено, 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 при этом методе плавки.

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 эти потери еще более возрастают [62].

По данным В. Г. Агеенкова, потери золота в шлаках пробирного анализа при плавке на медный сплав достигают 6—11%. Они

обусловлены не только недостаточным контактом меди с золотом, но также и неполным осаждением корольков сплава или штейна из весьма вязкого шлака.

Вследствие малого выхода медного сплава при этой плавке, концентрация благородных металлов в нем оказывается в 3 раза большей, в результате чего относительная потеря золота в шлаках медной плавки возрастает по сравнению с тигельной плавкой на свинцовый сплав.

§ 79. Оценка различных методов плавки руд [62]

Пробирной лабораторией Иргиредмета проведена работа по сравнению и оценке различных методов плавки сульфидных руд, химический состав которых приведен в табл. 53.

Таблица 53

Химический состав руд

Номер пробы	Состав, %								
	Fe	Cu	Pb	S(общ)	SiO 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	»	16,12	19,62	He обн.	11,02	6,59	0,52
4	30,1	1,21	0,9	24,6	25,12	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

Указанные сульфидные руды подвергали тигельной плавке по следующим методам:

- 1) плавка с селитрой;
- 2) плавка с железом;
- 3) плавка с предварительным обжигом;
- 4) плавка с предварительным выщелачиванием азотной кислотой;
- 5) плавка на железонатриевый шлак;
- 6) плавка с окисью меди.

В табл. 54 приведены сравнительные ре-

Таблица 54

Содержание золота, г/т

Номер пробы	Методы плавки					
	с селитрой	с железом	с предвари- тельным об- жигом	с предвари- тельным кис- лотным выще- лачиванием	на железо- натриевый шлак	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

зультаты пробирного анализа сульфидных проб различными методами тигельной плавки.

§ 80. Комбинированный метод химико-адсорбционного спектрального анализа металлометрических проб

Для обеспечения поисков солевых ореолов золота, а по ним и коренных источников рудного золота с тонким дисперсным распределением металла в геологоразведочной практике последних лет успешно применяется спектрозолотометрическая съемка с широким использованием спектрального анализа на последнем завершающем этапе анализа проб.

Сущность этой методики, предложенной Н. И. Сафроновым [64, 65] и усовершенствованной в спектральной лаборатории ЦНИГРИ, состоит в следующем [64, 65]. Среднюю пробу золотосодержащей породы 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 породы не должна превышать при этом 5 мм. После

обжига отбирают 10 г вещества. При содержании в пробе большого количества железа ее обрабатывают в течение 10—15 мин при нагревании концентрированной соляной кислотой (30—40 мл) или разбавленной (1:1) азотной кислотой. Получаемый при этом раствор фильтруют через воронку Бюхнера.

К осадку добавляют 16 мл свежеприготовленной царской водки (12 мл HCl плотностью 1,18—1,19 г/см³ + 4 мл HNO_3 плотностью 1,35—1,38 г/см³) и содержимое подогревают в течение 1 ч на песчаной бане при температуре 70—75°С и непрерывном помешивании. Если имеется механический перемешиватель, эту операцию осуществляют в колбах или в цилиндрических склянках с притертыми пробками одновременно с несколькими пробами, что ускоряет процесс растворения золота.

По истечении 2-ч агитации колбы доливают водой до метки (на 150 мл) и содержимое их фильтруют на той же воронке Бюхнера, осадок выбрасывают, а фильтрат, содержащий золото в виде HAuCl_4 , переливают в стаканы, где золото адсорбируют 750 мг тонкоизмельченного порошка карболена. Адсорбция длится около 10 мин при непрерывном перемешивании пробы. Золото, адсорбированное карболеном, переводят на складчатый фильтр и промывают водой.

Фильтр с карболеном аккуратно складывают в фарфоровую лодочку (№ 4 или № 5), подсушивают в сушильном шкафу и озоляют в муфельной печи при 500°С, при этом рекомендуется избегать перегрева пробы во избежание летучести хлористого золота. Для равномерного и полного сгорания карболена его распределяют на лодочке

специальным крючком ровным слоем. Карболен сгорает полностью в течение 20—25 мин.

Полученную золу взвешивают и набивают затем в угольные электроды — «иголки», изготовленные из спектрально чистых углей. При этом глубина кратера электрода не должна быть больше высоты «иголки».

Пробу сжигают в течение 2—3 мин до полного сгорания. Спектр снимают на спектрографе типа ИСП-28 с шириной щели 0,012 при силе тока 7—8 а на спектральных пластинках типа I. Проявление производят в течение 3 мин при температуре 20°С.

Для расшифровки спектрограмм пользуются аналитическими линиями золота 242,796 нм (2427,96 Å); 267,595 нм (2675,95 Å) и 247,83 нм (2478,3 Å), получаемыми из растворов эталонов определенной концентрации по золоту.

Этот метод позволяет определять содержание золота в пробах в пределах 10^{-3} — $10^{-4}\%$ (10^{-1} г/т) 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).

Один лаборант в смену при механическом перемешивании проб может произвести до 50 определений.

Применение описанного метода анализа проб в геологоразведочной практике часто облегчает возможность нахождения рудных жил, как правило, образующих на поверхности большие ореолы рассеяния золота, открываемые с помощью комбинированного химико-адсорбционного метода обогащения и анализа.

ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА

§ 81. Химия процесса

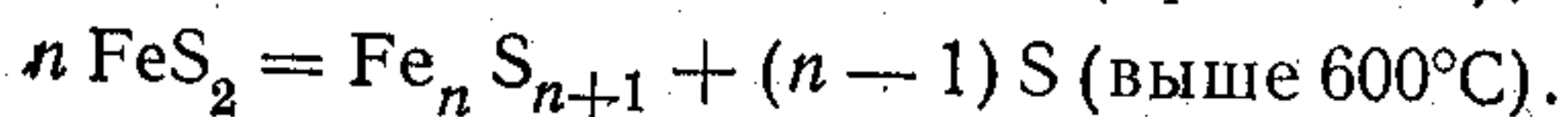
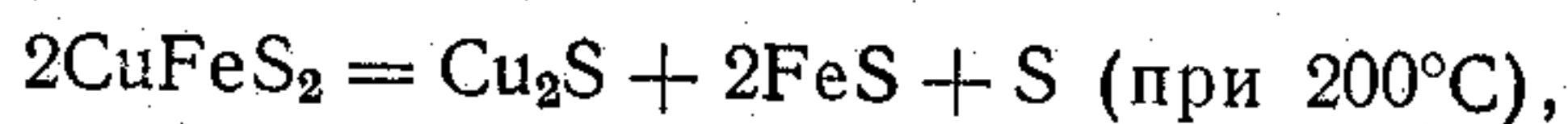
Шерберная плавка состоит в окислительно-растворительном плавлении небольшой навески вещества с пробирным свинцом и бурой на шербере в муфельной печи. Операцию проводят в плоских чашках из огнеупорной глины, называемых шерберами.

При шерберовании примеси окисляются и переходят в шлак, а благородные металлы собираются металлическим свинцом.

Окислительная атмосфера создается воздухом, поступающим в муфель. Кроме воздуха, окислителем также служит глет, образующийся при плавке из расплавленного свинца.

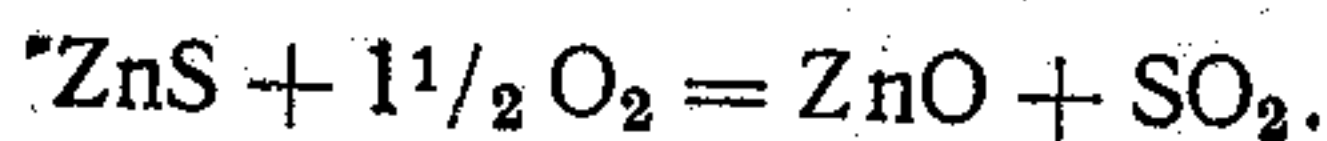
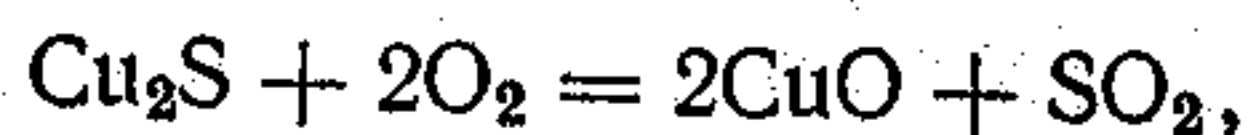
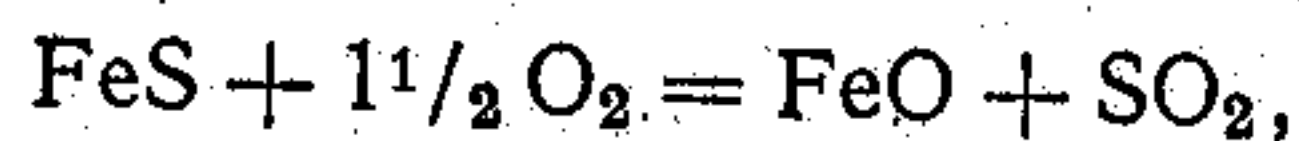
Шерберная плавка складывается из следующих реакций, происходящих при нагревании навески руды с флюсами.

1. Разложение сульфидных минералов в результате диссоциации и окисления:



Кроме этих реакций, при высокой температуре разлагаются карбонаты и некоторые сульфаты.

2. Обжиг сульфидов и окисление примесей. Реакции обжига начинаются с окисления свинца, который окисляется до глета. Затем начинаются реакции обжига сульфидов:



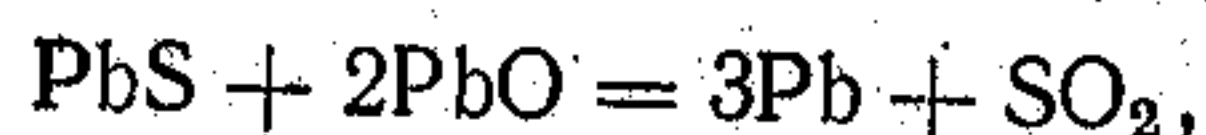
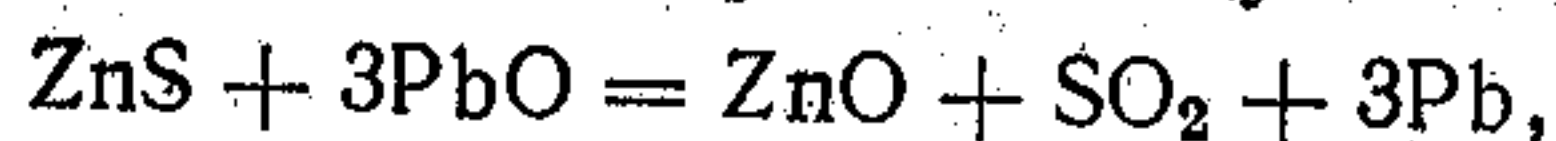
Обжиг стибнита (Sb_2S_3) протекает в две стадии:



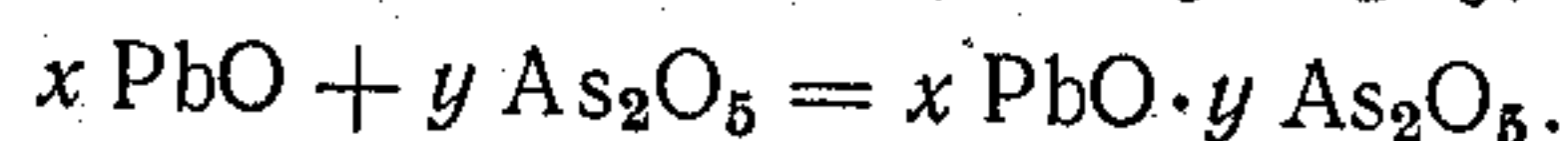
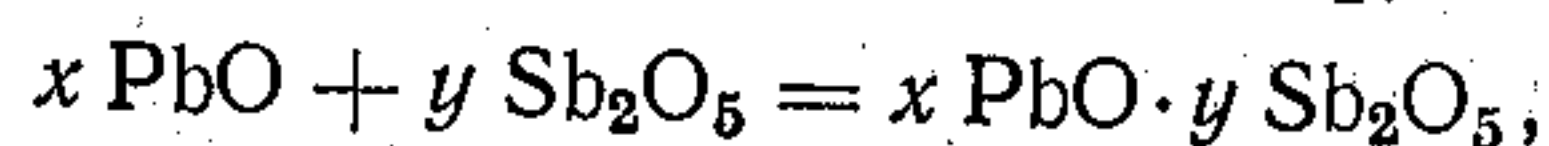
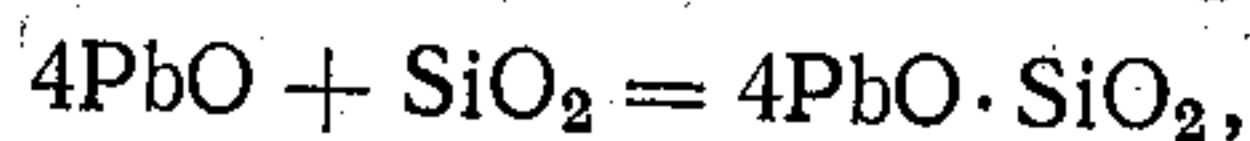
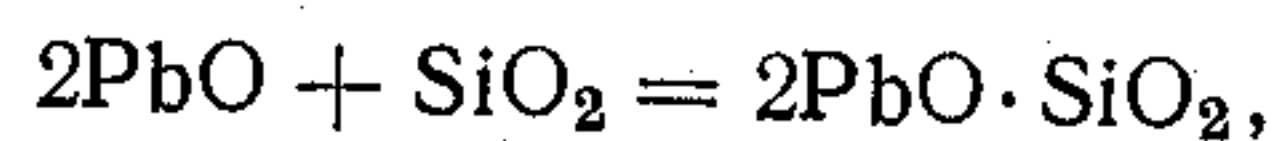
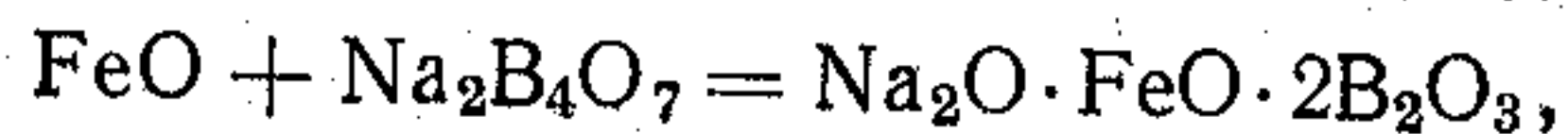
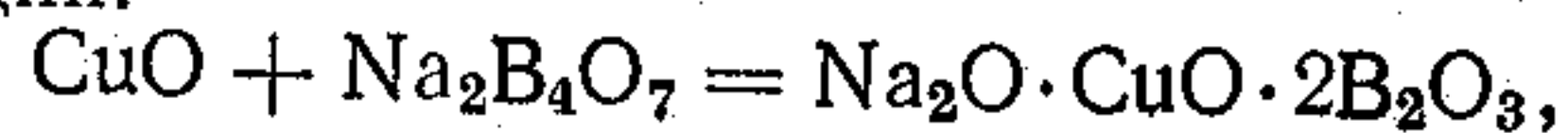
Трехокись сурьмы — летучее соединение, удаляющееся при нагревании, большая часть ее успевает окислиться до пятиокиси, которая переходит в шлак.

Аналогично этому окисляется сульфид мышьяка.

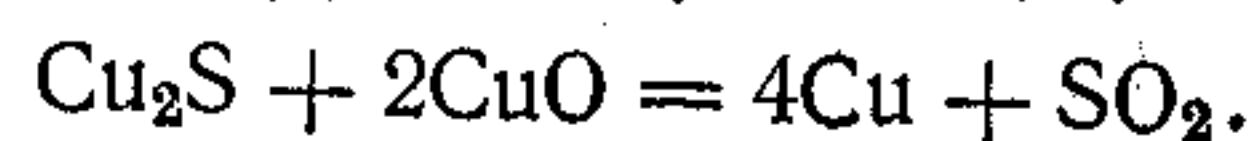
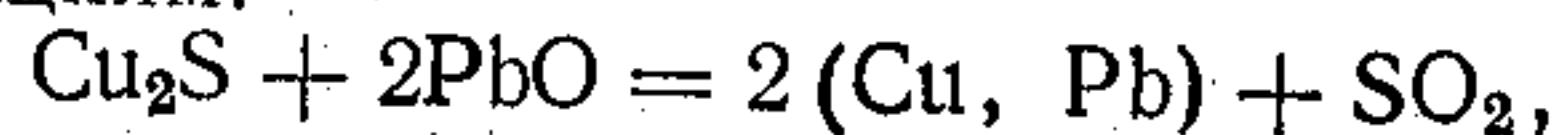
Окисление глетом происходит более интенсивно, чем кислородом воздуха:



3. При шлаковании идут следующие реакции:



4. Восстановление металлов вследствие взаимодействия сульфидов и окислов протекает по следующим экзотермическим реакциям:



Эти реакции нежелательны, так как медь трудно удаляется при купелировании из сплава ее со свинцом.

Растворимость окислов в глете — важная особенность шерберования.

И. Н. Плаксин [9] приводит следующие данные по растворимости окислов металлов в глете.

Для растворения 1 ч. TiO_2 требуется 8 ч. (по массе) глета, SnO_2 —12, MnO —10, Fe_2O_3 —10; ZnO —8, CuO —1,8, Cu_2O —1,5, Sb_2O_3 растворяется при любых отношениях.

Наибольшие затруднения вызывают окислы никеля вследствие их малой растворимости в глете.

Главные флюсы в шерберной плавке — плавная бура и глет, образующийся при окислении свинца. Кварц в виде стекла добавляют в шихту в небольшом количестве (1—2 г) при отсутствии кремнезема в анализируемом материале. Добавление его необходимо для предотвращения разъедания стенок шербера. Бурю добавляют в количестве 1—5 г, пробирный свинец 30—70 г в зависимости от состава анализируемого продукта.

Навеска материала при шерберной плавке колеблется от 1 до 5 г.

§ 82. Практика шерберования

Навеску вещества 1—2,5 г смешивают на шербере с половинным количеством требуемого пробирного свинца, сверху покрывают остальным количеством свинца и бурой. Шербер ставят в нагретый до светло-красного каления муфель.

Для предупреждения потерь благородных металлов в порах шербера его предвари-

тельно глазуруют смесью соды и плавленой буры.

Во всем процессе плавления различают три периода.

Первый период — период расплавления, проводят при закрытых дверцах муфеля. Этот период считается законченным, когда на гладкой поверхности расплавленной массы не заметно нерасплавленных частиц и среди темного кольца шлака обнажается ясный дымящийся металлический «глаз» свинца.

Второй период характеризуется реакциями окисления и шлакования. В этом периоде процесс ведется при пониженной температуре и открытых дверцах муфеля. Вследствие окисления свинца количество шлака растет; дымящийся глаз постепенно уменьшается, пока совершенно не затянется шлаком. Дальнейшее окисление прекращается и на закрытии глаза кончается второй период. Не следует в начале прибавлять к пробе много буры. В этом случае ввиду значительного количества шлака, образуемого бурой, преждевременно закрывается «глаз», прекращается доступ воздуха и вследствие этого может неполностью разложиться руда.

Третий период — период разжижения шлака, достигается закрытием муфельных дверок и повышением температуры. Для разжижения шлака добавляют буру.

После окончания процесса шерберования содержимое шербера выливают в металлическую изложницу с коническими гнездами.

После остывания шлак отбивают, свинцовый сплав проковывают в кубик. Если сплав мягок и ковок и цвет шербера не указывает на присутствие значительного количества меди, никеля, кобальта, то его купелируют. Если сплав твердый (присутствие Cu, Sb), или хрупкий (Sb, S, As), то его повторно шерберуют с добавочным количеством свинца (40—50 г) и буры.

Масса сплава не должна превышать 25—30 г.

Цвет шлаков и глазури на шербере дает представление о составе анализируемого вещества.

Свинец при отсутствии других металлов дает глазурь от лимонно-желтого до весьма бледно-желтого цвета.

Значительное количество железа дает темную, почти черную глазурь на шербере, которая имеет различные оттенки: желтовато-коричневый, коричневый, темно-красный.

Кобальт окрашивает глазурь в красивый синий цвет.

Светлый или темно-зеленый цвет глазури указывает на присутствие меди. Значительное количество железа маскирует этот цвет.

Цвет шлака в присутствии никеля и марганца мало отличается от цвета, сообщаемого железом. Никель по мере увеличения содержания его в шлаке дает окраску от коричневого до черного цвета. При высо-

ком содержании никеля шербер покрывается зеленым слоем окиси никеля.

Марганец окрашивает шлак в коричневаточерный 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), проводящуюся со свинцовым сплавом от тигельной или шерберной плавки с различной целью:

1) сокращения массы свинцового сплава, так как для уменьшения потерь благородных металлов необходимо на купелирование направлять сплавы массой не более 30—35 г;

2) очистки свинцового сплава от вредных примесей, особенно в случае получения при плавке твердого или хрупкого сплава;

3) соединения нескольких свинцовых сплавов в один с целью повышения в нем содержания благородных металлов.

Шерберная плавка как самостоятельный метод анализа наиболее пригодна для серебросодержащих руд и продуктов и для руд и продуктов с высоким содержанием золота.

Таблица 55

Шихта для шерберной плавки, г

Материал	Навеска веществ	Пробирный свинец	Бура	Кварц
Свинцовый блеск	3—5	40	0,5—1	—
50% свинцового блеска, 50% пирита	3—5	40	0,5—1	—
Небольшое количество свинцового блеска	5	50	0,5—1	—
Кварцевая руда	5	45	1	1
Пирит	5	60—70	2	1
50% пирита, 50% силиката . .	5	50	1—2	—
Сурьмяный блеск (стибнит)	2,5	50	1—2	—
Цинковая обманка (сфалерит)	2,5	50	3—5	1—3
Мышьяковая руда	2,5	60	2—3	—
Медный колчедан (халькопирит)	2,5	60	1—2	1
Свинцовый штейн	2,5	45	0,5	1
Оловянная руда	2,5	50—60	2—2,5	1
Медный штейн	2,5	50—60	0,5	1
Цинковые осадки цианистого процесса	2,5	70	1—2	1
Кобальто-никелевая руда	2,5	60	2—3	—

Навеска в 3—5 г руды не дает достаточно точных результатов определения золота в бедных рудах. Такие руды успешнее анализируются тигельной плавкой.

В. Я. Мостович [8] рекомендует составы шихт для шерберной плавки, приведенные в табл. 55.

Величина навески и число параллельных проб зависят от содержания серебра в веществе. В. Я. Мостович [8] рекомендует принимать при различном содержании серебра следующие навески: при содержании до 1% Ag берут 5,0 г вещества, выше 1% Ag 2,5 г вещества и при очень богатых пробах 0,5 г.

При убогих рудах ставят 10—20 навесок по 5,0 г каждая и производят концентрационную плавку.

Шерберная плавка требует весьма тонкого измельчения исходной пробы. Количество навесок, необходимых для анализа, кроме

содержания в пробе серебра, зависит также от степени однородности вещества. Минимальное число навесок две.

Убогие руды имеют более равномерное распределение серебра, чем богатые, и для них берут меньшее число навесок:

Содержание Ag, %	0,4	0,41—0,8	
Число навесок	2	3	
Содержание Ag, %	0,81—1,5	1,5—3	>3
Число навесок	4	5	10

Потери благородных металлов при шерберной плавке вызываются:

- 1) окислением и шлакованием (эти потери ничтожны);
- 2) летучестью благородных металлов;
- 3) разбрызгиванием свинца (вследствие влажности шербера, присутствия CO_2 , неполного перемешивания вещества со свинцом, слишком высокой температуры в начале второго периода и др.).

КУПЕЛИРОВАНИЕ И РАЗВАРИВАНИЕ

§ 83. Порядок купелирования

В результате тигельной или шерберной плавки получается свинцовый сплав, в который практически извлекаются полностью золото и серебро. Дальнейшая обработка свинцового сплава заключается в отделении благородных металлов от свинца. Этот процесс называется купелированием. Купелирование состоит в окислительном плавлении свинцового сплава на капли в муфельной печи при 850—900° С.

В процессе купелирования свинец, окисляясь до окиси свинца, поглощается порами материала капли, а благородные металлы в виде королька остаются на капли. Окись свинца энергично окисляет неблагородные металлы, находящиеся в сплаве, в соответствующие окислы, растворяет их и вместе с ними поглощается каплей. Для осуществления процесса купелирования применяют пористые сосуды — капли, изготавливаемые из магнезита, цемента, костяной золы или из их смесей, взятых в разных соотношениях. Поверхность капли представляет собой минеральную перегородку, 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 материала, из которого изготовлены капли, плотность капель (зависящая от тонкости помола материала), а также способ их изготовления. Важный фактор при этом — форма и глубина чашечки капли [66]. Форма капель показана на рис. 117.

Перед началом купелирования муфель разогревают до светло-красного каления и в него помещают капли. Масса капель должна несколько превышать массу свинцовых сплавов (примерно на $\frac{1}{3}$), подлежащих купелированию. Капли нагревают в течение 20—30 мин для удаления из них влаги и органических веществ. Когда температура капель достигнет температуры муфеля, в них осторожно опускают свинцовые сплавы, закрывают дверцы муфеля 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 начи-

нается быстрое окисление свинца, или собственно купелирование.

После обнажения свинца дверцы муфеля открывают для повышения окисления свинца и температуру муфеля понижают с целью уменьшения потерь благородных металлов.

Небольшая часть глета (около 1,5%) испаряется над поверхностью свинца и при нормальной температуре муфеля стелется посредине его. Температуру понижают до тех пор, пока на передней внутренней поверхности капель не начнут образовываться кристаллы так называемого перистого глета. Образование перистого глета хорошо наблюдается на каплях из костяной муки. Магнезитовые капли 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. Такая проба считается потерянной. Если купелирование будет продолжено после дополнительного разогревания сплава, полученные результаты всегда будут заниженными. Если замерзание сплава наблюдается в начале купелирования, то оно может быть предотвращено быстрым поднятием температуры муфеля. К концу процесса купелирования температура должна быть повышена до 900° С, так как при уменьшении размеров свинцового 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 стекают 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 корольки вращаются и покрываются сменяющимися цветами радуги. Эта игра цветов продолжается несколько секунд, после чего корольки вспыхивают сильным блеском (бликует) за счет выделения скрытой теплоты плавления, затем темнеет и затвердевает. На этом купе-

лирование заканчивается. Капли осторожно вынимают из муфеля и следят за тем, чтобы не происходило роста корольков, так как под тонким слоем затвердевшего металла находится жидкий, в котором растворено значительное количество кислорода.

На рис. 123 показано изменение растворимости кислорода в серебре в зависимости от температуры [9]. При быстром охлаждении серебрянозолотого королька происходит внезапное выделение кислорода, который разрывает поверхностную пленку королька и образует видимые наросты. При этом весьма часто наблюдается разбрызгивание жидкого металла. Медленное остывание королька предотвращает «рост» королька или

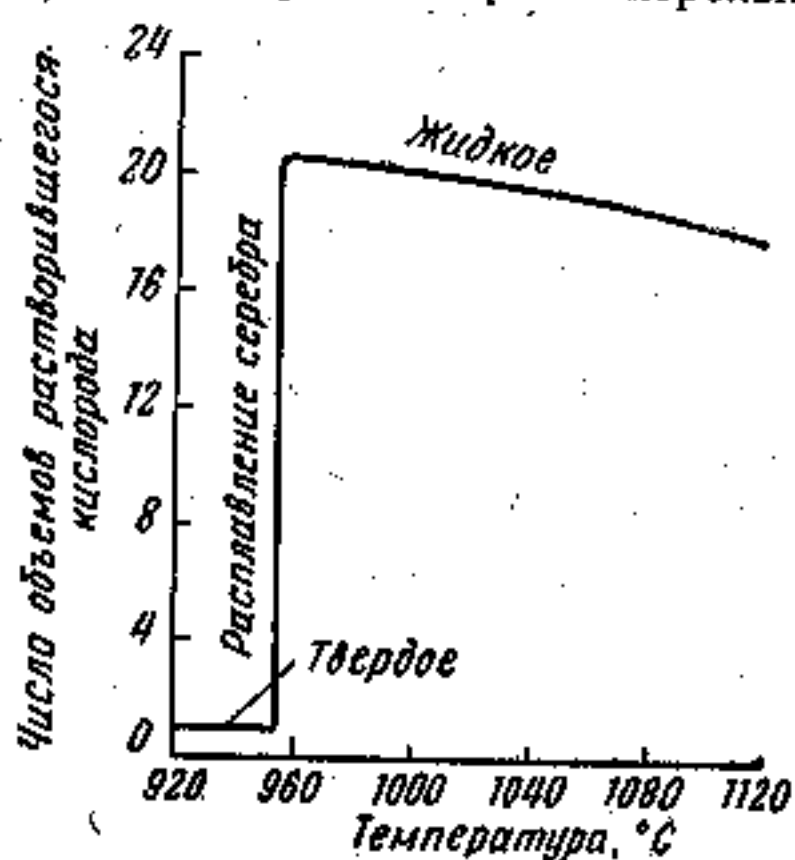


Рис. 123. Изменение растворимости кислорода в серебре в зависимости от температуры

его разбрызгивание. Для этого каплю выдвигают в переднюю часть муфеля, покрывают опрокинутой горячей каплей и дают постоять несколько минут, после чего каплю медленно вынимают из муфеля.

У корольков, содержащих $\frac{1}{3}$ или больше золота, роста не наблюдается даже при быстром вынимании капли из муфеля. Серебряный корольек, полученный в результате купелирования, должен иметь гладкую и блестящую поверхность, не иметь корешков или выростов. Корольки небольшого размера должны иметь сферическую форму, более крупные — полусферическую.

При купелировании свинцового сплава, не содержащего примесей, капля окрашивается в коричневато-желтый цвет. Примеси других веществ изменяют цвет капли и вызывают образование налетов на ее поверхности.

Отдельные примеси следующим образом влияют на процесс купелирования свинцового сплава.

Висмут в конце купелирования окисляется и поглощается каплей, оставляя небольшое оранжево-желтое кольцо вокруг королька (при купелировании висмут ведет себя подобно свинцу).

Железо, кобальт, марганец образуют коричневый или черный шлак. Небольшие количества железа растворяются в глете и окрашивают каплю в темно-красный цвет.

Никель в значительном количестве вызывает 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 , прекращая купелирование.

Цинк при значительном содержании энергично окисляется с появлением зеленовато-белой окраски пламени. Значительная часть окиси цинка конденсируется на капли.

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 капель.

Теллур окрашивает горячую каплю в пунцовый цвет. При охлаждении окраска ее бледнеет.

Купелирование свинцового сплава, содержащего более 0,5% селена, связано со значительными потерями благородных металлов. Некоторые примеси изменяют внешний вид королька. Например платина и теллур придают матовую поверхность корольку.

§ 84. Потери благородных металлов при купелировании

Процесс купелирования — наиболее ответственная операция пробирного анализа. Даже при самом тщательном и аккуратном выполнении анализа при купелировании наблюдаются определенные потери благородных металлов, в результате всасывания металлов пористой массой капли и улетучивания их при высоких температурах.

По В. Я. Мостовичу [8], потери золота и серебра при купелировании зависят от температуры и продолжительности купелирования, отношения золота к серебру, отношения свинца к серебру в исходном сплаве, состава и количества примесей, поступающих со свинцовым сплавом на купелирование, и качества капли.

Летучесть золота и серебра при высоких температурах изучалась многими учеными и исследователями [8, 9, 67, 68]. По данным Т. К. Розе, летучесть золота увеличивается в присутствии других металлов — летучих и нелетучих — с повышением температуры нагрева.

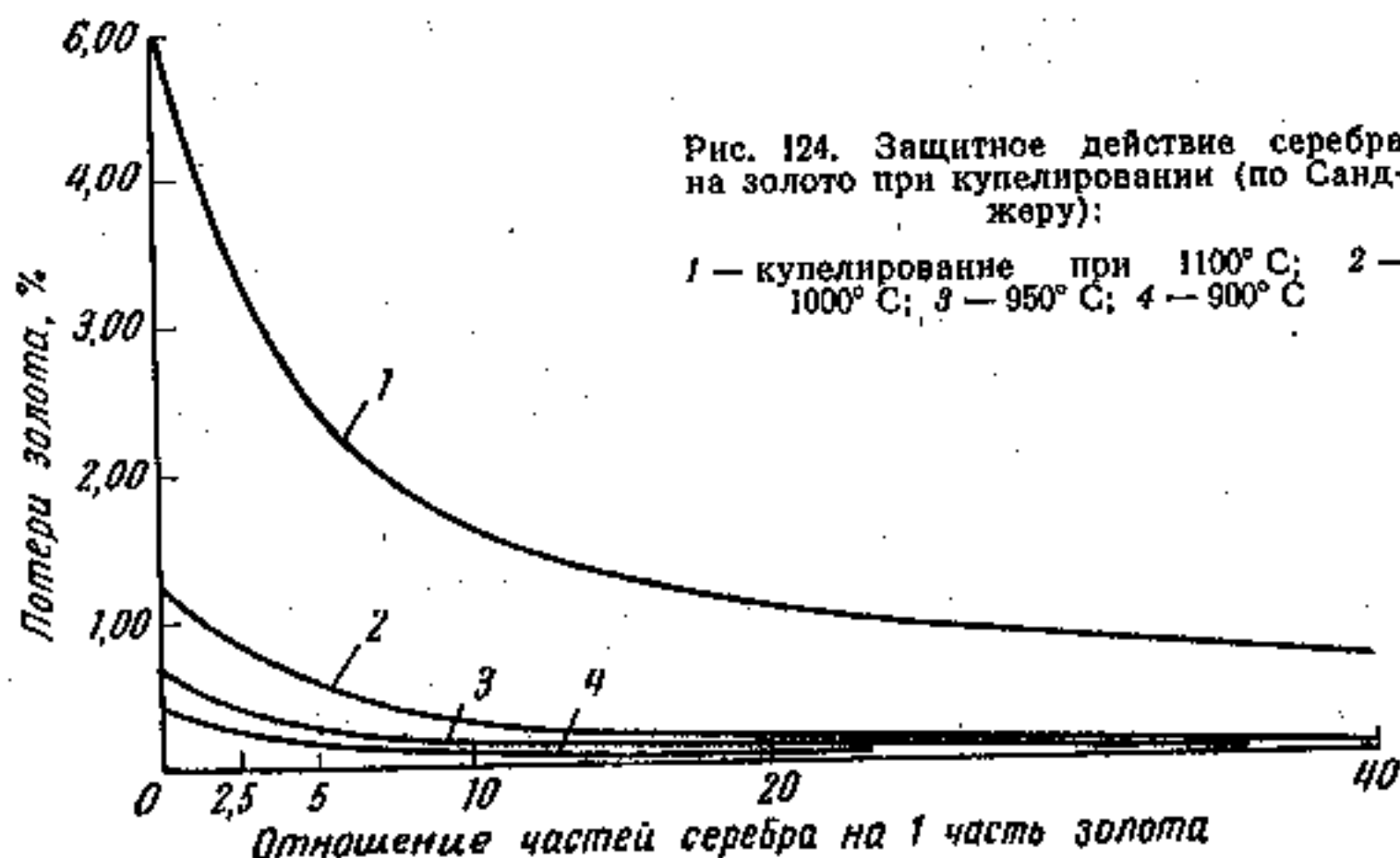
В. Я. Мостович и В. Плетнев показали [67], что химически чистое золото в пределах температур от 1100 до 1400°С нелетуче

в струе чистых и сухих воздуха, кислорода, окиси углерода и уголекислоты. В струе водорода летучесть золота становится заметной с 1250° С и быстро растет с повышением температуры и продолжительности нагревания. Потери золота объясняются образованием в этих условиях летучих соединений золота типа Au₂H₂, которые, бу-

сятся медь, теллур, селен, цинк, мышьяк, сурьма, железо, олово, висмут, марганец, молибден.

Летучесть серебра при пробирном анализе и процессе обжига изучалась в течение длительного времени.

О причинах летучести серебра высказаны самые разнообразные суждения, боль-



дучи неустойчивыми, разлагаются с выделением металлического золота.

Потери золота при купелировании значительно меньше потерь серебра. Это объясняется неокисляемостью золота и меньшей его летучестью по сравнению с серебром.

О величине этих потерь можно судить по следующим наблюдениям (по данным В. Я. Мостовича [8]). При купелировании навески золота 200 мг с присадкой 10 г пробирного свинца при различных температурах получены следующие результаты:

Температура, °С . . .	750	850	
Потери золота, % . . .	0,155	0,385	
Температура, °С . . .	925	1000	1075*
Потери золота, % . . .	0,460	1,435	2,99

Значительно влияет на потери золота при купелировании соотношение между серебром и золотом в сплаве. Серебро при купелировании как бы защищает золото от повышенных потерь. Потери золота при любых температурах тем меньше, чем больше серебра в корольке. Это наглядно подтверждается диаграммами (рис. 124) [9].

Примеси, содержащиеся в свинцовом сплаве, также повышают потери золота при купелировании. К таким примесям отно-

шая часть которых сводится к представлению, объясняющему этот процесс образованием летучей окиси серебра, заметно диссоциирующей при высоких температурах.

Проведенными И. Н. Плаксиным и А. Ю. Брехстедтом [68] исследованиями по изучению влияния газовой атмосферы, температуры и состава лигатуры бинарных сплавов на летучесть серебра установлено, что потери серебра больше (доходят до 3,5%) в атмосфере кислорода и возрастают пропорционально повышению температуры.

Летучесть серебра повышается, если в бинарном сплаве содержатся примеси

Таблица 56
Влияние температуры и различных соотношений компонентов в сплавах серебра и меди

Отношение Ag:Cu	Температура, °С	Продолжительность наблюдений с отсчетом от 1000 °С, ч-мин	Летучесть %
3:1	1055	1—17	1,74
1:1	1055	2—25	2,07
1:3	1055	2—49	5,65
3:1	1158	2—24	3,66
1:1	1158	2—07	3,47
1:3	1158	2—00	5,46
3:1	1262	4—00	12,48

* При высокой температуре купелирования уменьшается поверхностное натяжение свинца и частицы последнего начинают купелироваться самостоятельно, в связи с чем потери золота заметно возрастают.

других металлов и особенно олова, сурьмы и меди, что видно из данных, приведенных в табл. 56.

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), понижающей поверхностное натяжение серебра и ускоряющей его испарение.

Повышенные потери серебра в процессах обжига руд и купелирования проб вызываются также дисперсностью частиц серебра, образующихся в процессе разложения веществ при обжиге, а также явлениями смачиваемости расплавленного металла того вещества, в контакте с которым оно находится, например пористой массы капли [69, 70]. Установлено, что на долю потерь серебра за счет всасывания пористой массой капли падает более 90% общих его потерь. Продолжительность купелирования значительно влияет на величину потерь серебра, поэтому оптимальная масса свинцового сплава, поступающего на купелирование, не должна превышать 25—30 г. Свинцовый сплав большей массы рекомендуется сокращать шерберованием.

Общая потеря серебра при правильной и аккуратной работе обычно не превышает 1% от массы исходного серебра и только при маленьких корольках достигает 2%.

Потери серебра частично компенсируются «засадой» свинца, удерживаемого серебряным корольком (0,2—0,4%). На потери серебра при купелировании в сильной степени влияют также примеси: медь, сурьма, мышьяк, железо, олово, цинк, теллур, селен, висмут, молибден, марганец, вольфрам, кадмий. Эти компоненты рекомендуется удалять предварительным шерберованием.

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 капель. Обычно приготовленную партию капель предварительно испытывают для определения размера возможных потерь благородных металлов при купелировании. Чаще всего эти наблюдения 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 каплей, и ведут тщательный учет распределения серебра.

По данным В. Я. Мостовича [8], потери серебра при купелировании составляют через всасывание 91,3% и через улетучивание 8,7%.

Размеры потерь благородных металлов зависят главным образом от следующих факторов: температуры, места, занимаемого каплей в муфеле (топографического фактора), состава веркблея, состава и формы капли (качества капли).

Влияние топографического фактора изучено в работе С. К. Шабарина и И. Д. Фридман [71].

Как известно, фактические потери серебра (от всасывания и улетучивания) определяются по разнице в массе между исходной навеской металла и массой металла после купелирования.

Потери от всасывания каплей определяются анализом материала капли методом тигельной плавки. Такой способ определения потерь не вполне надежен. При этом методе нельзя получить представления об истинных потерях серебра, так как масса удержанных корольком неблагородных металлов, или так называемая засада, частично компенсирует потери серебра при взвешивании.

Метод меченых атомов [72] позволяет избежать ошибок анализа, которые возникают при использовании весового метода. Метод состоит в следующем: к стабильному веществу добавляется некоторое количество радиоактивного изотопа того же вещества, который ведет себя аналогично стабильному веществу. Для определения потерь серебра применяли радиоактивный изотоп серебра Ag^{110} . Потери серебра при купелировании устанавливали по замеру интенсивности излучения непосредственно в металлических серебряных корольках до и после процесса купелирования.

Результаты наблюдений по определению истинных и установленных потерь серебра приведены в табл. 57.

Данные таблицы показывают, что установленные потери как на цементных, так и на цементно-костяных каплях ниже истинных потерь. Цементные капли обладают большей поглотительной способностью, чем цементно-костяные.

Истинные и установленные потери серебра в процессе купелирования на костяных каплях (с поташом) приведены ниже.

Истинные потери (метод меченых атомов), %	2,25	2,72	2,67
Потери, установленные весовым методом, %	1,53	1,72	1,81
Истинные потери (метод меченых атомов), %	2,38	3,09	
Потери, установленные весовым методом, %	1,90	1,94	

Потери серебра (как установленные, так и истинные) на костяных каплях значитель-

Таблица 57

Истинные и установленные потери
серебра при купелировании
на цементных и цементно-костяных
каплях, %

Цементные капли		Цементно-костяные	
истинные потери се- ребра (ме- тод меченых атомов)	потери, установ- ленные весовым методом	истинные потери се- ребра (ме- тод меченых атомов)	потери, установ- ленные весовым методом
4,48	3,90	2,8	1,66
4,59	3,86	2,5	1,20
4,26	3,75	2,4	1,28
4,19	3,70	2,63	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

но ниже, чем на цементных, но несколько выше, чем на цементно-костяных.

Капли, изготовленные из магнезитового кирпича, дают меньшие потери, чем капли из магнезитового порошка.

При определении потерь серебра в зависимости от состава капель было установлено, что в условиях оптимальной температуры купелирования потери серебра на цементных каплях значительно выше, чем потери на магнезитовых и костяных капе-

лях. Цементные капли обнаруживают наибольшую интенсивность излучения, следовательно, обладают наибольшей поглощательной способностью в отношении серебра.

Главная причина высоких потерь золота и серебра на цементных каплях — их высокая пористость, обусловленная физико-химическими особенностями поведения цемента в условиях высоких температур и повышенная (по сравнению с магнезитом) способность к смачиванию свинцом и его сплавами с золотом и серебром.

Наименьшие потери получены на магнезито-цементных каплях (15% цемента) и магнезитовых каплях с жидким стеклом.

Качество капель определяется также величиной зерна материала, из которого они изготовлены.

Работой И. Д. Фридман [73] показано, что наименьшие потери серебра можно получить на каплях, изготовленных из тонкоизмельченного материала (95% класса крупностью — 0,15 мм и не свыше 5% более крупных зерен в пределах до 0,2 мм).

Размеры потерь благородных металлов в процессе купелирования зависят не только от состава капли, крупности зерна, но и формы их, точнее, от конфигурации чашечки.

С. К. Шабарин и И. Д. Фридман [66] показали, что только глубокие капли (с глубиной чашечки не менее 8 мм) позволяют снизить потери серебра до минимума.

В лабораториях Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината и ВНИИ-Цветмета устанавливались потери серебра на каплях, изготовленных из разного материала (табл. 58).

Таблица 58

Потери серебра на каплях, изготовленных из разного материала

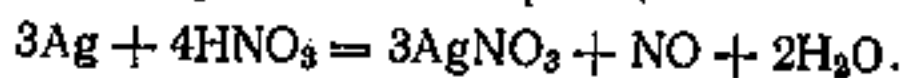
Показатели	Лаборатория Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината		Лаборатория ВНИИЦветмета	
	цементные капли	магнезито- вые капли	цементные капли	магнезито- вые капли
Введено серебра на капель, мг . . .	50,10	50,10	201,13	200,47
Масса серебряного королька после купелирования, мг	47,81	49,0	195,37	199,47
Потери серебра:				
мг	2,29	1,01	5,76	1,00
%	4,57	2,01	2,86	0,50

Аналогичные наблюдения сделаны и в отношении потерь золота при купелировании. При отношении серебра к золоту до 11:1 потери золота на магнезитовых каплях в несколько раз ниже, чем на цементных. Эти наблюдения полностью согласуются с выводами И. Д. Фридман, проверявшей величину потерь благородных металлов с помощью радиоактивных изотопов.

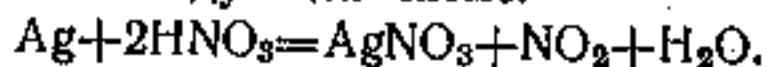
§ 85. Разделение и квартование золотосеребряных корольков

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 кис-

лотах. Обычно для этой цели пользуются азотной кислотой. Иногда при анализе сплавов применяют серную кислоту. Растворение серебра в разбавленной азотной кислоте происходит по реакции



В крепкой азотной кислоте растворение идет по следующей схеме:



Для успешного проведения операции разваривания следует подготовить как королек, так и кислоту. Полученный после купелирования королек очищают от остатков капли и расплющивают в пластинку для более полного растворения серебра. Для указанной цели королек разбивают ударом молотка на наковальне в специальной ступке (Абиха) или раскатывают на валках.

Для достижения полного разделения золота и серебра необходимо, чтобы отношение серебра к золоту в сплаве было не меньше 3:1.

Розе [8] рекомендует следующие соотношения серебра к золоту при разделении:

Абсолютная масса золота в корточке, мг	<0,1	0,2	1,0
Требуемое отношение Ag:Au	(20—30):1	10:1	6:1
Абсолютная масса золота в корточке, мг	10,0	50,0	
Требуемое отношение Ag:Au	4:1	2,25:1	

При малых количествах серебра образуется засада, при более высоких происходит распыление золота.

И. Н. Плаксин считает [9], что при разваривании азотной кислотой мелких королек от рудных проб целесообразно пользоваться отношением серебра к золоту 8:1 или несколько выше. При меньшем отношении необходима продолжительная обработка кислотой. При большем отношении должны быть приняты меры предосторожности, чтобы избежать чрезмерного диспергирования золота, которое неизбежно влечет за собой потери некоторого количества малых невидимых частиц при декантации (сливании раствора) и вызывает затруднения при дальнейшем взвешивании корточек.

Присутствие в сплаве 0,7—1,0% неблагородных металлов приводит к образованию пылевидного золота.

Таким образом, при разделении золота и серебра в кислоте необходимо обеспечить полное растворение серебра, а также не допустить распыления золота. То и другое достигается прежде всего получением сплава золота и серебра в требуемых соотношениях квартованием.

Королек квартуют следующим образом: королек заворачивают с необходимым количеством серебра в свинцовую фольгу массой 3—5 г. Полученный пакет опускают

на предварительно нагретую квартовочную (небольшого размера) капель¹.

Иногда, учитывая недостаток серебра в анализируемой пробе, серебро присаживают непосредственно к опробуемому веществу при шихтовке проб или к свинцовому сплаву при купелировании. Иногда серебро вводят в шихту, добавляя определенное количество титрованного раствора азотно-кислого серебра.

Раскованный королек опускают в фарфоровый глазурованный тигелек с кислотой, предварительно нагретой до 80—85° С. Размер тигля выбирают в зависимости от массы королька; обычно используют фарфоровые тигли № 2, 3 и 4.

При разваривании королек важное значение имеет степень концентрации применяемой кислоты, что зависит в свою очередь от состава сплава, подлежащего растворению. Установлено, что чем больше серебра содержится в сплаве, тем меньше должна быть концентрация используемой кислоты и, наоборот, при малом содержании серебра в сплаве следует брать кислоту повышенной концентрации.

При разваривании королек 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 сильной диспергации частичек золота.

По окончании разваривания королька раствор сливают в чистую фарфоровую чашку, а королек промывают трижды горячей дистиллированной водой. Затем корточку сушат и прокаливают до тех пор, пока металл не примет желтый цвет чистого золота. Остывшую корточку взвешивают.

Прокаливание 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 прокаливании золото теряет свою пористость и делается плотнее, что позволяет достичь большей точности взвешивания корточки (в пористом золоте

¹ В полевых условиях квартование королька с серебром нередко производят на пламени паяльной трубки.

задерживаются газы, присутствие которых может исказить результаты взвешивания).

Азотная кислота, применяемая при разваривании, не должна содержать соляной кислоты и хлора и должна быть свободна от окислов азота во избежание частичного растворения золота и осаждения на его поверхности нерастворимого осадка хлористого серебра. Поэтому азотную кислоту перед ее употреблением следует тщательно контролировать на содержание указанных примесей.

§ 86. Пробирные методы определения серебра

До последнего времени наиболее распространенный способ определения серебра в рудах, концентратах и продуктах металлургических производств — пробирный анализ. Однако пробирный анализ на серебро при всей простоте обладает многими существенными недостатками, ограничивающими область его применения. Многочисленные исследования показали, что в процессе пробирного анализа, особенно в стадии купелирования, значительно теряется серебро.

При невысоких содержаниях серебра потерями его в процессе купелирования обычно пренебрегают, однако в ряде случаев эти потери имеют весьма существенное значение для подсчета металлургического баланса по серебру, особенно при значительных масштабах современного металлургического производства. Например, по данным одной из фабрично-заводских лабораторий, потери серебра в шлаках и капелях при анализе цианистых шламов, содержащих 3—9% золота и 1—7% серебра, составляли соответственно по золоту 0,7—1,3% и по серебру 3—7%.

Полнота извлечения серебра в процессе пробирного анализа во многом зависит от состава исходных материалов, поступающих на анализ.

При анализе различных продуктов пробирным методом серебро определяют, как известно, по разности между суммарной массой золота и серебра в корольке и массой золотой корточкой, вследствие чего все погрешности пробирного метода определения серебра существенно влияют на правильность определения истинного содержания его в анализируемых продуктах. Так, при купелировании сплавов с малым количеством серебра (0,2—0,5%) и содержанием лигатуры до 100 проб в золото-серебряном корольке обнаруживается значительная «засада» меди (0,5—0,8% и в ряде случаев до 1%) при потерях серебра в капелях от 0,06 до 0,2% и более. При анализе сплавов с содержанием серебра 20% и выше потери серебра достигают 0,7—1%.

Исследованиями сплавов с различным

соотношением золота и серебра установлено [71], что потери серебра в процессе купелирования возрастают по мере уменьшения отношения золота к серебру в анализируемом сплаве. Так, при соотношении золота к серебру 3:1 или 2:1 потери составляют 0,2—0,3%, при отношении 1:1 и 0,6:1 эти потери достигают 0,9—1%.

Зависимость потерь серебра от соотношения золота к серебру в сплаве иллюстрируется графиком (рис. 125).

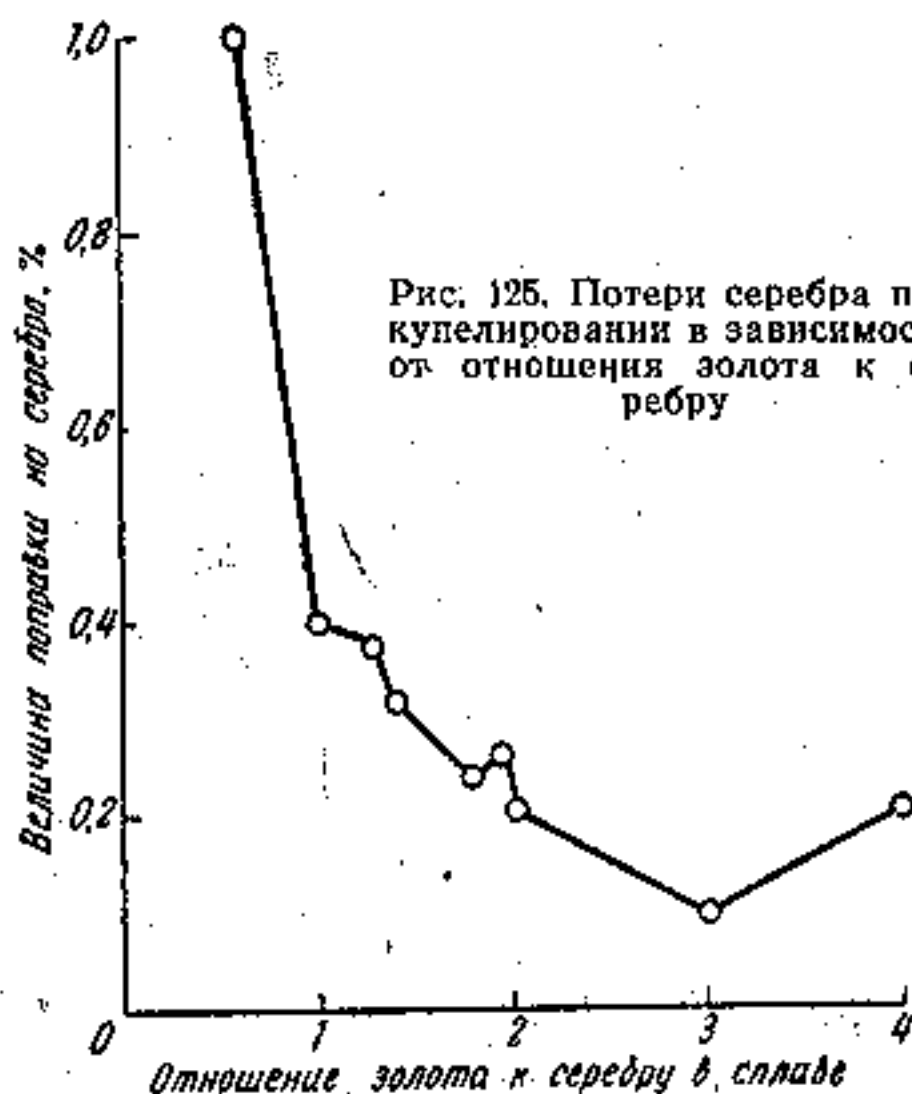


Рис. 125. Потери серебра при купелировании в зависимости от отношения золота к серебру

Сплавы благородных металлов и некоторые промежуточные продукты металлургического производства нередко содержат значительное количество серебра. Сюда относятся: серебрянозолотой сплав, получаемый при рафинировании свинца и черновой меди (сумма золота и серебра до 98% и примесей — свинца, меди, цинка, висмута и других — 0,2—2%), кеки цинковых электролитных заводов, раймовка дистилляционных заводов, клинкеры вельцевых и многие металлические сплавы на серебряной и других основах.

Для уменьшения размера погрешностей при определении серебра пробирным методом в материалах с высоким содержанием серебра (свыше 1000 г/т) ВНИИЦветмет рекомендует применять комбинированный пробирно-химический метод анализа по схеме, разработанной А. Ф. Бухариным (см. рис. 128). По этому методу получают более высокие результаты по серебру, так как при нем исключаются потери, имеющие место при купелировании¹.

¹ Для руд и концентратов, содержащих серебра свыше 1000 г/т, эти потери, по данным ВНИИЦветмета, достигают 100—150 г/т.

§ 87. Другие способы определения серебра

При определении серебра в сплавах в последнее время во многих лабораториях развивались различные физико-химические и инструментальные методы анализа.

Так, еще в 1930 г. в работе проф. И. Н. Плаксына и М. А. Кожуховой [74] было показано, что для более точного определения золота и серебра в сплавах может быть рекомендован гидразиновый способ.

А. А. Смирнов предложил метод определения серебра в сплавах восстановлением его гидросиламином в аммиачном растворе. По этому способу вначале совместно осаждают золото и серебро, после чего серебро отделяют от губчатого осадка растворением в HNO_3 и в последующем определяют весовым способом.

По утверждению автора указанный метод позволяет получить результаты, укладывающиеся в пределах допустимого ремедиума. По продолжительности исполнения пробы гидросиламиновый метод не уступает пробирному.

На заводах, выпускающих серебряномедные и золотосеребряные сплавы, широко распространились потенциметрические методы анализа. Серебро в серебряных сплавах в этом случае определяют в азотнокислом растворе с помощью стандартного хлорсеребряного электрода, обеспечиваю-

щего наибольшую точность и стабильность результатов по серебру. Серебро в золотом сплаве определяют титрованием тиоацетамидом (CH_3CSNH_2) в аммиачной среде.

Точность потенциметрического метода определения серебра в сравнении с методом Гей-Люссака составляет $\pm 0,2\%$ (при пробах сплава от 25 до 999,9).

Для материалов, содержащих платиновые металлы, для анализа на серебро рекомендуется схема потенциметрического метода, приведенная на рис. 126. Потенциметрическое определение серебра проводится с помощью высокоомного потенциометра типа ППГ-В-1 (Р-375) и серебряного электрода. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод.

Потенциметрический метод дает возможность определять серебро в широком диапазоне концентраций раствора (от 0,2 до 100 мг/л), поступающего на титрование; относительная ошибка при этом не превышает 2% при достаточно хорошей сходимости параллельных проб.

При анализе ряда продуктов предприятий цветной металлургии (цинковые, свинцовые, медные концентраты, штейны, заводские пыли, черновые металлы, продукты с высоким содержанием меди, никеля, платиновых металлов) весьма часто применяются комбинированные методы с предварительным удалением из пробы нежела-

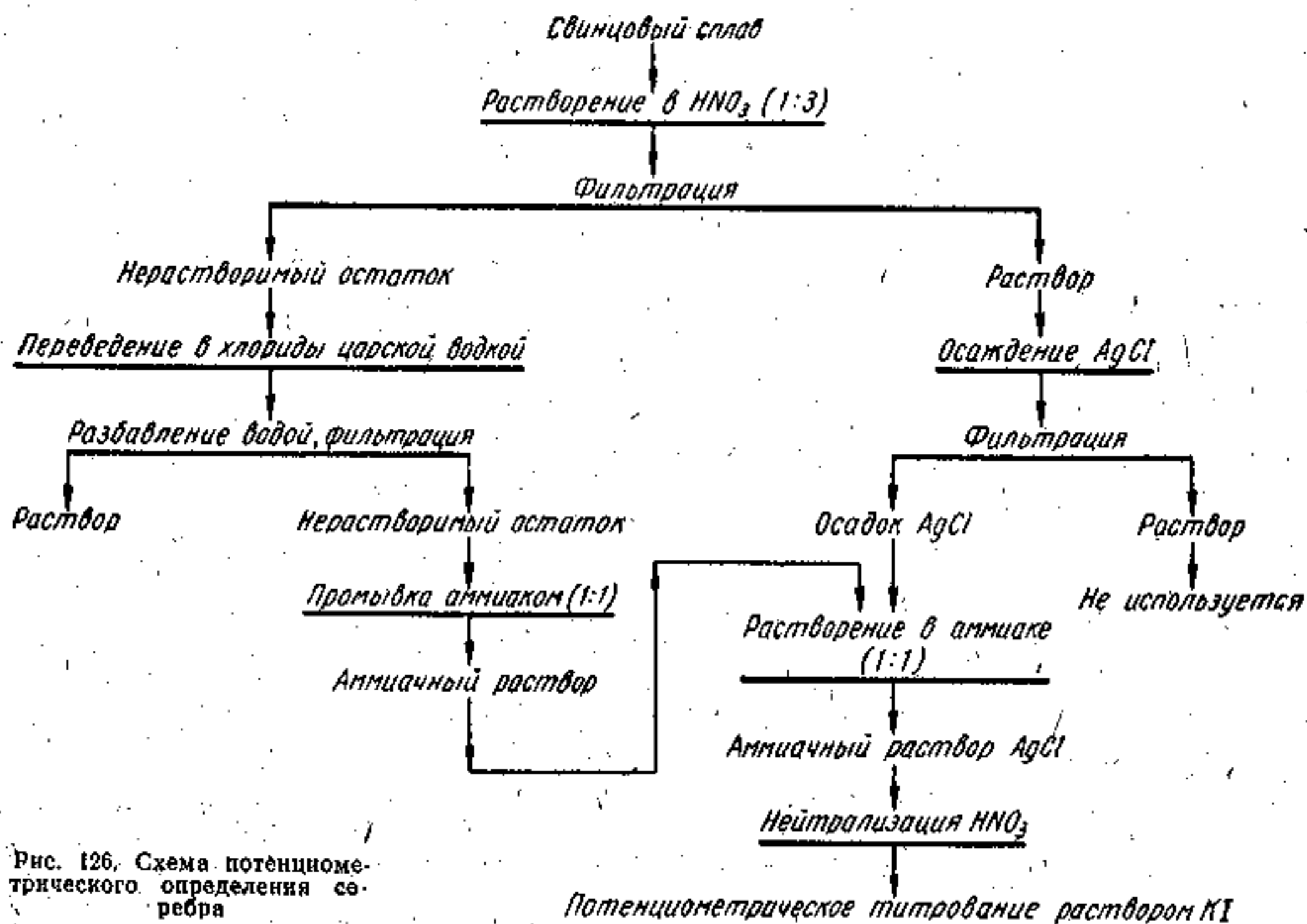


Рис. 126. Схема потенциметрического определения серебра

Потенциметрическое титрование раствором KI

тельных примесей для подготовки продукта к последующей пробирной плавке.

Для золото- и серебросодержащих руд рекомендуется обжиг с последующим выщелачиванием или сульфатизация крепкой серной кислотой и выщелачивание спека.

В связи с развитием инструментальных методов анализа во многих лабораториях для определения серебра и других благородных металлов успешно используется спектральный метод анализа.

Спектральный метод определения серебра по ультрафиолетовым линиям 328 нм (3280, 68 Å) и 338 нм (3382, 89 Å) позволяет обнаруживать серебро в рудах и металлах в пределах 1,0—0,8 г/т. Однако прямое определение серебра в рудах, шлаках и других металлургических продуктах спектральным методом обычно связано с большими ошибками анализа. В то же время химические методы не обладают достаточной чувствительностью для определения малых количеств серебра в рудах (от десятых долей до нескольких граммов на тонну). В таких случаях иногда применяют комбинированный метод анализа с предварительным обогащением пробы пробирной плавкой (а для растворов — ионообменным способом) с последующим химическим или спектральным анализом полученного продукта.

Во многих случаях аналитической практики при отсутствии возможности инструментальных замеров серебро в сплавах и растворах определяется общеизвестными объемными и весовыми методами (Гей-Люссака, Фольгардта, колориметрическими и др.).

В практике органов пробирного надзора для опробования серебряных изделий при массовых анализах на серебро последнее определяется с помощью пробирного камня с применением различных химических реактивов, в частности феррицианида калия. Точность определения серебра по этому методу при достаточном навыке лаборанта в пределах 5—10 проб.

При малых содержаниях серебра в металлических продуктах успешно используют комбинированные методы анализа: химическое обогащение проб с последующим пробирным анализом или с помощью экстракционной вытяжки определяемого компонента.

При определении малых количеств серебра в катодном цинке ВНИИЦветмет разработал методику с предварительным выделением серебра в форме Ag_2S из сернокислого раствора или осаждением его тиомочевинной с последующим экстрагированием слабым раствором дитизона в CCl_4 .

Экстракционные методы количественного разделения благородных металлов за последние годы широко распространяются в аналитической практике. В этих процессах

используется принцип селективного воздействия некоторых реагентов (часто органического происхождения) на те или иные благородные металлы, содержащиеся в растворах, в результате чего удается выделить интересующий компонент в соответствующую вытяжку.

В лаборатории Норильского горнометаллургического комбината для определения малых количеств серебра в рудах проверяли метод экстракционного титрования серебра дитизоном в присутствии трилона Б. В качестве обогатительной операции применялась плавка руды на свинцовый сплав или экстракция серебра из раствора хлорформным раствором диэтилдитиокарбамата свинца.

Один из перспективных методов определения серебра в бедных растворах — атомно-абсорбционная спектроскопия, освоенная в лаборатории СКБ «Цветметавтоматика» В. Л. Гинзбургом и Г. И. Сатариной [76]. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определять серебро и другие благородные металлы (Au, Pt, Pd и Rh) в растворе без их разделения с высокой чувствительностью (в частях на миллион): серебро 0,05; золото 0,3; платина 5; палладий 0,8; родий 0,3.

Лабораторная установка для работы по этому методу состоит из следующих элементов: источника света; устройства, превращающего анализируемую пробу в атомный пар; монохроматора; фотоумножителя с электроизмерительным прибором.

Источник света испускает линейчатый спектр определяемого элемента. Лучи света от него проходят через пар. Монохроматор выделяет спектральную линию определяемого элемента. По интенсивности спектральной линии судят о концентрации интересующего компонента.

Здесь, как и при других инструментальных методах определения серебра, при необходимости предварительно концентрируют определяемый элемент путем обогащения пробы экстракцией или концентрацией с помощью пробирной плавки.

§ 88. Определение золота и серебра в сплавах купелированием

Данный метод анализа Au—Cu и Au—Ag—Cu сплавов при условии его правильного выполнения позволяет получить практические потери золота, не превышающие 0,4 пробы, которые вызываются в основном поглощением металла пористой массой капли и улетучиванием при высоких температурах процесса.

Указанные потери золота покрываются неизбежной засадой серебра в золотой корточке, ввиду чего без введения специальных поправок ошибка анализа обычно не превышает $\pm 0,1 \div 0,2$ пробы.

Задача определения золота в сплаве пробирным путем состоит в том, чтобы нацело удалить из навески медь, получить минимальную засаду серебра и максимально ограничить потери золота при проведении операции.

Для определения золота в сплавах Au—Cu навеску анализируемого сплава 250 мг заворачивают в свинцовую фольгу и купелируют в муфеле при температуре 920—970°С. К навеске сплава предварительно, перед купелированием, приквартуют рассчитанное количество серебра 999,9 пробы.

Сплав купелируют в два приема: сначала ставят предварительную пробу из одной навески, а затем окончательную, «основную», из двух навесок¹.

Предварительная проба сплава. Пробу анализируемого сплава 100 мг отвешивают на пробирных весах, заворачивают в свинцовую фольгу массой 3 г и после обжата свернутого кулечка фольги плоскогубцами опускают на раскаленную капель².

По окончании бликования королька капель вынимают из муфеля, дают корольку остыть и снимают с капели плоскогубцами. Затем королек тщательно очищают от следов капели жесткой щетинной щеткой и взвешивают. Таким образом определяют приблизительную пробу сплава³.

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 золота⁴. Навески сплава вместе с серебром заворачивают в свинцовую фольгу, которую берут в соответствии с нормами, приведенными ниже, и купелируют.

Королек расплющивают полированным 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 — в спираль или с обоих концов в виде восьмерки. Для получения лучшей сходимости 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 1,82 г/см³ (22°Вé) и плотностью 1,28 г/см³ (32°Вé), которую предварительно подогревают до температуры 80—85°С. Азотная кислота должна быть свободна от хлора и соляной кислоты во избежание растворения в ней золота. Разваривание осуществляют в стеклянных колбах эллипсоидной формы с длинной шейкой или при массовых анализах в специальной платиновой корзинке, состоящей из 30 отделений. В каждое отделение при этом 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 азота корзинку вынимают из раствора и погружают в фарфоровую чашку с водой, а затем переносят в раствор с горячей азотной кислотой (2:1), где продолжают растворение еще 15—30 мин. Затем

Содержание Cu в сплаве, %	До 5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	>50,0
Количество свинца:							
на 1 часть по массе сплава, частей	8	12	16	20	24	28	32
на 250 мг сплава, г	2	3	4	5	6	7	8

¹ 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).

² При купелировании золотосеребряномедных сплавов температуру муфеля следует поддерживать ближе к 920°С, при золотомедных сплавах — ближе к 970°С.

³ Предварительную пробу сплава очень быстро и легко можно определить на пробирном камне.

⁴ Это соотношение 2,5 ч. серебра и 1 ч. золота выведено практически. В практике американских монетных дворов принято соотношение 2:1, а в Лондонском монетном дворе применяют соотношение 2,16:1.

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 до красна, после чего охлаждают и взвешивают.

В случае, когда требуется получить более точные результаты анализа (например, при арбитражных определениях), при купелировании необходимо применять контрольные пробы — чеки, обрабатывать которые следует в идентичных условиях.

Кроме того, необходимо учитывать поправки на разновес, а также занижение пробы — чека на золото за счет того, что золото берется для этого случая не абсолютно чистое, а 999,9 или 999,8 пробы. Например взято для чека из расчета на 583 пробу 0,14575 г золота 999,8 пробы. Фактически золота будет $0,14575 \times 999,8 : 1000 = 0,14572$ г. Погрешность анализа при этом выразится (при навеске 250 мм):

$$0,14572 \times 4 = 582,9 \text{ пробы}$$

$$583 - 582,9 = 0,1 \text{ пробы.}$$

Следовательно, при сплаве золота 583 пробы результат анализа завышается на 0,1 пробы.

§ 89. Определение золота, серебра и палладия в тройном сплаве Au — Ag — Pd купелированием

Сущность метода

Сплавы с содержанием золота, серебра и палладия независимо от присутствия в них неблагородных металлов с точки зрения метода анализа могут иметь некоторые разновидности:

- 1) когда сумма Ag+Pd в сплаве в несколько раз превышает содержание золота;
- 2) когда эта сумма лишь незначительно превышает содержание золота, либо ниже его.

В первом случае задача состоит в том, чтобы, пользуясь благоприятным соотношением (Ag+Pd) : Au, растворить в азотной кислоте серебро и палладий; при этом золото остается в осадке и определяется непосредственно взвешиванием. Из азотнокислого раствора последовательно осаждают серебро в виде хлорида и палладий с помощью диметилглиоксима в виде диоксимина палладия. Серебро определяют по разности.

Во втором случае, когда нет благоприятного соотношения (Ag+Pd) : Au, его необходимо предварительно создать. Это достигается сплавлением в муфельной печи навески испытуемого сплава с избытком кварцовочного серебра. Полученный таким путем королек разваривают в азотной кислоте и далее с ним поступают аналогично первому.

При разваривании королька в азотной кислоте палладий не полностью переходит в раствор, а часть его остается в виде засады в золотой корточке, что приводит к завышению результатов анализа по золоту до 2 проб.

Поэтому в целях получения более точных результатов анализа сплав необходимо купелировать с контрольными пробами — чеками, которые составляют из компонентов

сплава в соответствии с предварительной пробой. Контрольные пробы купелируют и разваривают параллельно с основными навесками в идентичных условиях.

Предварительная проба сплава

Навеску испытуемого сплава 250 мг, отвешенную на пробирных весах, купелируют с 8—10 г пробирного свинца. Затем королек проковывают, отжигают и раскатывают в корточку, после чего ее разваривают в азотной кислоте, разбавленной в соотношении 4 : 1, при температуре 80—85° С.

Если разваривание протекает нормально, раствор окрасился от растворившегося палладия в желто-коричневый цвет и получился осадок золота темно-коричневого или черного цвета, это указывает на то, что соотношение в сплаве суммы серебра и палладия к золоту было благоприятным.

Если же разваривание не идет до конца и корточка остается беловатого цвета, очевидно, соотношение суммы серебра и палладия к золоту таково, что навеску необходимо квартовать. Анализ предварительной пробы сплава в этом случае начинают с новой навески сплава.

Купелирование навесок

Отвешивают на пробирных весах 250 мг анализируемого сплава, на аналитических весах для квартовки 250 мг серебра 999,9 пробы и купелируют с 5 г свинца при температуре 950—1000° С.

Подготовленную корточку сплава разваривают в азотной кислоте, не содержащей ионов хлора и подогретой до температуры 80—85° С. Разваривание ведут в химическом стакане (пирекс) емкостью 100—150 мл под часовым стеклом на песчаной бане.

Раствор азотнокислых серебра и палладия разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды и декантацией по палочке сливают осторожно в стакан емкостью 400 мл. Затем корточку золота трижды промывают горячей водой, сливая промывные воды в тот же стакан. Золотую корточку промывают, сушат, охлаждают и взвешивают.

Количество серебра в сплаве определяют по разности между массой исходной навески и массой суммы золота и палладия, определенной прямым путем.

Собранные серебряно-палладиевые растворы упаривают до небольшого объема, дважды обрабатывают концентрированной соляной кислотой и упаривают почти до суха.

В остывшую колбу с расплывшимся осадком добавляют 1,0—1,5 мл концентрированной соляной кислоты, слегка подогревают и раствор вместе с осадком переносят в стакан емкостью 400 мл. Приливают

100 мл дистиллированной воды, раствор кипятят 10—15 мин и ставят его на 2—3 ч в темное теплое место.

Хлористое серебро отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель под вакуумом. Осадок хлористого серебра промывают холодной водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и под конец чистой водой. Все промывные воды сливают в раствор палладия.

Осадок хлористого серебра должен быть совершенно белого цвета; розоватое окрашивание указывает на присутствие адсорбированного палладия. В этом случае серебро необходимо переосадить из раствора аммиака.

Все промывные воды собирают вместе с основным раствором для определения палладия методом осаждения диметилглиоксимом. Хорошие результаты при определении палладия получаются также при осаждении его бета-фурфуральдоксимом.

Для основной пробы сплава берут две параллельные навески по 250 мг и в соответствии с результатами предварительной про-

бы навешивают две параллельные контрольные пробы — чеки и для квартовки всех четырех навесок — серебро 999,9 пробы исходя из соотношения $(Ag + Pd) : Au = 2,5 : 1$.

Пример. Результаты предварительной пробы показали, что в 250 мг сплава содержится 145,9 мг золота, 34,6 мг палладия, 69,5 мг серебра. Эти количества компонентов отвешивают для составления чеков и дальше анализ проводят по обычной схеме.

Результаты анализа показали:

а) среднее содержание в основных пробах: 146,25 мг золота, 34,5 мг палладия, 69,25 мг серебра;

б) среднее содержание в контрольных пробах — чеках: 146,5 мг золота; 34,6 мг палладия; 68,9 мг серебра.

Отсюда увеличение массы золота за счет засады палладия составило

$$146,5 - 145,9 = 0,6 \text{ мг.}$$

Фактическое содержание золота в основной пробе будет

$$146,25 - 0,6 = 145,65 \text{ мг, или } 582,6 \text{ пробы.}$$

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ

§ 90. Особенности анализа продуктов металлургического производства

Продукты медно-свинцовых и медных заводов (штейн, шейза, шликер, черновая медь, шламы, белый матт и др.) характеризуются весьма сложным физико-химическим составом и представляют затруднения для правильного определения в них благородных металлов.

Присутствие в пробе больших количеств меди, никеля, цинка и других трудно шлакуемых компонентов требует применения сильно глетистых шлаков при пробирной плавке, что приводит к быстрому разъеданию пробирной посуды и влечет за собой частую потерю навесок.

Для указанных продуктов в лабораторной практике применяют так называемые комбинированные мокро-сухие способы анализа проб с использованием некоторых селективно действующих растворителей, позволяющих удалить вредные для анализа примеси [8]. Предварительная обработка таких продуктов азотной или серной кислотой (иногда после обжига исходной навески) позволяет удалить медь, цинк, никель, селен, теллур и другие компоненты из навески и получить нерастворимый остаток, в котором золото и серебро легко могут быть определены обычными методами тигельной плавки.

Разложение сульфидов и растворение некоторых окислов металлов хорошо осуществляется в азотной [1 : (1—3)] и в некоторых случаях в серной кислоте или в смеси азотной (плотность 1,2 г/см³) и серной кислот (1 : 1).

В общем виде схема комбинированного метода анализа представляется в следующем виде: навеску вещества 10—20 г растворяют в фарфоровой чашке в течение 10—15 мин на песчаной бане, разбавляют водой, серебро осаждают с помощью NaCl; осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и плавят.

§ 91. Определение золота и серебра в медных штейнах

Для количественного определения золота и серебра в медных штейнах пользуются двумя способами: сухим и комбинированным.

Сухой метод анализа штейнов чаще всего осуществляют тигельной плавкой пробы и реже шерберованием.

Методически отобранные навески штейна подвергают обжигу и последующей тигельной плавке. При материалах с высоким содержанием мышьяка и сурьмы производят окислительно-восстановительный обжиг пробы до полного удаления их в газовую фазу. Огарок плавят, для этого составляют следующую шихту: 50 г исходная навеска, 120 г глета; 60 г соды; 20 г буры и восстановитель (по указанию предварительной пробы); покрывка из смеси плавленной буры и соды.

При шерберной плавке (для богатых материалов) навеску штейна 0,5—2,5 г в сыром или обожженном виде шлакуют на шербере с избытком свинца и бурой.

При весьма малом содержании серебра и особенно золота в обыкновенных штейнах медной и свинцовой плавки приходится проводить так называемую концентрационную плавку, т. е. для двух определений брать 10—20 навесок (рис. 127).

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 и удаляется весьма медленно, вследствие чего эту операцию повторяют часто до 10 раз, пока глазурь на шерберах не станет светло-зеленой. Длительность анализа, большой расход пробирной посуды и свинца, частые потери навесок вследствие разъедания 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 окиси меди в сильно основном глетистом шлаке (137—300 в. ч. PbO на 1 в. ч. Cu). Плавка пробы по этому методу требует высокого качества тиглей вследствие сильно разъедающего действия получаемых основных шлаков.

В табл. 59 даны типичные шихты для анализа медных концентратов и штейнов, применяемые на заводе в Анаконде (по В. Я. Мостовичу).

Покрывка во всех случаях из смеси 4 ч. Na₂CO₃, 2 ч. буры и 1 ч. SiO₂. Плавку в начальной стадии ведут при высокой температуре (свыше 1000° С).

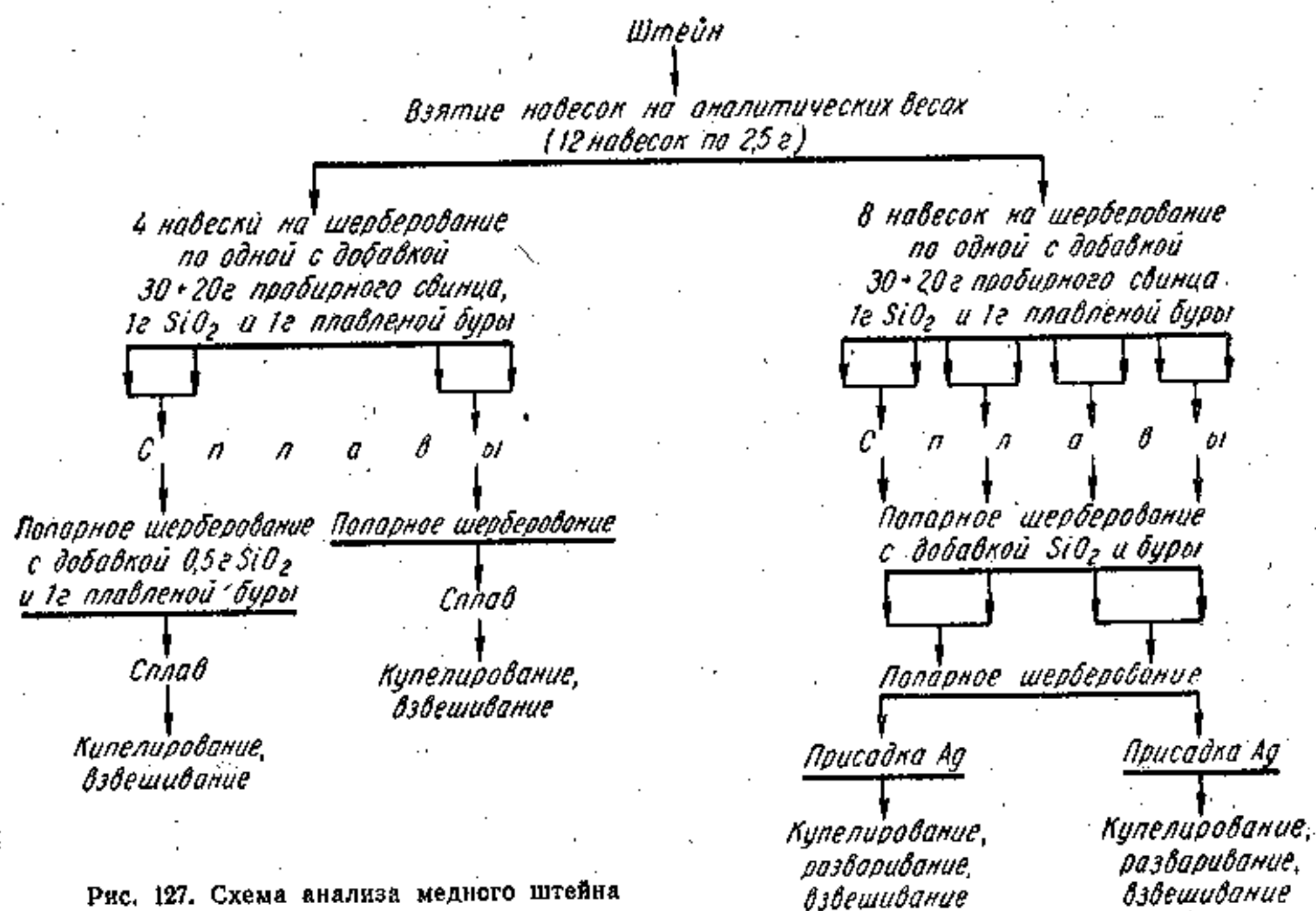


Рис. 127. Схема анализа медного штейна

Таблица 59

Примеры шихт для анализа медных концентратов и штейнов

Химический состав продукта, %	Компоненты шихты	Навески, г, для анализа	
		на золото	на сере- бро

Медные концентраты			
9—15% Cu,	Концентрат	30	15
15—23% SiO ₂ ,	Сода	30	20
33—40% FeO,	Глет	150	10
33—40% S,	Кварц	8	5
90—150 г/т Ag,	Селитра	40—60	15—20
2—3 г/т Au			

Медный штейн			
30—45% Cu,	Штейн	15	8—10
30—40% Fe,	Сода	25	18
25% S,	Глет	200	200
300—500 г/т Ag,	Кварц	12	7
3—4 г/т Au	Селитра	18	13

Лучшие результаты анализа дает комбинированный способ, при котором медь предварительно удаляют из штейна азотной кислотой, а нерастворимый остаток плавят на

шербере или в тигле. Метод определения благородных металлов сводится к следующему: 10 г штейна в смеси с 3—5 г измельченного чистого кварца обжигают медленно намертво на шербере в муфеле при частом перемешивании и постепенном повышении температуры до 700° С. Обожженный штейн смачивают в колбе водой и нагревают с 25—30 мл HNO₃ (1:2) на песчаной бане до полного удаления меди (1—2 ч). Для ускорения осаждения нерастворимого остатка, содержащего Fe₂O₃, SiO₂, Au и PbSO₄, в колбу добавляют 5—10 мл 10%-ного раствора уксуснокислого свинца и несколько миллилитров H₂SO₄ (1:2). Через несколько часов осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Серебро в фильтрате осаждают хлористым калием, взятым в небольшом избытке, для чего необходимо знать хотя бы приблизительно содержание серебра в штейне. Для лучшего осаждения хлористого серебра прибавляют несколько миллилитров уксуснокислого свинца и серной кислоты и нагревают пробу до кипения. Осадок AgCl+PbSO₄ отфильтровывают и тщательно промывают. Фильтры с осадками после первого и второго фильтрования сушат, сжигают отдельно от осадков над тиглем, куда вносят зашихтованные осадки. Смесь из 50 г глета, 30 г сухой соды, 10 г буры и 4—5 г винного камня дает хорошие результаты. Пробы плавят в горне и полученный сплав купелируют.

Объединенные осадки можно также шерберовать с пробирным свинцом и бурой, но

этот способ неудобен тем, что осадок от 10 г штейна получается слишком велик, так как большая часть окиси железа остается при этом нерастворенной. Окись же железа шлакуется крайне медленно. Кроме того, заключающийся в осадке сернокислый свинец разлагается действием кремнезема при плавке с выделением SO_2 , что часто вызывает разбрызгивание пробы.

Следует заметить, что при растворении необожженного 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 и вызывает в дальнейшем большие осложнения.

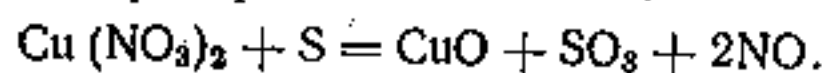
Преимущество комбинированного способа состоит в том, что при нем можно работать с большой навеской штейна (10—20 г); это обеспечивает большую точность определения золота и серебра, особенно при очень бедных или очень богатых штейнах по содержанию суммы золота и серебра.

В. Я. Мостович приводит сравнительные данные о точности отдельных методов анализов сырого штейна Карабашского медеплавильного завода (из навесок 10 г):

Концентрационная шерберная плавка, мг	2,09	2,10	0,26	0,28
Комбинированный метод, мг	2,01	2,02	0,23	0,3

§ 92. Комбинированный макро-сухой способ

Благородные металлы определяют из трех параллельных навесок. Из предварительно измельченной до 0,15 мм пробы штейна отбирают навески по 20 г каждая. Навеску помещают в химический стакан из стекла «пирекс» 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. Стаканы при этом остаются накрытыми часовым стеклом, иначе при доступе воздуха сера воспламенится (и может треснуть стакан). Реакция окисления серы протекает по схеме:



После полного окисления серы стакан охлаждают, приливают 40 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) и выпаривают до появления густого белого тумана паров серного ангидрида SO_3 . Полученный сульфат меди серо-зеленого цвета охлаждают, осторожно приливают 15 мл холодной дистиллированной воды и выпаривают вторично до выделения паров SO_3 . Содержимое стакана охлаждают, осторожно приливают 4 мл дистилли-

рованной воды, растворяют сульфат меди кипячением пробы в течение 3—4 мин, затем для осаждения серебра прибавляют 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 3 плотных фильтра, промывают холодной водой; фильтр сушат, озоляют в глазурированном шербере, остаток смешивают с 30 г пробирного свинца и 2 г буры, шерберуют, купелируют и разваривают, как обычно.

Преимущество комбинированного азотно-сернокислого способа перед азотнокислым состоит в том, что растворимые азотнокислые и азотистокислые соединения золота, образующиеся при обработке пробы азотной кислоты, при последующем выпаривании досуха и нагревании сухого остатка (до 300° С), а также при выпаривании с серной кислотой полностью разлагаются с выделением металлического золота.

§ 93. Методы анализа на золото и серебро черновой и анодной меди

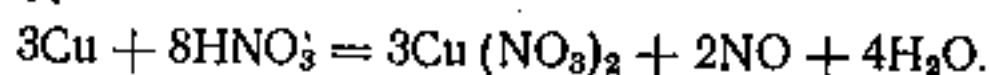
Черновая и анодная медь медеплавильных заводов характеризуются высоким содержанием меди (99,2—99,6%) и значительным количеством золота и серебра, для которых медь служит коллектором.

Когда содержание благородных металлов в черновой меди невелико, для анализа применяют азотнокислотный способ:



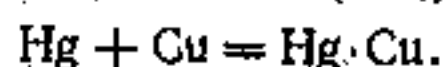
Образующаяся при этом двуокись азота может частично растворять золото, и результаты его определения будут заниженными.

Опасность образования двуокиси азота можно исключить, если применять HNO_3 слабой концентрации. В этом случае реакция растворения протекает по следующему уравнению:



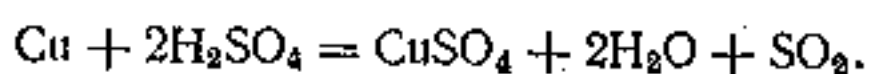
По серебру при этом принимают во внимание данные контрольной пробы, чтобы избежать заниженных результатов.

Сернокислотный способ дает значительно более точные результаты, но требует большего времени для своего выполнения. Металлическая медь крайне медленно растворяется в серной кислоте в связи с образованием на ее поверхности пленок безводного сульфата меди. Присутствие Cu_2S вообще не дает возможности доводить реакцию растворения до конца. Для улучшения растворения меди ее амальгамируют. При этом протекают следующие реакции:



Ртуть добавляют в виде раствора азотно-кислой окиси ртути, для чего растворяют 25 г металлической ртути в 50 мл HNO_3 и разбавляют водой до 1 л, или же растворяют 26,2 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в 1 л воды. 1 мл такого раствора содержит 20 мг ртути.

Для анализа берут три параллельные навески по 20 г каждая. Навеску черновой или анодной меди помещают в колбу емкостью 1000 мл, прибавляют 20 мл воды и 10 мл раствора азотнокислой окиси ртути. Колбу встряхивают, пока вся медь не проамальгамируется, после чего прибавляют 75 мл крепкой серной кислоты (плотность 1,84 г/см³), покрывают колбу часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до полного растворения всей меди. Растворение меди сопровождается интенсивным выделением мелких пузырьков сернистого газа по реакции



Под конец кипения жидкость становится темно-зеленой и выделение пузырьков SO_2 прекращается.

Раствор охлаждают, осторожно прибавляют 100 мл холодной воды (во избежание разбрызгивания пробы), тщательно перемешивают, добавляют еще 250—300 мл горячей воды и снова нагревают до полного растворения осадка CuSO_4 . Затем к раствору добавляют 3—4 мл поваренной соли (19 г NaCl в 1 л воды) и кипятят. Ртуть и серебро осаждаются при этом в виде хлоридов. Осадок хлоридов хорошо коагулирует при нагревании. Затем раствор разбавляют холодной водой (100—150 мл), фильтруют через двойной фильтр и тщательно промывают на фильтре водой.

Осадок, содержащий хлориды ртути, серебра и металлическое золото, сушат и осторожно сжигают на глазурованном глетом шербере у устья муфеля. Затем поступают, как обычно при шерберной плавке. Шлаки и капли опробуют отдельно и по результатам полученного анализа вносят соответствующие поправки в конечные результаты определения золота и серебра.

По уточненной методике, разработанной Гинцветметом [63], золото и серебро в черновой конвертерной меди всех марок определяют следующим образом. 2,5 г черновой конвертерной меди помещают в коническую колбу емкостью 750 мл, приливают 30 мл воды, 10 мл 2,6%-ного раствора азотнокислой ртути и тщательно перемешивают до получения однородной сероватой массы. Затем приливают 100 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см³), закрывают колбу часовым стеклом, ставят на плиту и умеренно нагревают в течение 5—6 ч.

По истечении этого времени колбу снимают с нагревательного прибора для охлаждения, затем прибавляют 100 мл холодной воды, перемешивают, приливают 300 мл горячей воды и перемешивают до пол-

ного растворения CuSO_4 . После этого медленно прибавляют при постоянном перемешивании 10—30 мл 2%-ного раствора NaCl , 10 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца (для коагуляции хлористого серебра), кипятят 5—10 мин, снимают с нагревательного прибора, обмывают внутреннюю поверхность водой, разводят раствор водой до 600 мл и ставят в темном месте до следующего дня для отстаивания AgCl . К отстоявшейся жидкости осторожно приливают еще 1—2 капли раствора NaCl , для того чтобы убедиться в полноте осаждения серебра. Фильтруют через плотный двойной бумажный фильтр, промывают колбу и осадок на фильтре 2—3 раза холодной водой. Остатки осадка в колбе снимают влажным кусочком фильтра и присоединяют к основному осадку. Фильтр с осадком переносят в глазурованный шербер и ставят в муфельную печь при температуре 130—150° С для высушивания и обугливания фильтра (в закрытой печи), затем прибавляют 30 г гранулированного свинца и плавят в муфеле при температуре 900—1000° С, дверцу муфеля закрывают на 5—10 мин и ведут процесс шерберования, как обычно.

Королек золота и серебра взвешивают на пробирных весах с точностью 0,02 мг, переносят в фарфоровый тигелек с предварительно нагретой до 75—90° С разбавленной HNO_3 (1:5) и нагревают на плите в течение 15—20 мин (избегая кипения кислоты) до образования рыхлой золотой корточкой темного цвета. Корточку промывают трижды горячей дистиллированной водой, осторожно сушат, прокалывают при 400—500° С в течение 3—5 мин. По охлаждении взвешивают. Одновременно с анализом ставят контрольную пробу (чек) для определения потерь золота и серебра при купелировании.

Контрольную пробу (чек) составляют из х. ч. золота и серебра, взятых в количествах, приблизительно равных количеству серебра и золота в анализируемом образце (2 навески). Каждую навеску завертывают в свинцовую фольгу массой 18—20 г и помещают в муфель на капель между основными пробами.

Потери золота и серебра при купелировании чека прибавляют к результатам основной пробы. Также одновременно с анализом проводят «нулевую пробу» для определения содержания золота и серебра в гранулированном свинце. Результат «нулевой пробы» вычитают из результата анализа пробы. Содержание золота вычисляют по формуле

$$a = \frac{(m_1 + a - b) \cdot 1000}{q} \text{ г/т},$$

где m_1 — масса золота, мг;

a — потери золота при купелировании контрольной пробы, мг;

b — масса золота в «нулевой пробе», мг;

q — навеска образца, г;

1000 — коэффициент для пересчета в г/т.

Содержание серебра вычисляют по формуле

$$\alpha_1 = \frac{(m - m_1) + a_1 - b_1 \cdot 1000}{q} \text{ г/т,}$$

где m — масса золота и серебра, мг;

m_1 — масса золота, мг;

a_1 — потери серебра при купелировании чека, мг;

b — масса серебра в «нулевой пробе», мг;

q — навеска образца, г;

1000 — коэффициент для перевода в г/т.

§ 94. Другие методы анализа медьсодержащих материалов

Из всех мокро-сухих способов анализа медных материалов (штейнов, концентратов) наиболее надежным следует считать метод сульфатизации концентрированной серной кислотой, предложенный С. М. Анисимовым [57]. Для этого 2—4 параллельные навески исследуемого материала помещают в жаростойкие стаканы или фарфоровые чашки и обливают концентрированной H_2SO_4 ; массу перемешивают стеклянной палочкой, стаканы покрывают 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 навески, причем $\frac{2}{3}$ ее вводят вначале и одну треть — через 20—30 мин. Сульфатизацию заканчивают при затвердевании образовавшихся сульфатов, не доводя их досуха. После этого пробы охлаждают, вливают 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. Пробу перемешивают, дают им отстояться до осветления и фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат проверяют на полноту осаждения серебра и в случае обнаружения последнего фильтрат возвращают в пробу, в которую добавляют небольшое количество раствора хлористого натрия. Осадок промывают несколько раз декантацией и затем тщательно смывают его на фильтр. Фильтр с осадком заворачивают, высушивают, осторожно сжигают и шерберуют или подвергают тигельной плавке.

В лаборатории ВНИИЦветмета сульфатизацию проб при серийных анализах осуществляют в фарфоровых стаканах на электрических банях, снабженных терморе-

гуляторами, что позволяет вести сульфатизацию в две стадии — при низкой и высокой температурах.

Метод плавки с предварительной сульфатизацией пробы успешно применяют также для подготовки продуктов, содержащих медь, никель, железо, селен и теллур, при пробирном анализе на металлы платиновой группы.

§ 95. Определение золота и серебра в шлаках анодных и вайербарсовых печей, в цементной меди и в разных отходах (золе, печных выломках и др.) медьэлектролитных заводов

Благородные металлы в указанных материалах определяют тигельной плавкой.

Продукты, содержащие свыше 10% меди, предварительно обезмеживают серной кислотой. От пробы, подлежащей анализу, отбирают навески по 30 г каждая. Навески помещают в стаканы емкостью 500—750 см^3 и смачивают водой, после чего в колбу добавляют 300 см^3 разбавленной серной кислоты (1:2) и ставят на горячую плиту. Растворение меди ведут в течение 2—3 ч до появления белых паров сернистого газа. Для более быстрого и полного растворения меди содержимое стакана периодически перемешивают, осторожно взбалтывая. Охлажденную пробу разбавляют холодной водой до объема 500—600 см^3 , тщательно перемешивают раствор, нагревают до кипения и добавляют 20 см^3 2%-ного раствора поваренной соли для осаждения серебра. Охлажденный раствор фильтруют через двойной фильтр, фильтр и стакан промывают горячей водой, осадок, частично оставшийся в стакане, снимают кусочком фильтровальной бумаги и добавляют к основному осадку. Фильтр с осадком затем сушат и сжигают. Зола подвергают тигельной плавке с шихтой следующего состава: 80 г глета, 50 г соды, 50 г буры, 20 г стекла, 0,3 г угля.

Материалы с содержанием меди не более 10% подвергают прямой тигельной плавке.

При массе свинцового сплава свыше 30 г его шерберуют и купелируют.

§ 96. Комбинированный метод анализа с предварительным обжигом с сепитрой

Навеску испытуемого материала 20—30 г тщательно перемешивают на мянцевой бумаге с тонким порошком сепитры в количестве 20—30% от навески и загружают равномерным слоем на шамотный или железный совок, куда предварительно поме-

шают постель кварцевого песка (0,15—0,17 мм) в количестве 15—25 г. Совок ставят в муфель, нагретый до 350—450° С, выдерживают 10—15 мин, после чего содержимое совка медленно обжигают.

По окончании горения температуру муфеля повышают до 700° С и навеску выдерживают при этой температуре 20—30 мин. Затем совок вынимают, охлаждают и содержимое его полностью переводят в стакан, содержащий 250—400 мл воды, подкисленной серной кислотой (5—7%).

Стакан ставят на плиту и нагревают в течение 1 ч при 80—100° С при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, затем

в раствор вводят с небольшим избытком хлористый натрий и 2—3 мл уксуснокислого свинца. Осадку дают отстояться, фильтруют, промывают, сушат и подвергают тигельной плавке. Медь при этом выщелачивается почти на 100%.

Шихту для плавки остатка составляют следующим образом:

остаток от выщелачивания с кварцевой постелью берут полной массой и добавляют 60—80 г глета, 30—40 г соды, 5—10 г буры, 5 г крахмала.

В табл. 60 приведены сравнительные данные по анализу штейнов и белого матта двумя описанными выше способами.

Таблица 60

Результаты анализа штейна и белого матта разными методами

Номер пробы	Наименование способа	Содержание, г/т		Расхождения			
		Au	Ag	по золоту		по серебру	
				г/т	%	г/т	%
Штейны							
1	Обжиг с селитрой и плавка	47,0	2128	—0,5	—1,1	—8,0	—0,4
	Сульфатизация и шерберование	47,5	2136				
2	Обжиг с селитрой и плавка	72,0	2255	+0,5	+0,7	+2,0	+0,1
	Сульфатизация и шерберование	71,4	2253				
3	Обжиг с селитрой и плавка	68,0	2669	—0,5	—0,7	+19,0	+0,7
	Сульфатизация и шерберование	68,5	2650				
4	Обжиг с селитрой и плавка	81,0	3509	0,0	0,0	—6,0	—0,2
	Сульфатизация и шерберование	81,0	3515				
Белый матт							
5	Обжиг с селитрой и плавка	37,0	1015	—0,3	—0,8	—17,0	—1,7
	Сульфатизация и шерберование	37,3	1032				

§ 97. Методы анализа продуктов свинцово-цинкового производства

Основной метод, применяемый для определения золота и серебра в сырье и 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 анализа и точность определения золота и серебра в различных лабораториях свинцовых заводов приведены в табл. 61*.

Для анализа концентратов и продуктов металлургического передела при содержании золота свыше 40 г/т, серебра более

* Бухарин А. Ф. Разработка новых и усовершенствование существующих методов определения золота и серебра в материалах, находящихся в цикле переработки свинцовых заводов. Отчет ВНИИцветмета, 1958.

Таблица 61

Величина навесок для анализа и точность определения золота и серебра

Материал	Лаборатории					
	Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината		Ленингорского полиметаллического комбината		Чимкентского свинцового завода	
	навеска, г	точность определения золота, г/т	навеска, г	точность определения золота, г/т	навеска, г	точность определения золота, г/т
Концентраты разные	10	1,0	10	1,0	20—25	0,5—0,4
Агломерат	10	1,0	20	0,5	50	0,2
Шихта	—	—	20	0,5	50	0,2
Штейн и шпейза	50	0,2	50	0,2	50	0,2
Свинец черновой	10	1,0	10	1,0	10	1,0
Пыль разная	20	0,5	20	0,5	50	0,2
Шликера	10	1,0	5	2,0	25	0,4

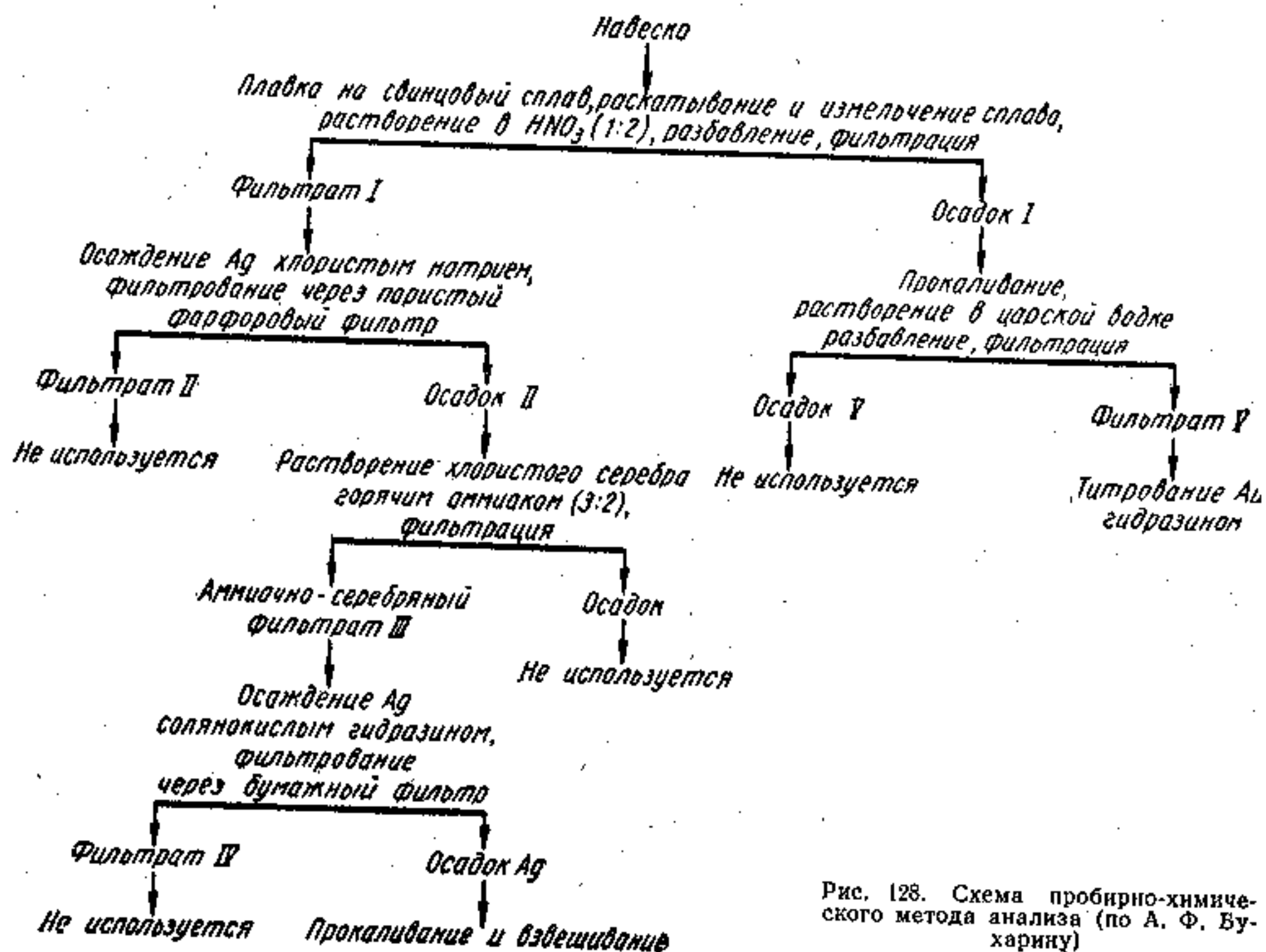


Рис. 128. Схема пробирно-химического метода анализа (по А. Ф. Бухарину)

1000 г/т, ВНИИцветмет рекомендует применять комбинированный пробирно-химический метод, предложенный А. Ф. Бухариным (рис. 128) [77, 78].

Указанным методом получают более высокие результаты по серебру, так как здесь отсутствуют потери, неизбежные при купелировании, которые для руд и концентратов этого типа достигают 100—150 г/т.

Результаты определения серебра весовым

гидразиновым способом в среднем не отличаются от соответствующих данных, получаемых обычным пробирным анализом, если вносить необходимые поправки на потери золота и серебра в шлаках и капелях.

Достоинство метода — возможность избежания поправок на «засадку» тяжелых металлов¹.

¹ Величиной растворения золота в HNO_3 практически можно пренебречь.

Таблица 62

Примеры шихт для плавки полиметаллических продуктов

Материал	Навеска, г	Число навесок, шт.	Состав шихты, г						Выход свинцового сплава, г
			глет	сода кальцинированная	бура плавленая	стекло	селитра натриевая	бумажный кулек	
Коллективный концентрат	25	4	75	60	25	—	37	+	30
Сульфидная головка	15	6	100	50	20	10	17	++	32
Свинцовый концентрат	25	4	40	70	20	—	25	++	35
Цинковый концентрат	25	4	40	70	30	—	33	++	34
Медный концентрат	15	6	100	50	20	10	20	++	33
Свинцово-медный штейн	15	6	200	25	—	15	10	++	30

Для многих продуктов свинцово-цинковой и медной промышленности с успехом используют шихты с применением селитры и избытка глета. В табл. 62 даны образцы шихт для тигельной плавки концентратов и товарных полиметаллических продуктов.

На цинковых предприятиях иногда встречаются затруднения при определении золота и серебра в клинкерах вельд-цехов. Последние, как известно, содержат значительное количество свободного углерода и окиси цинка, в связи с чем для анализа берут не менее 6 шт. навесок. Для плавки клинкера можно применять шихту следующего состава: 15 г клинкера, 40 г глета, 75 г соды кальцинированной, 20 г буры плавленной, 10 г стекла.

Раймовка, получаемая в процессе дистилляции цинка, содержит до 12—15% цинка, от 0,5 до 1% свинца, около 15% железа, 25% окиси кальция, до 50% кварца, углерода, глинозема (в том числе кокса в пределах 25—30%) и является весьма трудноплавким материалом с высокой восстановительной способностью. Пробирный анализ раймовки осуществляют чаще всего тигельной плавкой с перекисью свинца или с селитрой.

В шихту для плавки раймовки берут 20 г раймовки, 80 г перекиси свинца, 15 г кварца, 60 г соды. Металлический отсев анализируют одним из способов, указанных ранее.

При анализе медно-цинковых кеков, содержащих до 30% меди, 25% цинка, и остатка в виде кремнезема для перевода избытка меди и цинка в шлак рекомендуется применять плавку с избытком глета без восстановителя, так как восстановление производится цинком, находящимся в опробуемом материале.

При использовании в свинцовом производстве электротермии нередко приходится иметь дело с определением благородных металлов в так называемых чугунилах — продуктах восстановления железа, содер-

жащих медь и другие примеси. Анализ таких материалов на золото и серебро обычно производят из стружки тигельной плавкой и чаще всего комбинированным способом с предварительным выщелачиванием железа серной кислотой, осаждением растворившегося серебра в форме хлорида и плавкой отфильтрованного остатка на свинцовый сплав.

При обогащении золотосодержащих свинцово-цинковых руд очень часто в голове процесса выделяют гравитационные концентраты с высоким содержанием золота и серебра. Анализ этих материалов необходимо проводить после предварительной амальгамации пробы.

Аналогичным образом обрабатывают пробы золотосодержащих шихтов, получаемых при доводке полиметаллических гравитационных концентратов. В последнем случае рекомендуется следующая шихта для тигельной плавки: 10 г навеска, 60 г глета, 5—7 г селитры, 60 г соды, 15 г буры, 10 г стекла.

Медистый веркблей с содержанием меди свыше 5% плавят с избытком глета. Тигли при этом весьма часто не выдерживают и двух плавов. Содержание благородных металлов в черновом свинце после заводского обезмеживания определяется прямым купелированием на магнетитовых капелях из навесок по 25 г.

Для кварцевых руд, содержащих свободное золото, а также для полиметаллических руд с содержанием сульфидов не выше 10%, когда известная часть золота также содержится в свободном виде, ВНИИцветмет рекомендует амальгамационно-пробирный метод анализа, часто применяемый при исследовании золотосодержащих руд и гравитационных концентратов.

В практике пробирного анализа весьма часто приходится определять содержание благородных металлов в пробирном свинце. В простейшем случае это определение про-

изводят прямым купелированием свинца. При точных анализах часто 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 осаждают серебро раствором хлористого натрия. Осадок хлористого серебра фильтруют через воронку с пористым днищем под вакуумом. Серебро определяют весовым способом. Золото из осадка после перевода его в хлоридную форму определяют титрованием стандартным раствором гидрохинона.

§ 98. Анализ сульфидных материалов, богатых цинком

Окись цинка, получаемая в процессе тигельной плавки, — весьма тугоплавкое вещество, повышающее 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 680—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 получаемого огарка весьма осложняется.

При анализе цинковых концентратов (45—55% Zn) пробу обжигают при температуре 650—700° С с последующим выщелачиванием огарка 10—15%-ным раствором серной кислоты. Для осаждения части серебра, переходящей в раствор, принимают свежеприготовленную пасту из сернистого свинца. Препарат готовят следующим образом. В большом химическом стакане разводят 10—15%-ный раствор химически чистого уксуснокислого свинца, к которому для полноты растворения добавляют небольшое количество уксусной кислоты. Раствор нагревают до 80° С и насыщают сероводородом в течение 20—30 мин. При этом выпадает PbS в виде мелких частичек черного цвета. Для полноты осаждения PbS раствор периодически разбавляют горячей водой. Осадок PbS тщательно отмывают вначале декантацией, а затем на фильтре горячей водой и под конец — спиртом. При-

готовленную таким образом пасту перед употреблением разбалтывают в горячей воде и ею осаждают серебро при частом помешивании содержимого стакана. Для осаждения берут не менее 1 г пасты.

§ 99. Определение малых количеств серебра в катодном цинке

Группой работников ВНИИцветмета предложена методика выделения серебра из сернокислых растворов цинка осаждением сернистым натрием [75]. 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. Общая продолжительность анализа этим способом около двух суток.

В работе ВНИИцветмета излагается также проверенная на практике методика определения серебра в металлическом цинке способом экстракционного титрования, сущность которой состоит в следующем. 25 г металлического цинка растворяют в 200 мл разбавленной азотной кислоты (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 азотной кислотой, разбавленной 1:1 с таким расчетом, чтобы кислотность при разбавлении не превышала 0,5-н. После этого прибавляют 0,5 г мочевины и раствор нагревают до кипения для разрушения окислов азота и восстановления золота. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку и серебро экстрагируют 0,002%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде порциями по 2 мл до тех пор, пока промытая 0,5-н. HNO₃ порция раствора дитизона не будет оставаться зеленой. Экстракты собирают в стакан на 50 мл и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают несколькими каплями серной и азотной кислот и вторично выпаривают досуха. К остатку прибавляется 40 мл 0,5%-ной азотной кислоты и 0,5 г мочевины. Раствор нагревают до кипения, охлаждают и снова переводят в делительную воронку. Серебро экстрагируют 0,001%-ным раствором дитизона [(C₆H₅)₂(NH)₂N₂CS] в четыреххлористом углероде порциями по 1 мл до тех пор, пока дитизон перестанет менять окраску. По израсходованному количеству дитизона подсчитывают содержание серебра в пробе. Титр дитизона устанавливают по раствору азотнокислого серебра известной концентрации. Результаты параллельных определений при определении серебра методом экстракционного титрования дитизоном получаются более близкими, чем при химико-пробирном методе.

МЕТОДЫ ПРОБООТБИРАНИЯ И АНАЛИЗА ЦИАНИСТЫХ И МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

§ 100. Опробование цианистых шламов [79]

Цианистые шламы, получаемые на золото-извлекательных заводах, представляют собой богатый и неоднородный продукт, содержащий, кроме золота и серебра, различное количество цинка, меди, свинца и других компонентов. Содержание золота в шламах колеблется от 3 до 30% и серебра от 3 до 50%.

В отличие от них медеэлектролитные шламы характеризуются высоким содержанием меди, селена и теллура и несколько меньшим содержанием благородных металлов.

Для правильного и надежного определения благородных металлов, содержащихся в этих продуктах, необходимо соблюдение особых условий, главнейшими из которых являются: тонкое измельчение шламов и просеивание на сите 0,15—0,21 мм, методическое перемешивание в процессе доводки и сокращения пробы, правильный и своевременный отбор проб на влажность в процессе взвешивания каждой партии шламов.

Опробованию на золото и серебро подвергают каждую полученную или отправляемую партию шламов.

Для цианистых шламов масса отдельной партии зависит от содержания золота в них и обычно колеблется в следующих пределах:

Содержание золота в шла- мах, %	5	—10	10—15	Свыше 15
Масса пар- тии шламов, кг	До 600	До 300	До 200	До 100

Для предприятий небольшого масштаба масса отдельной партии шламов может быть принята и более низкой.

Цианистые и медеэлектролитные шламы после сушки загружают в мельницу для измельчения и просеивания (сито 0,21 мм). В дальнейшем шламы перемешивают в мельнице в течение 2 ч, после чего подвергают методическому сокращению чаще всего по схеме рис. 129.

На золотоизвлекательных заводах для измельчения и сокращения цианистых шламов применяются пробоотбирательные мельницы конструкции инж. Г. З. Корешкова (рис. 130) *.

* В последнее время для указанной цели предложены новые конструкции приборов.

Эта мельница представляет собой полый барабан размером 650×550 мм, изготовленный из 4—6-мм листовой стали. Барабан имеет два загрузочных люка и разгрузочную щель шириной 30 мм по всей длине. Герметическое устройство кожуха обеспечивает полное устранение распыливания шламов при разгрузке мельницы и позволяет собрать выгружаемый шлам в специальный приемник через патрубок. Патрубок соединен с приемником через гибкий рукав с соответствующим уплотнением.

Рабочая характеристика прибора: барабан делает 30 оборотов в минуту и приводится в движение двигателем мощностью 2,3 квт; диаметр шаров 45—55 мм, общая масса шаровой нагрузки 100—120 кг.

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

Взятую пробу шлама направляют в лабораторию в герметически закрытой банке. В лаборатории пробу измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито 0,1 мм**, перемешивают в склянке в механическом смесителе в течение нескольких часов, высыпая в дальнейшем на лист глянцевой бумаги, быстро перемешивают, разравнивают тонким слоем и делят на квадраты со стороной 40—50 мм. Из полученных квадратов отбирают вычерпыванием: 2 навески по 10 г для определения влажности шламов, 5—6 навесок по 1 г каждая на пробирный анализ, 2 навески по 0,5 г для определения меди и цинка. Все навески берут на аналитических весах.

По другой заводской инструкции подсушенный, охлажденный и измельченный цианистый шлам тщательно перемешивают осторожным сбрасыванием на конус. Эту операцию производят не менее двух раз. В последующем конус разравнивают, начиная от вершины и до основания конуса, в диск толщиной 100—150 мм в зависимости от количества шламов. Из полученного диска, разделенного на квадраты, отбирают совками из разных мест 10—20 кг шлама в заранее приготовленную железную банку. Отобранный таким образом шлам ссыпают на отдельную клеенку и перемешивают перекатыванием с угла на угол. Затем шлам

** Если на сите остается часть, не поддающаяся измельчению, то этот остаток, как и основную пробу, просеивают через сито, взвешивают и подвергают отдельному анализу.

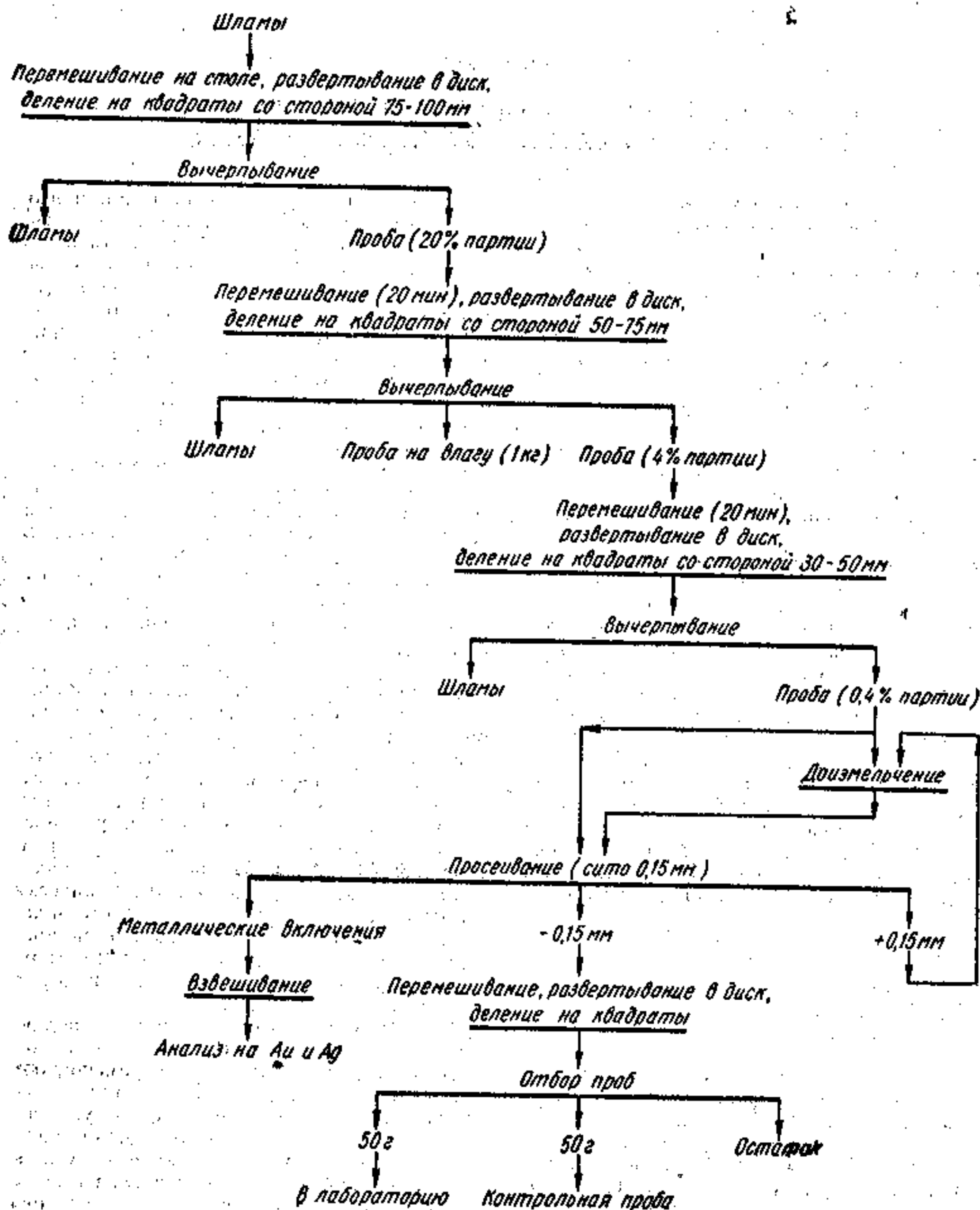


Рис. 129. Схема сокращения шламов

вторично сбрасывают на конус, разравнивают в диск, делят на квадраты и из каждого квадрата вычерпывают пробу общей массой 1000 г.

Полученную пробу сыпают на отдельную клеенку, снова перемешивают до получения однородной массы, после чего шлам снова сбрасывают на конус и еще раз перемешивают. Далее шлам разравнивают тон-

ким ровным слоем и делят на несколько квадратов, из которых вычерпывают навеску в пределах 200 г. Указанная проба служит для определения влаги и контроля в случае разногласий по содержанию благородных металлов в пробах.

Эту пробу после определения влаги упаковывают в двойной из плотной бумаги пакет, опечатывают сургучной печатью пред-

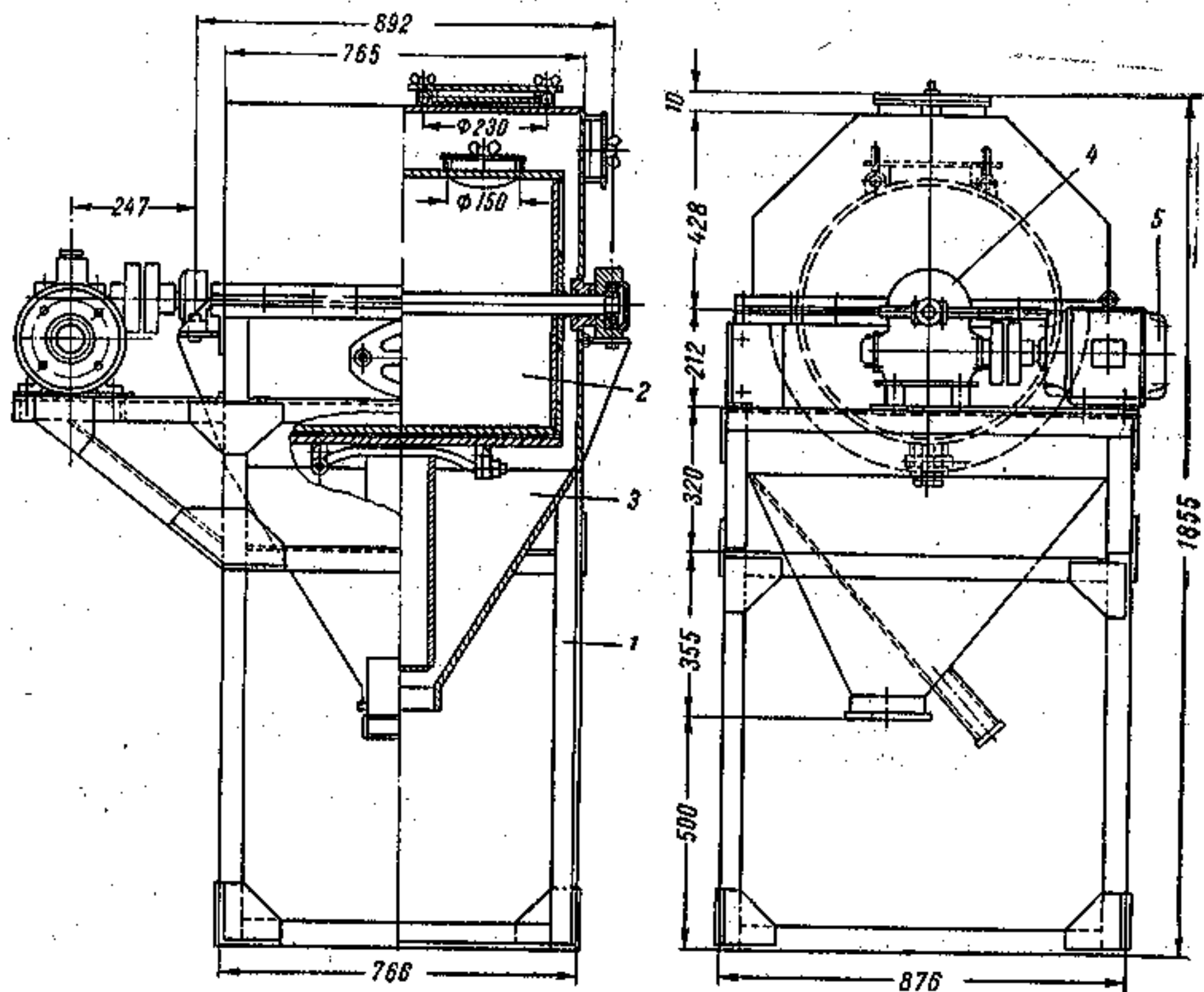


Рис. 130. Шламовая мельница с пробоотбирателем конструкции Г. З. Корешкова:
1 — каркас; 2 — барабан (650×550); 3 — кожух; 4 — редуктор; 5 — электродвигатель (0,85 квт, $n=940$ об/мин)

приятня и хранят в несгораемом шкафу. Оставшийся от пробы шлам перемешивают на клеенке, один раз сбрасывают на конус и после вторичного перемешивания и разравнивания делят на четыре равные части. Из двух противоположных частей отбирают две одинаковые пробы по 200 г каждая, которые упаковывают в отдельные стеклянные банки с притертой пробкой — одну из них направляют покупателю, а вторую — в лабораторию предприятия.

§ 101. Пробоотбирание медьэлектролитных шламов

На Пышминском медеэлектролитном заводе пробоотбирание медистых шламов осуществляют по схеме, показанной на рис. 131.

Медезлектролитные шламы прибывают на завод в полотняных мешках и деревянной таре. Извлеченный из ящика мешок со шламом развязывают, укладывают затем на крестовину загрузочного бункера аппарата для опробования шламов и закрепляют

крючками. После этого крестовину поворачивают на 90 град. и на ней закрепляют таким же способом следующий мешок. При повороте крестовины на 180 град. каждый из загрузочных мешков освобождается от крючков и удаляется из бункера. Остатки материала из мешков вытряхиваются грузиками, подвешенными на шарнирах.

Перед поступлением в смеситель материал просеивают на сите 0,2 мм, установленном на роликах в нижней части загрузочного бункера. Смесительный барабан чистят с помощью пылесоса после каждой опробуемой партии шламов.

§ 102. Определение содержания золота и серебра шерберной плавкой

Широко применяется анализ шламов шерберной плавкой. От лабораторной пробы шламов отбирают пять или шесть навесок по 1 г на определение золота и серебра, две навески по 0,5 г на определение меди

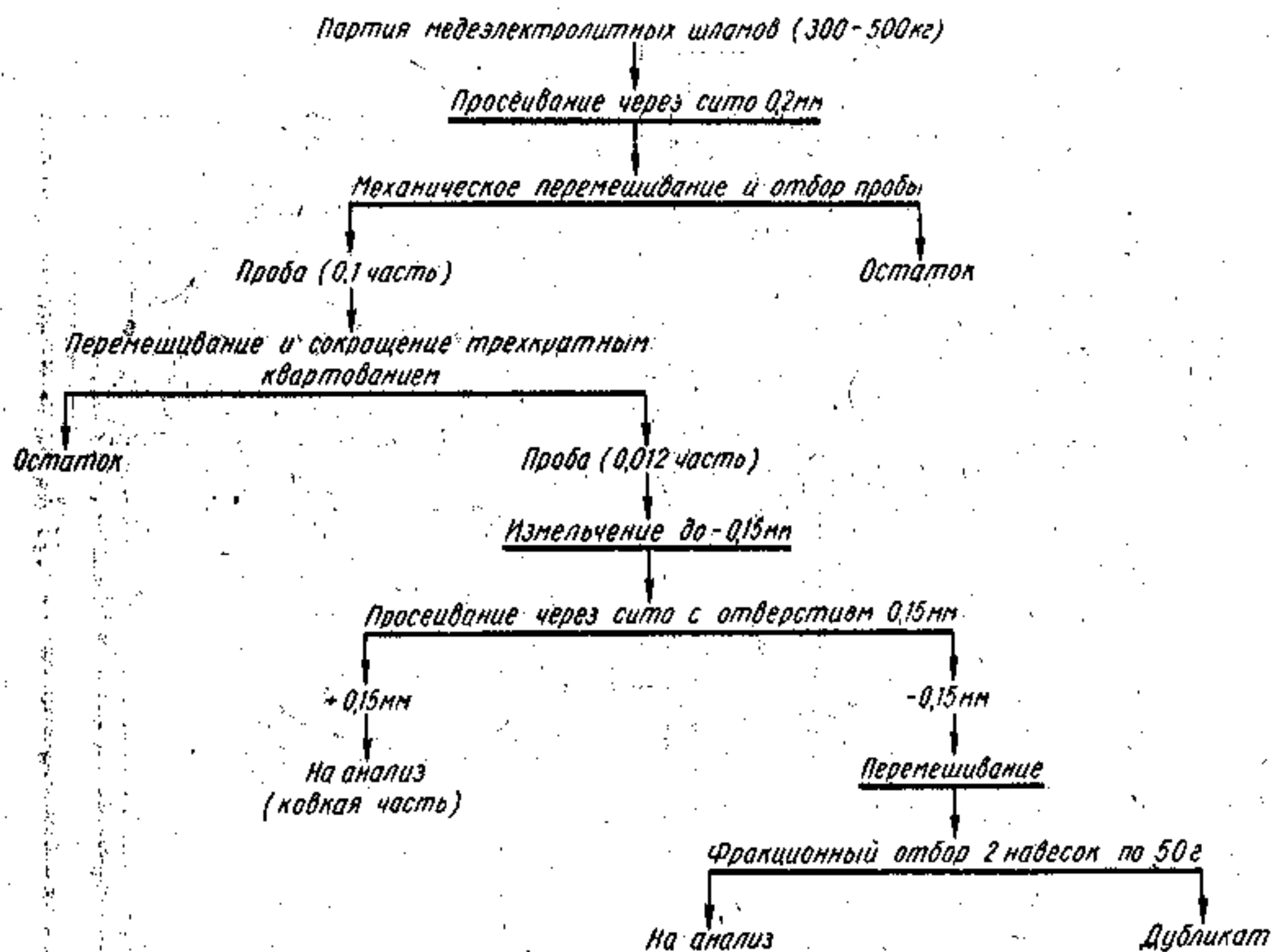


Рис. 131. Схема опробования медьэлектролитных шламов (Пышминский медьэлектролитный завод)

и цинка и две навески по 5—10 г на определение влаги при анализе. Анализ шламов выполняют чаще всего по шести параллельным навескам по 1 г каждая.

Взятые на аналитических весах навески шламов помещают в кулечки из свинцовой фольги массой 6—10 г, после чего их кладут в глазурованные шерберы (диаметром 7,5—10 см), на дно которых предварительно насыпают по 10 г пробирного свинца и 3—4 г плавленной буры. Сверху каждую навеску покрывают еще 30—40 г пробирного свинца и пробы плавят в муфеле.

В случаях, когда полученный сплав превышает 35 г, его вторично шерберуют с присадкой 2—3 г плавленной буры. Полученный сплав очищают от шлака и купелируют при температуре 800—850° С. Капли из муфеля вынимают постепенно, во избежание роста кородков и их разбрызгивания. Кородки благородных металлов после купелирования очищают, взвешивают на пробирных весах, к ним добавляют чистое серебро до соотношения серебра к золоту в сплаве $(2,5 \div 4) : 1$ и повторно купелируют с присадкой небольшого количества свинца (≈ 3 г). Кородки разваривают подогретой азотной кислотой $(1 : 4)$ в фарфоровых тиглях.

Шлаки от шерберной плавки и от вторичного шерберования, а также части капе-

ли, пропитанные глетом, тонко измельчают, соединяют по соответствующим параллельным пробам, смешивают с глетом, флюсами и восстановителем и плавят в шамотных тиглях со следующим составом шихты, г:

Шерберные шлаки и капли . . .	Все количество
Сода кальцинированная	60
Бура плавная	60
Стекло	15—20
Глет	40
Восстановитель (древесный уголь)	1—1,2
Покрывка (смесь соды с бурой)	10—15

При вычислении среднего содержания золота и серебра в шламе слишком высокие и слишком низкие значения отдельных определений на подсчета исключают.

Шерберный метод пробирного анализа шламов, по данным С. В. Холлиса, при содержании золота в шламах 16,085% и серебра 14,392% дает отклонения в пределах 0,005—0,027% по золоту и 0,003—0,235% по серебру (для материала минус 0,074 мм).

В работе В. Г. Агеенкова, С. М. Анисимова и М. П. Верховцева [80] отклонения от среднего содержания золота по отдельным навескам составили по золоту 0,001—0,092 и по серебру 0,001—0,439% (отн.).

Указанные отклонения связаны главным образом с трудностью получения действительно средней пробы от такого рода богатых и относительно неоднородных материалов.

Для снижения этих расхождений при анализе можно пользоваться контрольными навесками (чеками) на определение угара, составленными по методу синтетической пробы.

О величине навесок проб, необходимых для анализа по методу шерберной плавки, существуют различные указания. Так, в руководстве по арбитражным анализам [81] при среднебогатых материалах, содержащих до 1% серебра, рекомендуется брать навески для анализа от 2 до 5 г.

В. Я. Мостович [8] считает, что при содержании серебра до 1% следует брать для анализа 5 г вещества, 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 1—2 г, взятую на аналитических весах, помещают в кулек из свинцовой фольги. Для плавки шламов заблаговременно готовят шихту следующего состава, г:

Глет	70
Бура	30
Сода	30
Стекло	10
Мука	2,5
Покрышка	
(смесь соды с бурой)	10

Полученную пробу делят на две равные половины, из которых первая идет на заполнение нижней части бумажного кулька, 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 распыливания шлама;

2) создаются благоприятные условия для тщательной промывки шлаков тигельной плавки за счет интенсивного каскада «свинцового дождя», получаемого в момент расплавления верхней половины шихты.

Способ достаточно прост и практически осуществляется быстро. Шлаки тигельной плавки, получаемые этим способом, подлежат контрольному опробованию.

§ 103. Методы анализа на золото и серебро медеэлектролитных шламов

Медэлектролитные шламы, получаемые при электролизе черновой меди, представля-

ют собой сложные по составу продукты, требующие соблюдения особых условий при опробовании и анализе.

Для определения золота и серебра в медеэлектролитных шламах применяют чаще всего метод шерберной плавки 2-г навесок шлама. Сплав купелируют, золотосеребряный корольек очищают от приставших частиц капели и взвешивают на пробирных весах. При необходимости корольек сплавляют с металлическим серебром и растворяют при нагревании вначале в азотной кислоте плотностью 1,07 (первая стадия) и после промывки горячей водой повторно в азотной кислоте, но плотностью 1,25. Оставшееся золото промывают три раза горячей водой, сушат, прокаливают и взвешивают¹. Содержание серебра рассчитывают по разности между суммарной массой золотосеребряных корольков и массой чистого золота.

Определение золота и серебра производят не менее чем из 5 навесок. Более точные результаты анализа на золото и серебро можно получить после предварительного обезмеживания проб шламов по методу С. М. Анисимова [57], при котором благородные металлы можно определять из более крупных навесок.

§ 104. Особенности пробирного анализа цинковых золотосодержащих осадков

Конечная продукция золотоизвлекательных заводов, работающих по схеме цианирования руд, — цинковые золотосодержащие осадки, получаемые при осаждении золота из рабочих цианистых растворов цинковой пылью на вакуум-осадительных аппаратах. Эти осадки содержат 4—15% Au, 2—8% Ag, 25—50% Zn, 1—3% Cu и 4—15% Pb.

При богатстве осадков по золоту и большой неоднородности его распределения отбор правильной пробы цианистых золотосодержащих осадков требует соблюдения особых условий. Отбор и обработку проб цинковых осадков рекомендуется проводить по схеме рис. 132.

Если имеется механический пробоотбиратель, ручные операции по доводке и сокра-

¹ При анализе богатых материалов растворение золото-серебряных корольков рекомендуется проводить не азотной кислотой, как это чаще всего делается, а концентрированной серной кислотой. Этот метод разваривания корольков при достаточно большом отношении Ag : Au (5 : 1 и более) дает возможность при достаточно длительном растворении обеспечить практически полное растворение серебра и получить золото в виде компактной корточка. Азотная кислота при небольшом отношении Ag : Au всегда оставляет в корточке «засаду» серебра в переменных количествах, а при большом отношении дает рассыпчатое золото, при промывке которого возможны потери.

щению пробы можно свести до минимума. Полученную таким образом среднюю лабораторную пробу осадков (0,4—0,5 кг) измельчают до 0,10 мм, перемешивают в смесителе в течение 2—3 ч и хранят в герметически закрытой посуде.

Золото и серебро в осадках определяют по Мостовичу из навески 2—5 г тигельной плавкой при следующем составе шихты, г:

Осадки	2,5
Сода	10
Бура	3
Глет	70
Стекло	5
Крахмал для получения сплава	25—30

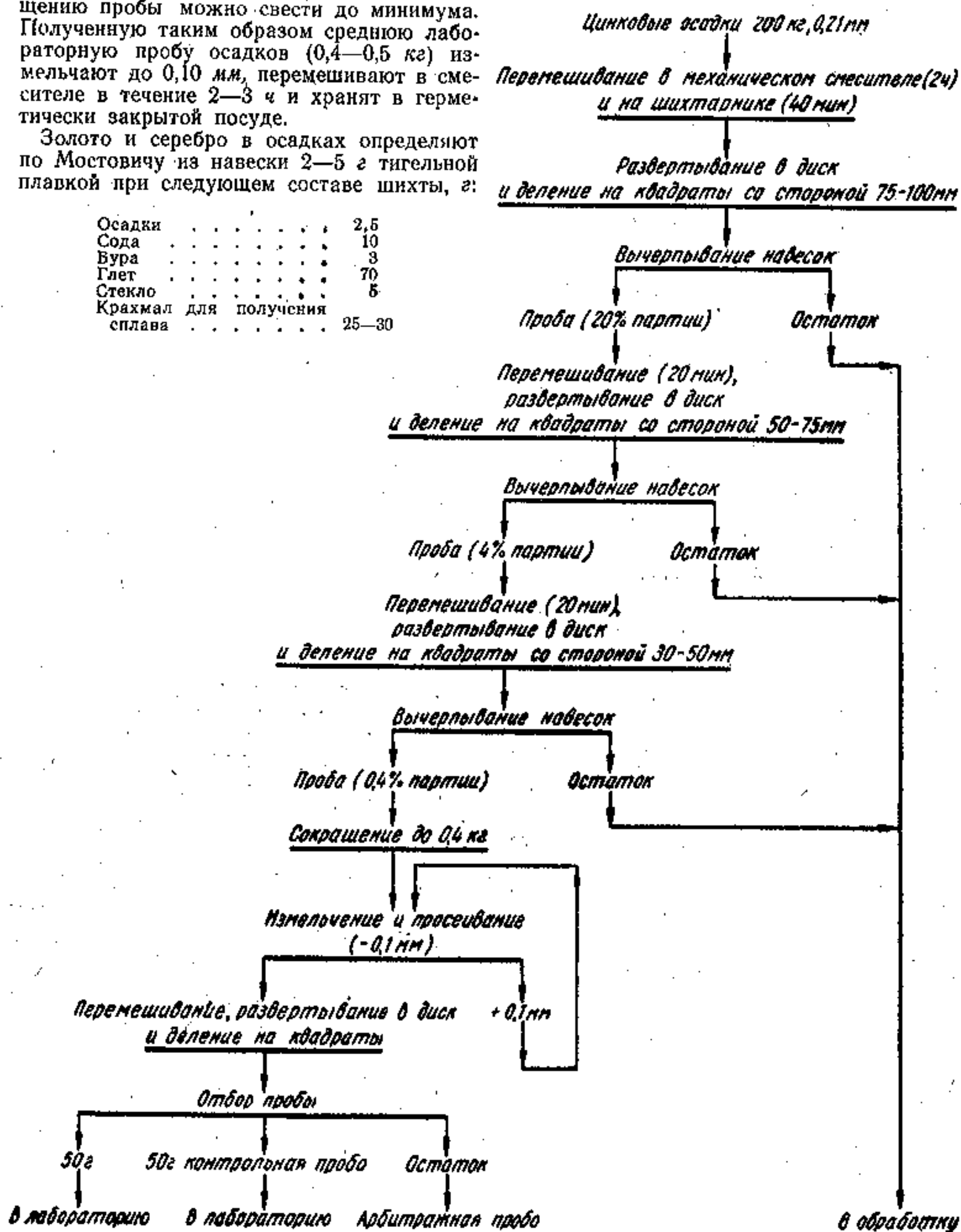


Рис. 132. Схема отбора и обработки проб цинковых осадков

Навески осадка (не менее 6) берут на аналитических весах, плавку ведут в муфельной печи при медленном повышении температуры, что обеспечивает лучшие условия для окисления цинка. В результате определения золота и серебра вводят кор-

ректиру по данным анализа шлаков и капелей.

С. М. Анисимов и В. И. Петренко дают следующие рекомендации о порядке анализа цинковых золотосодержащих осадков [76]. От каждой подготовленной партии по

существующим методам отбирают одну представительную пробу для определения влаги и определения содержания золота, серебра и других компонентов. При определении влаги в пробах цинковых осадков

При подготовке пробы осадков для пробирного анализа с просеиванием через сито 0,1 мм и доизмельчением верхнего продукта в агатовой ступке до —0,1 мм влажность продукта почти не изменяется.

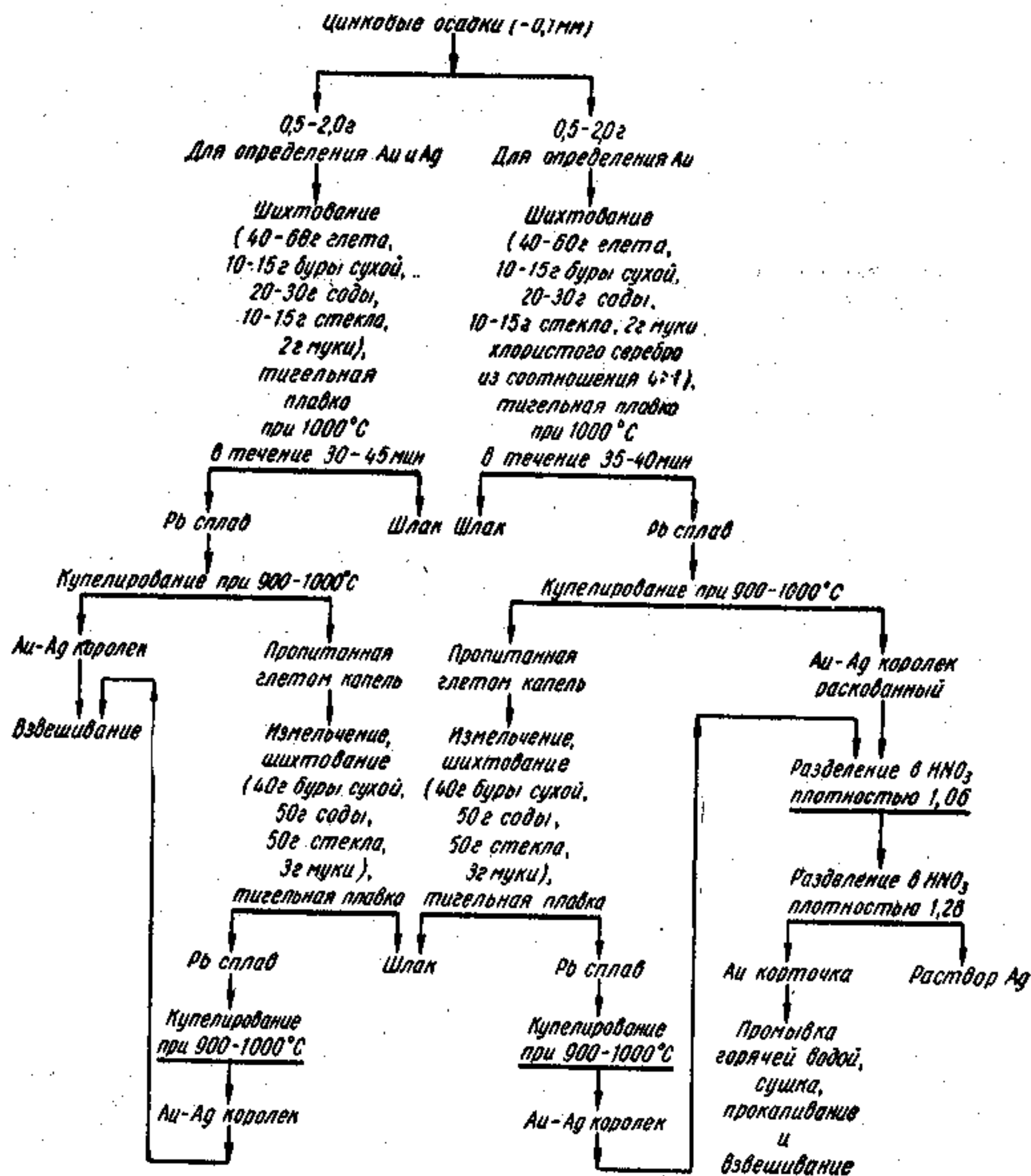


Рис. 133. Схема анализа цинковых осадков

С. М. Анисимов рекомендует брать навески для анализа 5 г и сушить их при температуре 105—110°С до постоянной массы. Установлено, что пробы осадков при хранении в течение 10 дней на открытом воздухе при содержании влаги 0,7—2% практически не меняют своей массы.

В связи с этим анализ проб осадков на влагу и последующее определение благородных металлов в ней рекомендуется проводить из одной и той же навески.

Пробу, предназначенную для определения влаги, пробирного и химического анализа, подсушивают до постоянной массы, истира-

ют до $\sim 0,15$ мм и из нее берут отдельные навески для анализа (4—6) на золото, серебро и примеси.

Для осадков с содержанием золота 4—8% рекомендуется брать навеску 2 г, при большем содержании 0,5—1 г.

Примерная схема анализа¹ цинковых осадков на золото и серебро приведена на рис. 133.

Королек от анализа навески, к которому, по данным предварительной пробы, было присажено серебра до отношения серебра к сумме золота и серебра, равного 3:1, при контрольных анализах рекомендуется разваривать в крепкой серной кислоте².

§ 105. Методы определения золота и серебра из сульфатных растворов

При фильтрации шламовых пульп и декантации сернокислых растворов, получаемых в процессе переработки цианистых осадков золотонавлекательных заводов, часть золота переходит в растворы в виде мельчайших тонкодисперсных частиц, которые не осаждаются в течение длительного времени. Содержание золота в таких растворах в производственной практике часто достигает величин промышленного значения.

Серебро переходит в растворы в виде сульфата серебра, который переводят с помощью NaCl в нерастворимый хлорид серебра. Для контроля этих растворов на содержание золота и серебра пользуются некоторыми адсорбентами, в числе которых могут быть рекомендованы древесный активированный уголь и сульфат свинца.

При адсорбции активированным углем в пробу раствора объемом 0,5—1,5 л вводят 1 г древесного угля, измельченного до $\sim 0,1$ мм, и раствор перемешивают с углем в течение 30 мин. За время контакта благородные металлы полностью адсорбируются на угле. Вслед за тем уголь отфильтровывают, пропитывают раствором углекислого калия, сушат и подвергают тигельной плавке с 30 г глета, 30 г соды, 10 г стекла и 5 г буры. Полученный сплав доводят по обычной схеме пробирного анализа.

Для адсорбции сульфатом свинца пробу сульфатного раствора объемом до 1500 мл помещают в плоскодонную колбу и нагревают до $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Затем к раствору добавляют 1,5—2 г уксуснокислого свинца в виде 10- или 20%-ного раствора. При этом выде-

ляется обильный осадок сульфата свинца, хорошо адсорбирующего тонкодисперсные частички благородных металлов. Содержимое колбы часто взбалтывают и нагревают до кипения с целью улучшения коагуляции частичек сульфата свинца. Для лучшего осаждения сульфата свинца пробу рекомендуется оставлять на ночь.

Осадок сернокислого свинца переносят на фильтр, промывают, сушат, взвешивают и подвергают тигельной плавке.

Оба метода позволяют надежно определять содержание золота и серебра в сульфатных растворах даже при незначительном содержании в них тонковзвешенных дисперсных частиц этих металлов.

§ 106. Гидразиновый метод анализа цианистых шламов (82—86)

Е. А. Маренковым в 1938 г. проведен весовой метод анализа цианистых шламов на золото и серебро с применением в качестве осадителя солянокислого или сернокислого гидразина.

Сущность метода заключается в растворении серебра из навески шламов в крепкой азотной кислоте и золота в царской водке с последующим осаждением из растворов: серебра соляной кислотой и золота гидразином.

Для анализа навеску цианистых шламов 1 г помещают в стакан емкостью 250 мл и обрабатывают 50—80 мл HNO_3 (плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$) при нагревании на песчаной бане. Через 15—20 мин содержимое стакана разбавляют горячей водой до объема 150—200 мл и фильтруют. Осадок на фильтре, содержащий золото, кремнезем и другие примеси, промывают водой, подкисленной 1—2 каплями HNO_3 . Из фильтрата затем выделяют серебро в виде AgCl осаждением соляной кислотой. При этом рекомендуется избегать избытка HCl во избежание растворения части AgCl .

Осадок хлористого серебра выдерживают в течение 2—3 ч в темном месте, затем фильтруют через стаканчик Шотта под вакуумом, промывают горячей водой и сушат при температуре 105°C .

Осадок, содержащий золото, кремнезем и другие примеси, смывают горячей водой с фильтра в стакан емкостью 250 мл и обрабатывают 50—60 мл царской водки при нагревании на песчаной бане. Раствор выпаривают с HCl до удаления паров HNO_3 , разбавляют горячей водой до объема 150—180 мл и фильтруют через тот же фильтр. Осадок на фильтре промывают еще раз горячей водой, подкисленной HCl ; фильтрат, содержащий золото, нагревают и к нему небольшими порциями приливают горячий насыщенный раствор солянокислого гидразина. После 5 мин нагревания золото собирают в губку, фильтруют, промывают и су-

¹ В настоящее время закончена и внедрена в практику методика потенциометрического определения золота и серебра в цианистых осадках.

² Растворение золотосеребряных королек в H_2SO_4 требует больше времени, но более надежно, чем растворение в HNO_3 ; серебро при этом полностью растворяется даже и в тех случаях, когда его содержание составляет менее двух частей на одну часть золота.

шат. Фильтр сжигают и осадок взвешивают¹.

Расхождения по золоту в сравнении с обычным пробирным методом плавки (с учетом общих потерь золота в шлаках, капелях и угарах) составляют примерно 0,5% и по серебру до 1,5%.

§ 107. Анализ материалов с металлическими включениями

В практике пробирного анализа весьма часто приходится иметь дело с различного рода материалами, содержащими металлические включения, не поддающиеся в обычных условиях измельчению. К числу таких материалов относятся земля медеэлектролитных цехов, конвертерная и ватержакетная пыль, кварцевые руды с видимым золотом, печные выломки, бой реторт и конденсаторов, цианистые и медеэлектролитные шламы и гравитационные золотосодержащие концентраты, некоторые виды сороса аффинажных заводов и т. д.

При анализе такого рода материалов возможно применение следующих методов:

1. Металлические включения, не поддающиеся измельчению и оставшиеся на контрольном сите после предварительного взвешивания, целиком подвергают тигельной плавке при составе шихт, указанном в табл. 63.

Таблица 63

Шихты для плавки материалов с металлическими включениями, г

Состав шихты, г	Земля электролитных цехов	Конвертерная и ватержакетная пыль	Шлаки от плавки золота
Навеска материала	100	100	100
Глет	350—400	250—300	300—350
Сода	100	120	100
Бура	5—10	20—25	15—20
Кварц	15—20	30—35	10—15

Примечание. Количество восстановителя берут из условий получения свинцового сплава массой 250—300 г. Покрышка 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. Массу золота и серебра относят к исходной массе анализируемого остатка.

¹ При применении серноокислого гидразина из фильтрата перед осаждением золота необходимо удалить свободную соляную кислоту выпариванием с серной кислотой до появления густых белых паров сернистого ангидрида.

2. Пробы, содержащие включения самородного золота, подвергают амальгамации по методу Шервуда. Испытуемый образец помещают в реактивную склянку емкостью 500 мл, куда приливают 150 мл воды, 35—45 г х. ч. ртути 1—1,5 г едкого натра. После 2-4 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 свинца, покрывают слоем буры и шерберуют. Хвосты амальгамации доизмельчают и анализируют по обычной схеме. Указанный метод рекомендуется применять при анализе гравитационных концентратов, имеющих включения крупного свободного золота.

3. При анализе медистых электролитных шламов металлические отсеvy предварительно выщелачивают для удаления избытка меди и других вредных примесей. Пробу отсеvов 50 г обрабатывают комбинированным серноокислотным способом с последующей плавкой остатка на свинцовый сплав и контрольным анализом шлаков. Для тигельной плавки рекомендуется следующая шихта, г:

Остаток	50
Глет	150
Сода	100
Бура	25
Кварц	10
Древесный уголь	5
Покрышка (смесь соды с бурой)	10—15

Свинцовый сплав, полученный в результате двух плавов (основной и контрольной), взвешивают и расплавляют в графитовом тигле с присадкой 300 г чистого свинца. От полученного расплава методом зачерпывания отбирают пробы для анализа массой 15—20 г и купелируют. Для расчета результатов анализа каждую пробу отсева, содержащую металлические включения, взвешивают и на паспорте пробы, поступающей в лабораторию, указывают массу шлама, от которого она получена.

4. При доводке проб цианистых шламов и цинковых осадков на отдельных стадиях сокращения и контрольного просеивания материала также нередко выделяются металлические включения. Получаемые отсеvy выщелачивают концентрированной серной кислотой. Охлажденный осадок осторожно разбавляют водой, нагревают до кипения (для обеспечения полного растворения примесей цинка и других растворимых металлов), после чего из него осаждают серебро добавлением раствора хлористого натрия. Для лучшей коагуляции осадка к пробе приливают несколько миллилитров 20%-ного раствора уксуснокислого свинца. Осадок фильтруют, промывают до удаления

остатка кислоты, сушат на фильтре и пла-
вят при составе шихты, г:

Осадок	50
Глет	150
Сода	100
Бура	25
Кварц	10

Древесный уголь добавляют в количестве,
необходимом для получения нормальной
массы свинцового сплава.

5. Если в пробе имеются включения ме-
таллического железа, меди и других приме-

сей, затрудняющих анализ, материал пла-
вят с пиритом, свободным от благородных
металлов, для получения штейна, однород-
ного по составу. Охлажденный штейн из-
мельчают до $-0,2$ мм и от него методом
вычерпывания отбирают навеску для ана-
лиза (50—100 г). Отобранные пробы обжи-
гают намертво на шамотном совке и выще-
лачивают для удаления избытка железа,
меди и других примесей. Остаток от выще-
лачивания обрабатывают по обычной схеме
пробирного анализа.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ [8, 9, 28, 87]

Заводские цианистые растворы представляют собой сложную смесь, содержащую следующие соли:

- 1) железистосинеродистые;
- 2) щелочные сульфиды;
- 3) серноватистокислые соли;
- 4) роданиды (образующиеся при цианировании сульфидных руд);
- 5) сульфосурьмянистые и сульфомышьяковистые;
- 6) комплексные цианиды;
- 7) щелочи и др.

Содержание указанных солей в растворах зависит прежде всего от состава обрабатываемых руд, а также от крепости применяемых цианистых растворов и продолжительности их контакта с рудными компонентами.

Классическими методами определения содержания золота и серебра в рабочих цианистых растворах считаются:

- 1) выпаривание растворов в чашках из пробирного свинца;
- 2) осаждение золота и серебра цинковой пылью;
- 3) способ с предварительным фиксированием золота.

Современная аналитическая практика использует также для этой цели многочисленные способы химического, физико-химического и пробирного анализа и в ряде случаев — инструментальные методы.

§ 108. Выпаривание в чашках из пробирного свинца

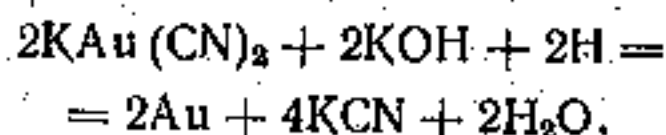
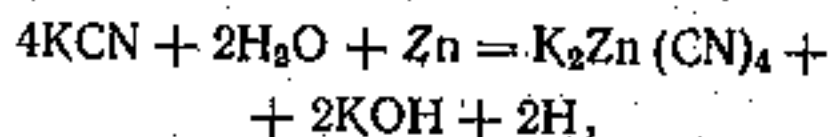
100—150 мл раствора выпаривают на песчаной бане досуха в тонкостенной чашке из свинца, не содержащего золота. Во избежание разбрызгивания перед концом выпаривания в чашках прибавляют 2 г глета. Чашку свертывают в компактную массу, шерберуют с присадкой 10—15 мг серебра, 15 г пробирного свинца, 0,5 г стекла и 0,5 г плавленной буры. Полученный сплав купелируют.

Способ прост, но требует много времени, допускает работу с небольшими объемами, но может давать потери вследствие разбрызгивания пробы при выпаривании.

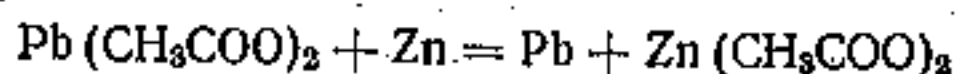
§ 109. Осаждение золота и серебра цинковой пылью

Точно отмеренное количество раствора (чаще всего 250—500 мл) помещают в ста-

кан (или в колбу Эрленмейера), прибавляют 0,5 г цианистого калия, 3 г цинковой пыли и несколько капель 10%-ного раствора уксуснокислого свинца. Пробу помещают на песчаную баню и нагревают около 1 ч при 68—80°С и частом перемешивании раствора. Осаждение золота цинком протекает по следующей схеме:



После этого к пробе прибавляют 30 мл 10%-ного раствора уксуснокислого свинца и раствор 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 несколько охлаждают и приливают к ней 20 мл концентрированной соляной кислоты, свободной от азотной кислоты и хлора, и снова кипятят. Все работы при этом следует выполнять в вытяжном шкафу под тягой.

Свинец выделяется в форме рыхлой губки, образующей при кипячении один комок. Кипячение продолжают до тех пор, пока избыток металлического цинка не растворится и раствор не станет прозрачным. Тогда раствор декантируют через свинцовый фильтр, изготовленный из свинцовой фольги 6×6 см.

На дне фильтра прокалывают иглой несколько маленьких отверстий и всыпают примерно 15 г мелкого пробирного свинца (диаметр зерен 0,5 мм). Фильтрацию проводят под вакуумом, свинцовую губку промывают декантацией несколько раз горячей водой, затем холодной водопроводной, переносят на фильтр и отжимают стеклянной палочкой. В фильтр кладут 10—15 мг серебра для квартования, загибают края фильтра внутрь и, положив на глазурованный шербер, прибавляют 10 г пробирного свинца, 1 г плавленной буры и 0,5 г толченого стекла, шерберуют и купелируют¹.

¹ Вместо свинцовой фольги в обычной пробирной практике чаще всего пользуются бумажными фильтрами.

§ 110. Метод с предварительным фиксированием золота

Определение основано на осаждении золота и серебра из цианистых растворов в виде комплекса $[\text{AuCu}(\text{CN})_2]$ и $[\text{AgCu}(\text{CN})_2]$ медным купоросом в присутствии серной и сернистой кислот.

К 200—300 мл золотосодержащего раствора прибавляют реактивы в следующем порядке: 20 мл 10%-ного раствора медного купороса, 20 мл 10%-ного раствора Na_2SO_3 и, наконец, 10 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. Горячую пробу быстро фильтруют и осадок на фильтре промывают горячей водой до исчезновения меди в промывной воде.

Все работы, как и в предыдущем случае, рекомендуется осуществлять под хорошей 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 покрывают остальным количеством шихты и плавят в горне. Сплав купелируют. Соду при плавке не рекомендуется применять 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 благородных металлов из пробы, подвергаемой анализу.

В пробирной практике это достигается достаточно длительным перемешиванием шихты и введением в нее части коллектора в молекулярно-дисперсном состоянии.

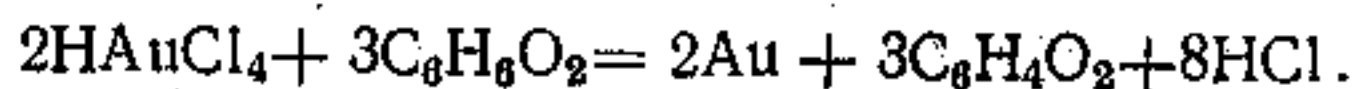
При анализе бедных растворов, содержащих благородные металлы в виде воднорастворимых солей, когда в пробу берут большое количество раствора, этот метод сводится к упариванию раствора до минимального объема. К полученному остатку добавляют в виде растворов 0,5 г сахара и 1 г уксуснокислого свинца. Указанной 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 20% от массы шихты.

При анализе богатых растворов для повышения точности получаемых результатов рекомендуется переплавлять шлаки и капли

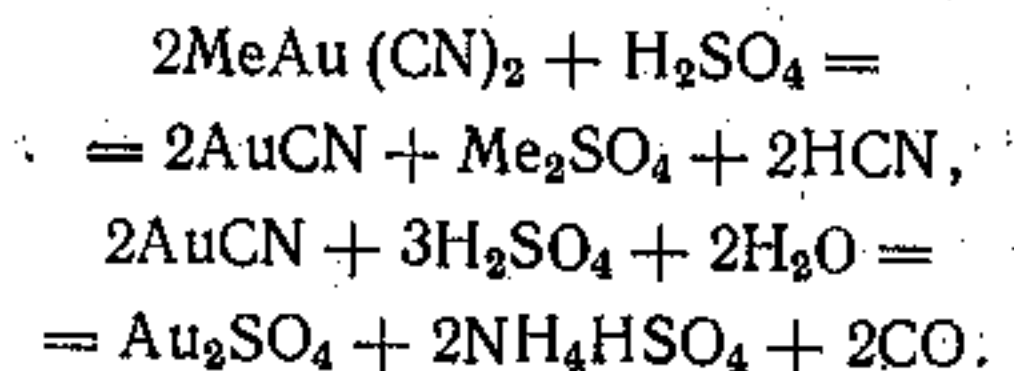
с целью внесения необходимых поправок на золото, серебро и металлы платиновой группы.

§ 111. Гидрохиноновый метод

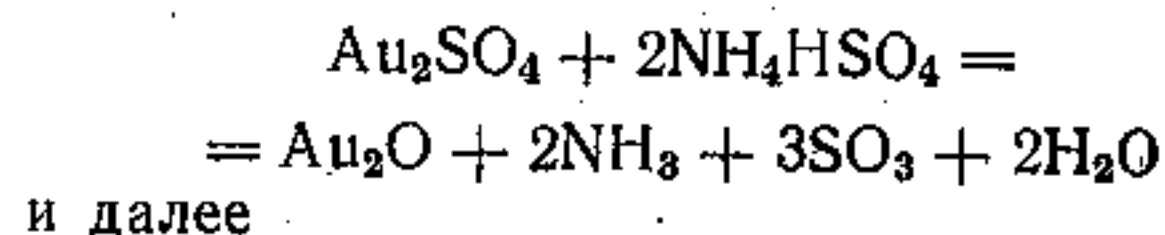
Рекомендуемый метод основан на следующей реакции:



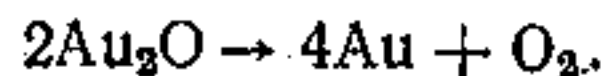
Применительно к способу разложения цианистого комплекса концентрированной серной кислотой эта реакция представляется в следующем виде:



Образующиеся сульфаты золота и аммония при дальнейшем нагревании разлагаются по схеме

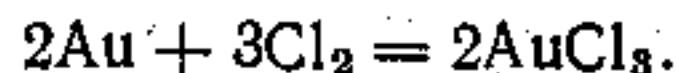


и далее

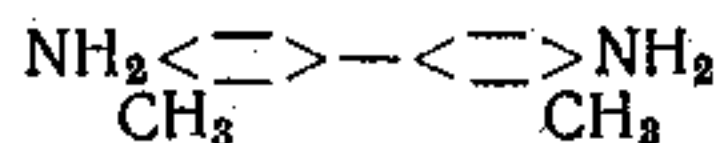


Удаление циан-ионов достигается в результате двукратного выпаривания с серной кислотой.

Выделившееся металлическое золото, оседающее в виде очень тонкой пленки на дне и нижних частях стакана, переводят затем в хлорное обработкой хлорной водой (по 10 мл за раз) и 2—3 мл крепкой серной кислоты с выпариванием на песчаной бане до прекращения выделения белых паров:



Стакан охлаждают, остаток смывают небольшим количеством воды, затем раствор нейтрализуют сначала 2-н. КОН до желтой окраски (по метилрот 2—3 капли), потом 2-н HCl до розовой окраски. После этого добавляют еще одну-две капли 2-н HCl, 20 мл хлорной воды и нагревают раствор до полного удаления хлора. Охлажденный раствор переносят в стеклянный стакан или колбу емкостью 100 мл, добавляют к нему 0,5—1,0 мл фторида и индикатор (0,1%-ный раствор уксуснокислого орто-толидина) и титруют раствором гидрохинона

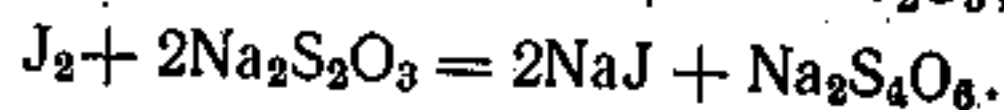
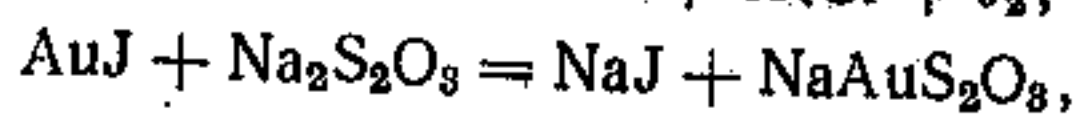
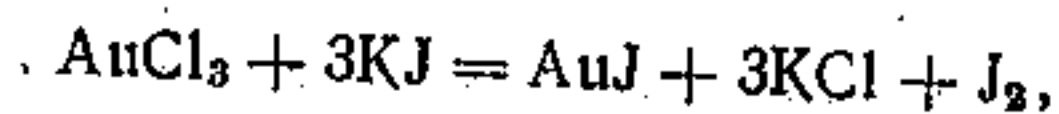


до обесцвечивания. Для пробы обычно берут 10—100 мл исходного раствора.

Приводимый метод испытывали в ЦНИГ-РИ на синтетических цианистых растворах с содержанием золота 1—11 г/т.

§ 112. Йодометрический метод

Йодометрический метод определения золота в растворах основан на следующих химических реакциях:



Пробу раствора (обычно 100 мл), как и в предыдущем случае, выпаривают с 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 до выделения белых паров. Затем стенки стакана обмывают минимальным количеством воды и выпаривание повторяют с добавлением 1—2 мл H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³). 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 йодистого калия и 3—5 мл 0,25%-ного раствора крахмала.

Выделившийся при этом йод титруют стандартным раствором гипосульфита натрия до полного обесцвечивания раствора.

Йодометрический способ дает удовлетворительную точность определения золота при содержании его в растворе более 1 г/т. При анализе растворов с меньшим содержанием золота (0,2—1,0 г/т) в пробу рекомендуются брать 200—250 мл раствора.

Ошибки в определении обычно составляют ± 2 —8%.

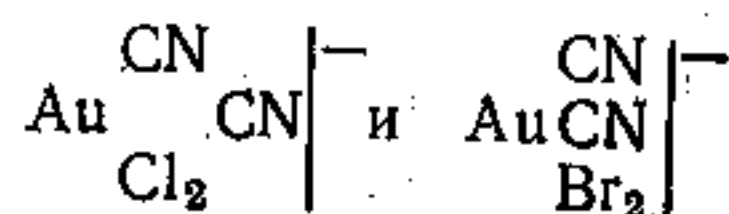
§ 113. Определение золота в цианистых электролитах

Объемные методы определения золота в цианистых электролитах в большинстве случаев требуют обязательного разрушения цианистого комплекса и перевода золота в хлорид, после чего его определяют одним из соответствующих методов. Для разрушения цианистого комплекса электролит приходится обрабатывать 1—2 раза царской водкой и затем не менее 1—2 раз соляной кислотой. Из полученного раствора хлорного золота в случае использования в качестве восстановителя закисных солей железа или щавелевой кислоты золото полностью не восстанавливается и ускользает от определения.

Йодометрический способ определения золота в цианистых электролитах, разработанный Е. М. Судиловской [88], не требует полного разрушения цианистого комплекса золота и ограничивается в этой стадии лишь переводом золота в трехвалентное состояние обработкой электролита бромной водой. В последующем под действием KJ золото восстанавливают до одновалентного состоя-

ния в форме связанной в цианистом комплексе.

По литературным данным, в нейтральной среде при действии хлора или брома на раствор золотого цианистого комплекса образуются соединения типа



Аналогичные соединения образуются и под воздействием царской водки на цианистый комплекс. Эти соединения весьма устойчивы и очень трудно разрушаются. Метод определения золота, предложенный Е. М. Судиловской, требует для своего выполнения меньшего времени и обладает достаточной точностью.

Рекомендуется следующий ход анализа пробы. Отбирают 10 мл электролита, содержащего около 5 мг/л золота, в коническую колбу, емкостью 250 мл, добавляют 2 мл 10%-ного раствора NaOH и 100 мл насыщенной бромной воды и выдерживают на водяной бане 10 мин, после чего кипятят 5 мин. Затем к раствору, охлажденному до 70—80°С, приливают еще 25 мл бромной воды. При содержании цианистого калия в электролите более 25 г/л бромную воду вторично вводят в большем количестве (50 мл бромной воды на каждые избыточные 5 г/л цианистого калия). Жидкость нагревают на кипящей водяной бане 10 мин, после чего приливают такое количество 1-н HCl , какое расходуется на титрование 10%-ного раствора NaOH , и сверх того еще 0,1—0,2 мл (титрование 2 мл едкого натра проводят в отдельной пробе). Реакция раствора должна быть кислой по бумажке конгс-красной. Жидкость продолжают кипятить в течение 20—30 мин до полного удаления брома, затем охлаждают и разбавляют водой до 50 мл.

Таблица 64

Результаты определения золота йодометрическим способом

Взято золота, мг	Получено золота, мг	Относительная ошибка, %	Взято золота, мг	Получено золота, мг	Относительная ошибка, %
50	48,9	—2,2	125	126,2	+0,16
50	49,8	—0,4	125	124,9	—0,08
100	98,6	—1,4	125	125,2	+0,16
100	99,1	—0,9	50	50,0	0,00
50	51,6	+3,2	48,3	47,5	—1,7

Вводят в раствор небольшую порцию (около 0,1 г) кристаллического фтористого натрия и 15 мл 10%-ного раствора йодистого калия, закрывают колбу пробкой и

оставляют на 10 мин. Выделившийся йод титруют 0,1-н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала до исчезновения голубой окраски, не появляющейся в течение 10 мин. 1 мл 0,1-н. раствора тиосульфата соответствует 0,00186 г золота.

Результаты определения золота йодометрическим способом в цианистом электролите с предварительной обработкой последнего бромом приведены в табл. 64.

§ 114. Древесноугольный адсорбционный метод¹

К пробе раствора, взятой в соответствующем объеме, добавляют навеску хорошо выжженного тонкоизмельченного соснового угля (крупность 0,1—0,074 мм), исходя из соотношения, приведенного в табл. 65.

Т а б л и ц а 65

Соотношения между содержанием в растворе, объемом раствора и количеством угля, необходимым для осаждения золота

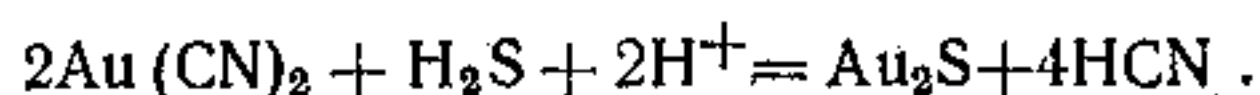
Содержания золота в растворе, г/л	Необходимый объем раствора для пробы, г	Навеска угля, г
0,01—0,05	5—10	0,5
0,05—0,2	2—3	0,5—1
0,2—1,0	0,5—1,0	1—1,5
1,0 и выше	0,2—0,5	1—1

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 PbO, затем ее энергично взбалтывают и фильтруют. Осадок угля с глетом сушат вместе с фильтром, смешивают с флюсами и плавят по шихте на железонатриевый шлак (20 г PbO и 5 г окиси железа). Способ дает удовлетворительные результаты, особенно при анализе бедных по золоту растворов.

§ 115. Сероводородный метод определения золота²

Золото осаждают сероводородом после предварительного подкисления раствора соляной и уксусной кислотами в присутствии уксуснокислого свинца (3—5 мл концентрированной соляной кислоты на 1 л раствора, 5—10 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл 20%-ного раствора уксуснокислого

свинца). Через раствор затем пропускают сероводород в течение 15—20 мин, при частом взбалтывании. Реакция протекает при этом следующим образом:



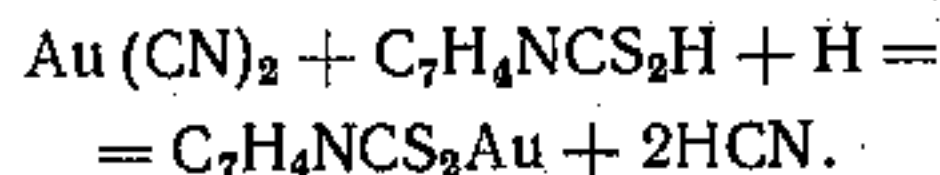
Остаток Au_2S отфильтровывают, сушат, шерберуют и купелируют. Способ дает хорошие результаты для растворов с любыми концентрациями золота, но при условии, если содержание золота в пробе не превышает 1 мг.

§ 116. Осаждение золота меркаптобензотиазолом [90]

Для осаждения золота из растворов применяют натриевую соль меркаптобензотиазола, получаемую растворением последнего в эквивалентном количестве едкого натра:



Меркаптобензотиазолят ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NCS}_2\text{Na}$) в кислой среде переходят в меркаптобензотиазол, выпадающий в виде белого тонкого осадка, хорошо выполняющего роль своеобразной постели при фильтрации. Осаждение золота представлено следующим уравнением:



Т а б л и ц а 66

Сравнительные результаты определения содержания золота из растворов различными методами

Характеристика раствора	Взято золота, мг	Найдено золота при анализе, мг		
		с сернистым натрием	с меркаптобензотиазолом	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

К пробе раствора добавляют 1 г сернистого натрия или натриевой соли меркаптобензотиазола, потребное количество AgNO_3 для последующего разделения золота и серебра

¹ Метод предложен В. Г. Агеенковым [89].

² Метод предложен И. А. Каковским, А. А. Головинным и К. А. Карасевым [90].

в корольке и некоторый избыток H_2SO_4 . Пробу нагревают на песчаной бане до кипения, затем охлаждают и к холодному раствору при перемешивании добавляют 0,2—0,3 г натриевой соли меркаптобензотиазола в виде водного раствора. Осадок отфильтровывают, но не промывают, сушат на глазурованном шербере, шерберуют с 30 г пробирного свинца. Сплав купелируют и золото определяют по обычной схеме.

Результаты сравнительных определений золота указанными методами иллюстрируются табл. 66.

§ 117. Меркур-аммониевый метод [91]

Для анализа 2 л испытуемого цианистого раствора подкисляют 10 мл HCl плотностью 1,19 г/см³. Подкисленный раствор нагревают в фарфоровом стакане до кипения и выдерживают при слабом кипячении в течение 5—10 мин. Затем раствор охлаждают и переводят в бутылку, где его нейтрализуют раствором аммиака. К нейтрализованному раствору приливают 10—12 мл 25%-ного раствора аммиака и 12—20 мл 20%-ного раствора азотнокислой закиси ртути. Раствор в бутылке тщательно перемешивают и затем оставляют в спокойном состоянии на 10—16 ч до полного просветления (на отстаивание обычно уходит 4—6 ч). Прозрачный раствор снимают сифоном, остаток взмучивают и фильтруют через плотный фильтр. Осадок трижды промывают водой, сушат при температуре 100—150°С, переносят в фарфоровый тигель, сжигают и прокаливают при 800°С. Для полного сжигания золы фильтра осадок обрабатывают два-три раза азотной кислотой. Прокаленный осадок растворяют в тигле в нескольких каплях царской водки и раствор выпаривают на водяной бане почти досуха. В дальнейшем трехкратно выпаривают с соляной кислотой, оставляя в каждом случае 1—2 капли последней. Оставшийся в тигле солянокислый раствор обрабатывают хлорной водой, переносят в стакан и после выпаривания (для удаления хлора) охлаждают и титруют раствором гидрохинона в присутствии орто-толидина в качестве индикатора и фторида калия, необходимого для связывания в комплекс ионов Fe^{3+} и поддержания необходимой концентрации водородных ионов ($\text{pH}=3,0$). Способ пригоден для растворов с содержанием золота от 0,04 г/м³ и более.

§ 118. Ртутно-хлоридный метод [91]

В. Г. Агеенков рекомендует этот способ для определения золота в рудничных водах и обеззолоченных растворах для тех случаев, когда объем пробы настолько велик, что нагревать раствор неудобно.

Для связывания избыточного цианида в растворе применяли 20%-ный раствор свежеприготовленного сульфата закиси железа (20 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 100 мл раствора и 0,1-н. H_2SO_4).

Для восстановления золота используют порошок металлического магния крупностью 0,3—0,5 мм. Золото осаждают в фарфоровых или стеклянных сосудах соответствующей емкости с перемешиванием механической мешалкой (300—350 об/мин). К отмеренному количеству анализируемого раствора добавляют 40—100 мл раствора сульфата закиси железа (в среднем 8-кратное по массе KCN количество $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и 50 мл насыщенного раствора хлорной ртути. Затем в раствор вводят 5 г металлического магния, предварительно смоченного водой и 70 мл HCl плотностью 1,19. Длительность перемешивания с магнием до прибавления первых порций кислоты определяется началом окисления железа (появление гидрата окиси железа). Обычно это наблюдается через 20—45 мин в зависимости от крупности порошка магния.

Соляную кислоту (1:1) вводят порциями по 10—20 мл в расчете на концентрированную через интервалы 5—10 мин. Лучшие результаты получают в том случае, когда первые 2—3 порции HCl объемом не более 10 мл добавляют через интервалы в 8—10 мин. Общая длительность перемешивания обычно составляет 45—50 мин. После растворения магния раствор осветляют отстаиванием (4—6 ч). Прозрачный раствор удаляют из сосуда с помощью сифона, остаток фильтруют через фильтр с красной лентой и промывают 3—4 раза водой. Высушенный при температуре 100—105°С осадок подвергают тигельной плавке с последующим купелированием сплава. Получаемые корольки золота растворяют в царской водке, золото переводят в хлорное и раствор титруют гидрохиноном до обесцвечивания (индикатор 0,1%-ный раствор уксуснокислого бензидина).

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 раствору хлорного золота. Хранить раствор гидрохинона следует в темной склянке. Титр раствора гидрохинона нужно устанавливать с тем же индикатором, с которым проводят и титрование пробы.

Ионы Mg , Ca , Zn , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , C^{2+} и Hg в количествах, превышающих содержание Au в 10 раз, не мешают титрованию.

Титрование гидрохиноном рекомендуется проводить медленно, так чтобы окраска индикатора не обесцвечивалась. После обесцвечивания окраски индикатора выжидают еще 5 мин и, если окраска снова не появилась, титрование считают законченным. Если окраска появляется снова, то продолжают титрование до тех пор, пока окраска не будет появляться через 5 мин.

Массу золота определяют по формуле

$$P_{Au} = \frac{V_2 T \cdot 1000 \cdot 1000}{V_{пр}}$$

где P_{Au} — масса золота, г/м³;

V_2 — объем израсходованного гидрохинона;

T — титр гидрохинона по золоту;

$V_{пр}$ — объем испытуемого раствора (пробы).

При освоении метода рекомендуется ориентировочно проверить рН оттитрованного раствора. Он должен давать фиолетовую окраску с 2 каплями метилвиолета и слабо-розовую — с 2 каплями метилоранжа.

Для поддержания рН в пределах 2,5—3,0 применяют 20%-ный раствор кислого фторида калия в количестве 5 капель (около 0,25 мл).

Получаемые по этому методу осадки очень объемисты, сравнительно медленно оседают и плохо фильтруются. С целью получения менее объемистых осадков указанную методику можно несколько изменить, а именно, для связывания цианида вначале применяют растворы сернистого цинка (25 мл 20%-ного раствора), а затем 20%-ный водный раствор сульфата закиси железа (50—100 мл).

Получаемые при этом осадки быстро коагулируют, лучше фильтруются и занимают в 2 раза меньший объем.

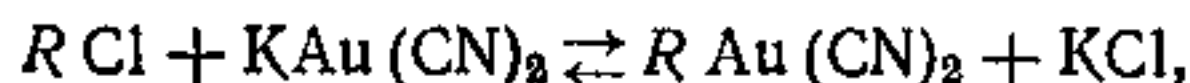
При исходном содержании золота в цианистых растворах в пределах 0,02 мг/л проба для анализа должна быть не менее 10 л. Объемное определение золота при этом методе без выделения королька пробирным способом невозможно.

§ 119. Определение золота с помощью амальгамы натрия [89]

Пробу раствора взбалтывают с порошком амальгамы натрия (5%) на механическом агитаторе с добавлением в раствор соли марганца (сульфита или перманганата) или борботируют сжатым воздухом. Перемешивание продолжают до прекращения выделения пузырьков водорода, на что обычно требуется 3—4 ч. После отстаивания раствор удаляют декантацией, а осадок растворяют в 15—30 мл HNO_3 (плотностью 1,4 г/см³) при слабом нагревании. Отфильтрованный и высушенный осадок шерберуют и купелируют.

§ 120. Метод определения золота с применением анионообменных смол [96] *

Метод, разработанный Н. Н. Поповой и И. Д. Фридман (1955 г.), основан на извлечении цианистого золотого комплекса из раствора в процессе его перемешивания с анионитом, при котором имеет место следующая обменная реакция:



где R — органический радикал смолы.

Для производства анализа рекомендуется брать фракцию анионита крупностью +0,74 мм марок АН-2Ф, ЭД-10 или АМ в количестве 10—15 г на одну пробу. Навеску анионита перед употреблением в течение 1 ч выдерживают в воде, что обеспечивает повышение активности анионита.

Отобранную пробу раствора в количестве 2—4 л помещают в чанок с импеллерной мешалкой, туда же вводят подготовленную вышеуказанным способом навеску анионита.

Анализ проводят в среде, слабо подкисленной HCl (рН=3÷6). Раствор с анионитом перемешивают в течение 1,5 ч, после чего раствор отделяют от смолы пропусканием всей пробы через сито с отверстием 0,15—0,2 мм. Анионит, отделенный от раствора, помещают в чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 60—80°С или на водяной бане при слабом нагревании, чтобы не вызвать разложения анионита.

Высушенный анионит тщательно перемешивают с коллектором, состоящим из глета и восстановителя, и плавят с промывкой шлака при шихте следующего состава: 50 г соды, 35 г глета, 10 г буры, 5 г стекла, 1 г угля. Промывочную смесь берут в следующем составе: 25 г глета, 10 г буры, 1 г угля.

Необходимое количество серебра для последующего разваривания золотосеребряного 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 сгорание смолы. При недостаточно высокой температуре горна (ниже 900—950°С) происходит медленное тление смолы, сопровождаемое большими механическими потерями. Полученный в результате плавки сплав купелируют обычным методом, а золото определяют весовым, объемным или полярографическим методами. Результат анализа, выраженный в граммах на кубический метр, дает содержание золота в анализируемом растворе. Точность приводимого метода в сравнении с обычным методом осаждения золота цинковой пылью иллюстрируется данными табл. 67.

* Фридман И. Д. Автореферат диссертации, М., 1961.

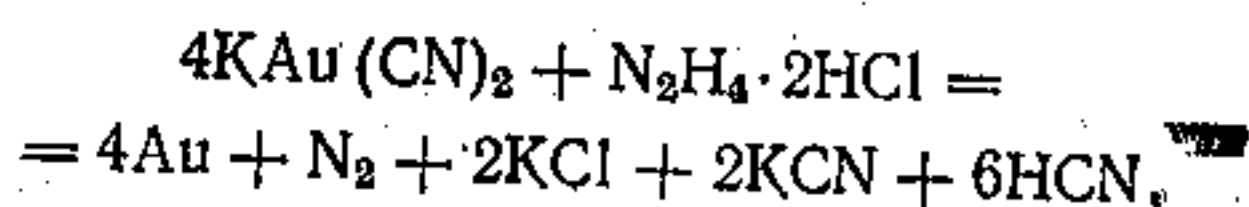
Таблица 67

Сравнительные данные по определению содержания золота в растворах, мг/л

Наименование раствора	Номер пробы	Методы анализа	
		с цинковой пылью	ионообменный
Обеззолоченный раствор	1	Нет	0,010—0,015
	2	Следы	0,013—0,013
	3	»	0,013—0,013
Раствор из дренажной канавы	1	»	0,040—0,046
	2	»	0,068—0,070

§ 121. Метод анализа цианистых растворов на золото с помощью солянокислого гидразина [92]

Точно отмеренное количество золотосодержащего цианистого раствора (200—500 мл в зависимости от содержания золота в растворе) помещают в коническую колбу емкостью 500—1000 мл и нагревают до кипения. В кипящий раствор приливают 20 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина ($N_2H_4 \cdot 2HCl$) и кипятят в течение 30—40 мин до полного восстановления золота. При этом протекает следующая реакция



Золото выделяется в виде осадка коричневого цвета, который при дальнейшем кипячении коагулирует и приобретает темно-коричневый цвет, осадок фильтруют, промывают горячей водой и помещают в фарфоровый тигель, сушат и прокаливают при температуре 800°С. Прокаленный осадок после охлаждения растворяют в 5 мл царской водки в том же тигле и упаривают до сиропообразного состояния.

Для разрушения нитрозосоединений и перевода золота в хлорное трехкратно выпаривают раствор с соляной кислотой (1:3) в количестве 1—2 мл для каждой операции.

Выпаривание с соляной кислотой производят на кипящей водяной бане или на песчаной с медленным подогревом во избежание восстановления золота. После трехкратного выпаривания к содержимому прибавляют 3 мл HCl (1:50) и одну каплю солянокислой бромной воды с целью окисления возможно присутствующего одновалентного золота.

После трех-четырёхминутного стояния под часовым стеклом тигель ставят на кипящую водяную баню, содержимое упаривают 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 прибавляют примерно 0,1 г буфера — бифторида калия в сухом виде или 1 мл насыщенного раствора, после чего прибавляют 2—3 капли раствора орто-дианизида ($C_{12}H_8(OCH_3)_2 \cdot (NH_2)_2$) и через 5 мин титруют раствором гидрохинона до бесцветного или слабо-голубого цвета, вызванного образованием дисперсного золота. При титровании протекает реакция

2AuCl₃ + 3C₆H₆O₂ → 3C₆H₄O₂ + 2Au + 6HCl.



Если обесцвеченный раствор спустя 5 мин вновь окрашивается, его дотитровывают. Титрование производят с помощью микробюретки. Всю работу проводят на дистиллированной воде.

Реактивы

1. Солянокислую бромную воду готовят следующим образом: берут один объем чистого брома и встряхивают в течение 2—3 мин с 10 объемами воды. Полученную концентрированную бромную воду разбавляют 50 объемами (1:600) (разбавление производят в день употребления).

2. Для приготовления орто-дианизида* растворяют 10 мг вещества в 10 мл HCl (1:300).



Раствор орто-дианизида сохраняет устойчивость в течение 2—3 недель.

3. Раствор гидрохинона готовят, растворяя 0,4180 г х.ч. гидрохинона в 50 мл дистиллированной воды, подкисленной 10 мл конц. х.ч. HCl . 1 мл этого раствора соответствует 1 мг золота. Раствор устойчив в течение 1—2 месяцев. Из него разбавлением HCl (1:300) готовят растворы с более слабыми концентрациями гидрохинона. При разбавлении в 10 раз 1 мл раствора гидрохинона будет восстанавливать 0,1 мг золота, при разбавлении в 100 раз 1 мл восстановит 0,01 мг золота. Раствор гидрохинона необходимо готовить в день его употребления.

Титр раствора гидрохинона устанавливают по раствору золота известного содержания (по типовому раствору). Для этого 10 мл типового раствора золота разбавляют 2 мл соляной кислоты (1:50), прибавляют бифторид калия (в качестве буфера), а затем 2—3 капли раствора ортодианизида и титруют раствором гидрохинона. Типовой раствор гидрохинона готовят по схеме, приведенной ранее.

* Структурная формула орто-дианизида

§ 122. Осаждение золота из цианистых растворов хлористой медью [97]

К 600 мл цианистого раствора добавляют 10 мл хлорида меди (Cu_2Cl_2), несколько капель 5%-ного раствора сернистого натрия и хорошо взбалтывают содержимое. Осадок фильтруют через 15-см гофрированный фильтр, наполненный кашицей из фильтровальной бумаги. Высушенный осадок плавят с шихтой, состоящей из 8 кг кварца, 5 г плавенной буры, 35 г соды, 40 г глета и 1 г муки. Хлорид меди готовят следующим образом. В большую стеклянную колбу с боковым отводом помещают вытравленную медную проволоку, наполняют концентрированной HCl (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) и добавляют медный купорос из расчета 1 : 3 по отношению к массе HCl . Колбу закрывают, а выделяющиеся газы направляют в адсорбер через холодильник или в вытяжную систему. Колбу кипятят в течение нескольких часов до получения чистого раствора и охлаждают в закрытом виде.

Хлористый раствор обычно сохраняют под слоем водорода, получаемого в аппарате Киппа (цинк + серная кислота) и поступающего в колбу через боковой отвод. Подготовленный раствор отбирают сифоном.

§ 123. Полярографическое и амперометрическое определение золота

Полярографический метод анализа, предложенный в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским, основан на использовании в аналитических целях явления возникновения диффузионного тока в ячейке с ртутно-капельным электродом.

Теория метода полярографического анализа и устройства полярографов различных систем изображены в специальных монографиях и разделах соответствующих руководств [98].

В ЦНИГРИ Н. А. Езерской была разработана методика полярографического определения золота в пробирных корольках для случая, когда взвешивание их на пробирных весах не обеспечивало получения достаточной точности¹.

Там же был проверен амперометрический метод титрования для определения золота в рабочих цианистых растворах. Проведенными испытаниями установлено, что полярографический метод анализа позволяет осуществлять определение золота при содержании его в анализируемой пробе в пределах 0,05—1,0 мг/л. Золото при этом высаживают гидразином. Если присутствует медь в растворе, ее необходимо предвари-

тельно удалить растворением осадка азотной кислотой.

§ 124. Сравнительные выводы о различных способах определения золота и серебра из растворов

Стандартные способы определения золота в растворах с помощью цинковой пыли с предварительным фиксированием золота медными солями, по данным В. Я. Мостача и С. М. Анисимова, равнозначны по точности и скорости выполнения. Оба способа успешно применяются для растворов, содержащих золота не менее 0,2—0,5 мг/л, когда в пробу можно отобрать не более 500 мл раствора; при большем объеме пробы точность определения золота становится ненадежной. В. Г. Агеев и Я. Я. Лихин (Северо-Кавказский горнометаллургический институт) провели ряд исследований по выявлению точности различных способов определения золота из цианистых растворов. Для проведения указанных исследований авторы пользовались искусственно подготовленными пробами цианистых растворов с содержанием в них: золота 10 мг/л, цианистого натрия 0,02% и щелочи (Ca) 0,003%. Содержание золота в приготовленном растворе проверялось выпариванием 100 мл раствора в свинцовых чашках с последующим купелированием. Золото из растворов осаждалось цинковой пылью.

Для случая осаждения золота алюминием пробу раствора подкисляли 5 мл соляной кислоты (плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$) и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Затем добавляли 20 мл 20%-ного раствора уксусного свинца. Пробу нагревали до кипения, после чего в нее погружали пластинку алюминия ($20 \times 60 \text{ мм}$) и кипятили еще в течение 30 мин. Затем в пробу добавляли еще 25 мл соляной кислоты (1,19) и нагревали в течение 15 мин. Остаток алюминиевой пластинки извлекали с помощью стеклянной палочки, тщательно промывали водой и помещенную свинцовую губку фильтровали, промывали и купелировали.

Работой установлено, что при осаждении золота цинковой пылью отклонения в содержании золота в большинстве случаев превышали 5% при содержании его в растворе не менее 0,5 г/т, при меньшем содержании золота, особенно когда приходится брать на анализ свыше 2000 мл раствора, отклонения повышаются и точность определения золота становится недостаточной.

Точность определения золота из растворов при осаждении его алюминием несколько уступает точности осаждения цинковой пылью. По заключению автора оба способа мало пригодны для анализа бедных по золоту растворов.

Гидрохиноновый метод определения золота в цианистых растворах, по дан-

¹ Н. А. Езерская. Изыскание быстрых методов определения золота и серебра в цианистых растворах. Отчет Нигризолота, 1952.

инж. Н. Н. Поповой и Л. К. Полторыхиной [93], рекомендуется применять во всех случаях, когда для анализа можно взять 0,01—0,3 мг золота, причем он не требует обычного пробирного окончания.

Проверка вышеуказанного метода на «синтетических» растворах с содержанием золота 0,2—20 г/м³ и искусственно введенных ионов серебра, меди, железа, алюминия, цинка, кобальта, магния в концентрациях 15—100 вес. ч. на 1 вес. ч. золота показала, что указанные выше элементы в пределах проверенных концентраций не мешают определению золота. Ошибка в определении золота при тщательном выполнении методики не превышает 5% (отн.).

По литературным данным, этот метод пригоден также и для титрования растворов хлорного золота, содержащих в пробе до 2,0 мг золота.

Объемный йодометрический метод с разрушением цианида выпариванием с серной кислотой дает результаты, аналогичные гидрохиноновому методу, и может быть рекомендован для анализа растворов с содержанием золота не менее 0,2 г/л. Пробирного окончания он также не требует и отличается простотой и доступностью для заводских лабораторий.

Древесноугольный адсорбционный метод определения золота с применением глета при осаждении и с последующей тигельной плавкой осадка обеспечивает получение вполне надежных результатов для цианистых растворов с любой концентрацией золота и может быть рекомендован для анализа рабочих и оборотных цианистых растворов.

Сероводородный метод обеспечивает хорошие результаты во всех случаях, когда в пробе содержится не более 1 мг золота, и гарантирует повышенную точность при малом его содержании в растворах.

Натриево-амальгамный метод определения золота с применением солей марганца дает надежные результаты только при анализе растворов с содержанием золота не менее 0,5 г/л.

Ртутно-аммониевый способ при условии порционной добавки нитрата ртути дает вполне удовлетворительные результаты при анализе растворов с любым содержанием золота, но при содержании ниже 0,1 г/л неудобен вследствие необходимости нагревания проб, по объему превышающих 1 л.

Ртутно-хлоридный способ обеспечивает вполне удовлетворительные результаты определения золота в оборотных цианистых растворах.

Метод осаждения золота из растворов с помощью ионообменных смол прост и выполняется достаточно быстро. Он позволя-

ет надежно анализировать пробы с низким содержанием золота и может быть использован для контроля содержания золота в сбросовых цианистых растворах или в растворах хвостовых запруд золотоизвлекательных заводов. Полнота извлечения ионов золота из растворов контролируется в этом методе по цветной реакции проб фильтрата, прошедшего ионообменную колонку с 10%-ным раствором бензида в уксусной кислоте (при следах золота — синяя окраска). Точность метода, по данным А. В. Даванкова и В. М. Лауфера [99], находится в пределах $\pm 0,5$ — $1,5\%$ (отн.).

Метод определения золота с применением солянокислого гидразина имеет ряд преимуществ:

1) исключается свинец и его соли при анализе мокрых проб, отпадает пробирное окончание операции, на каждом определении золота экономится 25 г пробирного свинца и 4 г уксуснокислого свинца;

2) обеспечиваются точные результаты, метод не связан со сложными операциями и легко осваивается.

3) его можно с успехом использовать на предприятиях, где нет пробирных лабораторий.

При сравнении точности определения золота этим методом с определением золота с помощью цинковой пыли получена хорошая сходимость результатов.

Осаждение золота из цианистых растворов с помощью хлористой меди при наличии в них роданидов, дает пониженные результаты, но если свинцовые губки, выделяемые при осаждении золота цинковой пылью, получаются неудовлетворительными, то этот метод может оказаться предпочтительным.

Полярграфический метод дает возможность работать с малыми концентрациями золота (2—10 мг) и позволяет иметь документальность определения. Для растворов с содержанием золота 2—10 мг относительная ошибка определения составляет $\pm 3\%$, для более бедных растворов ± 3 — 8% . Метод амперометрического титрования позволяет осуществлять определение как малых, так и больших содержаний золота. Результаты анализа не зависят от условий работы, мало зависят от среды и примесей. Точность определения золота из растворов находится в пределах $\pm 0,5$ — $4,5\%$ (при концентрации золота выше 10^{-5}) и по серебру $\pm 5\%$. При титровании меркантобензотиазолом метод позволяет определять золото в пределах 0,01—0,05 мг, а при титровании сульфитом натрия до 0,06 мг. Метод не требует сложного оборудования и большого расхода пробирных реактивов и может быть рекомендован для определения золота в растворах, содержащих его не менее 0,1 мг/л*.

АНАЛИЗ ХВОСТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

§ 125. Особенности опробования хвостов цианирования

При контроле процесса цианирования руд и концентратов на золотоизвлекательных заводах в продуктах переработки определяют в граммах на тонну твердого не только общее количество золота, содержащегося в исходном сырье (сумму нерастворенного и растворенного золота), но и золота, остающегося в хвостах, и в том числе неотмытого (растворенного) золота по величине которого определяют степень отмытки золота и регулируют работу фильтров. Хвосты цианирования обычно содержат некоторое количество нерастворившихся частиц металлического золота, золота тонкоассоциированного с рудными минералами, нераскрытые частицы золота, содержащиеся внутри породообразующих компонентов и, наконец, растворенное золото в форме цианистого комплекса, недостаточно полно отмытого от массы руды.

Обычная заводская промывка хвостов, осуществляемая при фильтрации пульпы, или промывка песков водой при перколяционном процессе не обеспечивают полного отделения цианистого комплекса золота, в результате чего количество растворенного золота, остающегося в хвостах, весьма часто составляет от сотых долей грамма до 0,2—0,3 г на тонну твердого.

Отделение растворенного золота дополнительной промывкой пробы хвостов в лаборатории с целью последующего пробирного анализа раствора значительно снижает содержание золота в снимаемых таким образом декантатах и крайне затрудняет определение количества растворенного золота в хвостах.

При анализе хвостов цианистого процесса было установлено, что некоторая часть растворенного золота, находясь в тонкодисперсном состоянии, ускользает от определения при обычных условиях выполнения пробирного анализа.

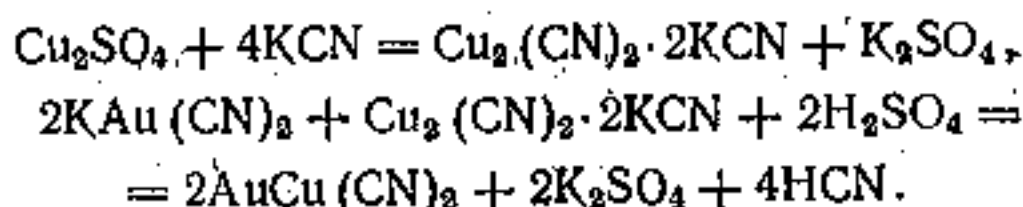
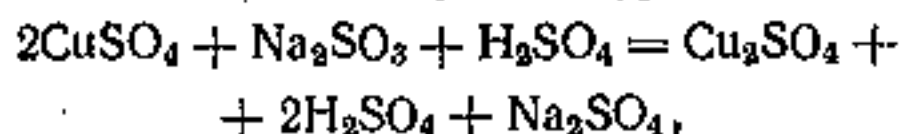
Для обеспечения более полного извлечения золота из хвостов были предложены различные методы подготовки и плавки проб хвостов, многие из которых сохранили свое значение и до настоящего времени [8, 28, 100, 102].

§ 126. Предварительное фиксирование растворенного золота

Один из старых способов определения растворенного золота в пробе хвостов ци-

нирования предусматривал предварительное фиксирование золота и укрупнение его частиц за счет дополнительно вводимого в шихту коллектора в виде медного купороса. В присутствии свободного цианида в растворе последний образует с медной солью комплекс $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$, равномерно распределяющийся по всей массе хвостов. Способ фиксирования растворенного золота с применением медных солей получил широкое распространение в первые годы развития цианистого процесса. При отсутствии других достаточно надежных способов определения благородных металлов из цианистых пульп он применялся и в отечественной практике. В дальнейшем большинство предприятий отказались от него в виду большой его трудоемкости и токсичности.

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 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$. 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 $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ выделяет металлическую медь. Выделившаяся медь играет роль коллектора золота. Образующиеся частицы сплава меди с золотом, соединяясь, приобретают значительные размеры, благодаря чему полностью извлекаются тем количеством металлического свинца, который получается при обыкновенной тигельной плавке.

Для анализа пробу хвостов помещают в фарфоровую чашку, к ней прибавляют около 1 г раствора KCN , 20—30 мл 5%-ного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10—15 мл 15%-ного раствора 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 в одном или двух тиглях с флюсами, взя-

тыми в следующей пропорции: на 1 вес. ч. хвостов 1,25 вес. ч. глета, 1,25 вес. ч. соды, 0,5 вес. ч. буры.

Количество восстановителя берут из расчета получения сплава массой не менее 45 г. Полученный сплав шерберуют и купелируют.

§ 127. Опробование с промывкой шлаков

Плавку хвостов ведут в условиях, идентичных с обыкновенным способом анализа 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 глета с восстановителем. Свинца для промывки следует брать не менее 100% от массы сплава, получающегося при обыкновенном 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 трескаются, что влечет за собой потерю пробы.

Стремление избежать применения медных солей при фиксировании золота, усложняющих доводку сплава, привело некоторых исследователей к использованию в качестве фиксирующих растворов при анализе хвостов цианистых заводов уксуснокислого свинца в смеси с 5%-ным раствором сахара. В этом случае в отвешенной воздушно-сухой пробе хвостов добавляют в фарфоровой чашке 25 мл 20%-ного раствора уксуснокислого свинца в смеси с 5%-ным раствором сахара (до увлажнения пробы). Содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой, подсушивают и плавят шихтой обычного состава.

По наблюдениям пробирной лаборатории ЦНИГРИ результаты определения золота этим способом оказываются более точными, чем методом обычной тигельной плавки.

§ 128. Определение золота в хвостах цианирования с применением сернистого натрия и ионообменных смол

Для определения потерь золота как растворенного (в виде цианистого комплекса), так и нерастворенного необходимо отобрать пробу цианистых хвостов массой не менее 5 кг, высушить ее и дважды последовательно сократить. Из полученной пробы отобрать 3—5 навесок по 100 г для определения суммарных потерь золота и 3 навески

по 500 г для определения растворенного, но неотмытого золота.

Метод осаждения золота сернистым натрием в виде Au_2S_3 , предложенный И. А. Каковским для определения суммарных потерь золота [90], основан на способности сернистого натрия в кислой среде хорошо осаждать золото в мономолекулярной форме, что обеспечивает при дальнейшей восстановительной плавке пробы наилучший контакт золотых частиц с выделяющимися частицами свинца, находящегося в шихте. Методика определения золота сводится к следующему. Отобранные для анализа навески по 100 г помещают в фарфоровые чашки, куда добавляют воду в количестве, равном массе навески, 1 г раствора сернистого натрия, соляную кислоту из расчета поддержания в растворе 1—3% свободной HCl и раствор $AgNO_3$ в количестве, необходимом для последующего разделения золота и серебра (не менее 10 мг при расчете на серебро). Пробы нагревают до температуры, близкой к кипению, а затем осторожно во избежание разбрызгивания и спекания выпаривают досуха при температуре не выше $110^\circ C$.

Сухие пробы шихтуют в соответствии с характером анализируемого материала и плавят на свинец обычным методом. При шихтовке рекомендуется тщательно перемешать навеску с глетом, который берут в количестве не менее 100% от массы навески, после чего в смесь добавляют остальные компоненты шихты.

Полученный результат по золоту при пересчете его в граммы на тонну дает суммарное содержание последнего как в твердой фазе (нерастворенное), так и в жидкой фазе (неотмытый золотой комплекс).

Точность указанного метода проверяли на синтетических кеках методом меченых атомов, причем было установлено, что наибольшая точность при их анализе достигалась в случае применения плавки с сернистым натрием и последующей промывки шлака свинцом.

По данным Н. Н. Поповой и И. Ф. Фридман, эффективность промывки шлаков повышается по мере увеличения содержания золота в кеках [102]. Так, при содержании золота в пробе 0,73 г/т количество извлеченного золота за счет промывки составляло 5,4%, при содержании 0,795 г/т 12,6% и при 1,22 г/т 16,4%.

В табл. 68 приведены сравнительные данные по определению содержания золота в кеках различными методами.

Для определения потерь растворенного золота в хвостах цианирования применяют ионообменные смолы, обладающие высокой адсорбционной поверхностью [94].

Продажный аннионит типа АН-2Ф в солевой хлоридной форме или АМ, отличающийся наибольшей механической прочностью, предварительно просеивают в сухом

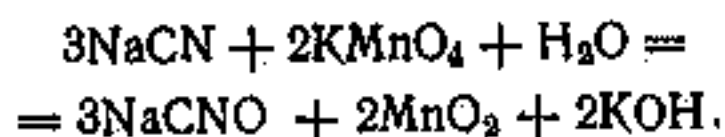
Таблица 68

Сравнительные данные по определению содержания золота в кеках, г/т

Обычной плавкой без промывки шлака	С промывкой шлака	С фиксированием золота медными солями	Плавка с Na_2S
0,5	0,6	0,6	0,65
0,5	0,6	0,6	0,66
0,6	0,6	0,6	0,63
0,6	0,5	0,6	0,67
Среднее 0,55	0,57	0,6	0,65

виде через сито 0,7 мм. Класс +0,7 мм рекомендуется использовать при определении растворенного золота, класс —0,7 мм — для анализа обеззолоченных растворов.

Отобранную пробу предварительно обрабатывают перманганатом для разложения цианида:



В дальнейшем пробу сушат и после перемешивания от нее отбирают две-три параллельные навески по 500 г.

Навеску 500 г загружают в чанок, куда заливают 2 л подогретой до 50—70°С воды (ж:т=4:1). Туда же вводят 25 г подготовленного заранее анионита. Пульпу подкисляют HCl до $\text{pH}=3-6$ и перемешивают с анионитом в течение 3 ч, после чего выгружают из чанка на сито 0,2—0,15 мм. Анионит, оставшийся на сите, переводят в фарфоровые чашки и сушат в сушильном шкафу при температуре 60—80°С либо на водяной бане при слабом нагреве. Так как при плавке анионита выделяется значительное количество продуктов сгорания смолы, плавить пробу с 25 г анионита не рекомендуется. Высушенный анионит делят примерно пополам и плавят с промывкой шлака в двух отдельных навесках по следующей шихте: 50 г соды, 35 г глета, 10 г буры, 10 г стекла, 1 г угля. Необходимое количество серебра присаживают в шихту в виде AgCl или металлического. Перед шихтовкой анионит тщательно перемешивают с коллектором — глетом и восстановителем. Продолжительность плавки пробы 30—40 мин.

Получаемые золотосеребряные корольки объединяют при разваривании в одном тигельке.

Взвешенное золото при пересчете его в граммы на тонну дает содержание растворенного неотмытого золота в кеках. Точ-

ность метода проверяли с помощью меченых атомов, при этом были получены удовлетворительные результаты¹.

Содержание нерастворенного золота в хвостах цианирования можно определить двумя методами:

1) по разности между суммарным количеством золота и количеством растворенного золота, определенного методом обменного разложения с анионитом;

2) прямым анализом хвостов, отмытых перемешиванием пульпы с анионитом с последующей обычной плавкой на свинец. Число навесок рекомендуется брать 3—5 по 100 г каждая с последующим объединением золотосеребряных корольков при купелировании.

§ 129. Плавка хвостов цианирования с применением сернистого натрия и меркаптобензотиазола [90]

Точность анализа цианистых хвостов, как показали лабораторные опыты с синтетическими пробами, проведенные И. А. Каковским с сотрудниками, зависит от количества золота в растворе, массы полученного сплава и ряда других факторов. При увеличении количества золота в растворе, как правило, абсолютные потери металла при плавке растут, но относительные падают. Особенно велики относительные потери при небольшом количестве растворенного золота в хвостах цианирования.

Для определения содержания золота в хвостах цианирования пробы высушивают и сокращают. Отобранные для анализа навески помещают в фарфоровые чашки, куда добавляют воду в количестве, равном массе навески, и 1 г Na_2S в растворе или натриевую соль меркаптобензотиазола ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NCS}_2\text{Na}$).

Затем к навескам добавляют соляную кислоту из расчета поддержания в растворе 1—3% свободной кислоты и раствор AgNO_3 (из расчета 10 мг серебра на пробу). Пробу нагревают до температуры, близкой к кипению, после чего раствор выпаривают, остатки подсушивают и затем плавят по обычной схеме пробирного анализа.

В предлагаемом методе реагент-осадитель служит вместе с тем и восстановителем, обеспечивая при последующей плавке восстановление глета до металлического свинца, выделяющиеся частицы которого тесно контактируют с содержащимся в пробе золотом и серебром. Авторы предложенного способа приводят результаты определения золота по различным существующим методам анализа (табл. 69).

¹ И. Д. Фридман. Полупромышленные испытания методик анализа обеззолоченных растворов с применением анионообменной смолы. Отчет Нигризолото, 1958.

Таблица 69

Сравнительные данные по определению золота в хвостах цианирования различными способами

Взято золота, мг	Найдено золота при анализе, мг				
	плавка без промывки шлака	плавка с промывкой шлака свинцом	плавка с фиксированием золота	плавка с Na_2S	плавка 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 ^{*2}	—	—	0,81 ^{*3}
2,14	2,06	2,10	2,12	2,12	2,14

Примечание. Взвешивание корточек производилось по сумме от 4—6 параллельных проб.

^{*1} Среднее из 4 проб.

^{*2} Результаты отдельных анализов колебались от 0,68 до 0,76 мг.

^{*3} Результаты отдельных анализов колебались от 0,78 до 0,83 мг.

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 [93] изучавшим потери золота в шлаках от плавки синтетических проб цианистых хвостов, содержащих определенное количество искусственно введенного изотопа золота Au^{198} . Методика определения потерь сводилась к следующему. В навеску чистого кварца крупностью 0—1,5 мм добавляли 25 мл подготовленного в определенной концентрации раствора $\text{KAu}(\text{CN})_2$ из радиоактивного изотопа Au^{198} . Пробу высушивали, шихтовали и подвергали пробирной плавке. Навеску синтетической пробы массой 100 г, «зараженную» $\text{KAu}(\text{CN})_2$, помещали в фарфоровую чашку, куда добавляли воду в коли-

честве, равном массе навески, и 1 г сернистого натрия в растворе. Затем к пробе добавляли 4 мл соляной кислоты и раствор AgNO_3 . Пробу нагревали до кипения, а затем выпаривали досуха, после чего ее шихтовали и плавил. Сравнивали потери золота в шлаках: при обычной плавке на свинцовый сплав, с промывкой шлака свинцом и с применением медной пробирной плавки. Последнюю выполняли в двух вариантах: с введением коллектора и восстановителя в сухом состоянии в виде растворов (CuSO_4 или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с сахаром). Потери золота в шлаках определяли измерением активности проб шлака от различных плавок (табл. 70).

Таблица 70

Потери золота в шлаках в зависимости от метода плавки и содержания золота в пробе

Метод плавки	Количество импульсов за 10 мин при содержании в пробе золота, мг			
	0,05	0,1	0,2	0,3
Обычная плавка на свинцовый сплав	50	250	760	980
С промывкой шлака свинцом	30	170	240	400
С Na_2S	—	20	—	—
На медный королеск	—	130	—	—
На медный королеск с введением части коллектора и восстановителя в виде раствора	—	10—30	—	—
На свинцовый сплав	—	190—230	—	—

Примечание. Для измерения активности брали навески 0,5 г.

ПЕЧИ ДЛЯ ТИГЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

§ 130. Печи для пробирных работ
на твердом, жидком
и газообразном топливе¹.

В пробирных лабораториях предприятий цветной металлургии, золотоплатиновой промышленности и геологической службы

В некоторых пробирных лабораториях, где отсутствует газ и ощущается недостаток в электроэнергии, применяются печи, работающие на твердом и жидком топливе. Преимущество этих печей — простота их конструкции и возможность легко получать высокие температуры.

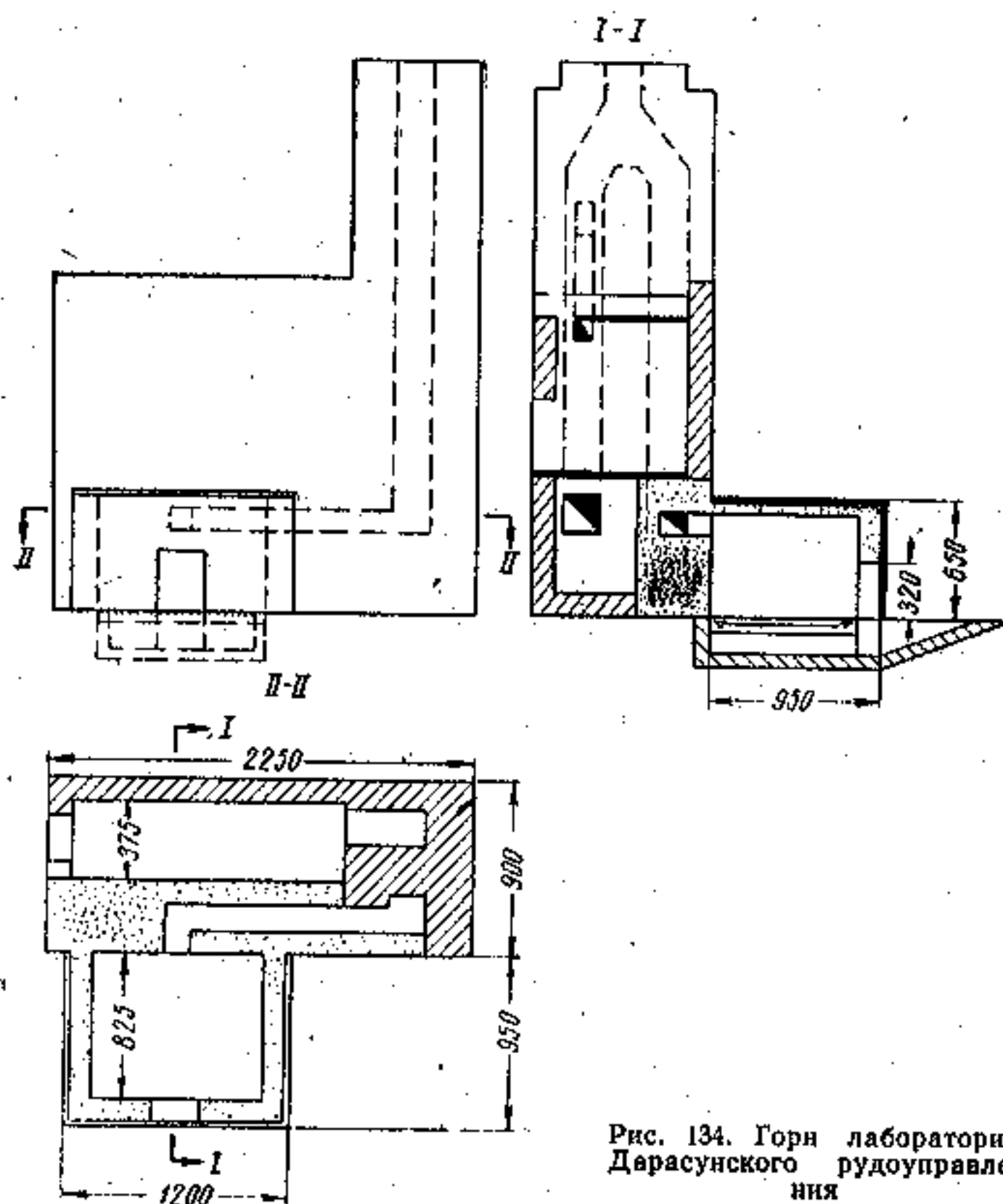


Рис. 134. Горн лаборатории Дарасунского рудоуправления

применяются самые разнообразные печи как по способу их обогрева, так и по конструкции.

В настоящее время еще часто встречаются печи, работающие на твердом топливе (дрова, древесный уголь, кокс), хотя эксплуатация их связана со многими неудобствами.

¹ Попова Н. Н. Обобщение опыта работы пробирных лабораторий в учреждениях и предприятиях Москвы. Отчет Нигризолото, 1957.

При плавке проб в пробирных лабораториях применяют тигельные горны, муфельные и камерные печи. Печи, работающие на твердом топливе, могут работать как на естественной тяге, так и на дутье. Простейшее устройство печи на естественной тяге — плавильный самодувный горн (рис. 134).

На рис. 135 дан горн, работающий на коксе. Прибор пригоден для небольших объемов пробирных работ.

Печи, работающие на твердом топливе, имеют ряд существенных недостатков: не обеспечивается равномерная температура в рабочем пространстве, выделяется большое количество газов и пыли (особенно при работе на древесном угле), что затрудняет поддержание чистоты в лаборатории. Кро-

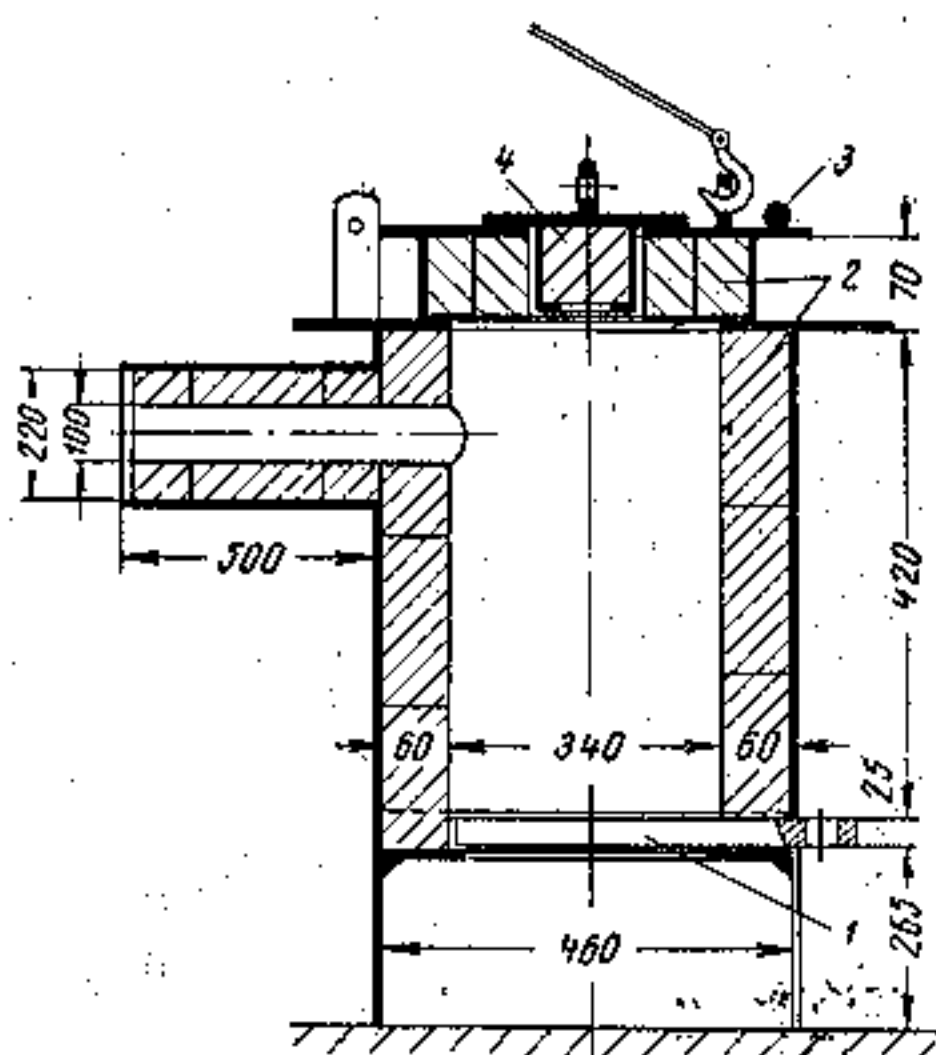


Рис. 135. Горн, работающий на коксе;

1 — колосниковая решетка; 2 — шамотный кирпич; 3 — рукоятка; 4 — крышка смотрового отверстия

ме того, в таких печах затруднено регулирование температуры.

В качестве жидкого топлива чаще всего применяется мазут, соляровое масло, дизельное топливо и др.

Хранение горючего и уход за печами требует внимательного обслуживания и проведения ряда предупредительных мероприятий.

Различают печи, работающие с подачей топлива самотеком и на принципе распыления.

На рис. 136 показан горн, работающий на жидком топливе (лаборатория Кочкарского горнометаллургического комбината). Производительность горна 130—150 плавов за смену. Расход нефти в пределах 25 кг.

На рис. 137 приведен горн, работающий на жидком топливе, совмещенный с муфельной печью.

В печах, работающих на принципе распыления жидкого топлива, основной частью служит форсунка.

При работе с форсунками необходимо следить за тем, чтобы топливо не содержало крупных твердых механических примесей, закупоривающих сопло. С этой целью в форсунках устанавливают фильтрующее приспособление.

Для устранения аварий и помех в работе форсунок их рекомендуется периодически прочищать продувкой воздухом с повышенным давлением.

В лаборатории металлургического комбината «Балейзолото» установлена печь для плавки и купелирования проб, работающая на соляровом масле. Расход солярового масла на одну плавку приблизительно 25 кг. За 6-ч смену — 100—120 кг; давление воздуха $\sim 0,3 \text{ Мн/м}^2$ (3 ат). Производительность за 6 ч 4—5 плавов.

Для анализа проб геологоразведочных партий на одном из приисков установлена печь с распылением топлива (рис. 138). В качестве топлива используется соляровое масло. Расход горючего колеблется в пределах 1,2—1,5 кг на пробу. Одновременно в печи плавится восемь навесок. Для подачи воздуха установлен компрессор ЗИЛ-150. Форсунка изготовлена по образцу, показанному на рис. 139. Разогрев печи длится около 1 ч, плавка одной партии проб 35—40 мин.

За последнее время для нагревания печей широко используется газообразное топливо.

На рис. 140 показан газовый горн, спроектированный институтом «Мосподземпроект» и установленный в ЦНИГРИ. Газовый горн состоит из каркаса, сделанного из угловой стали, размером $50 \times 50 \times 5 \text{ мм}$, выложенного шамотным кирпичом. Горн имеет два канала. Каждый канал рассчитан на 8 тиглей. Практически плавка ведется в 5 тиглях, остальное пространство используется для подогрева тиглей.

Газовый горн характеризуется следующими данными:

Число горелок, шт	2
Число тиглей, шт.	16
Расход газа, $\text{м}^3/\text{ч}$	20
Расход воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$	144
Давление газа перед горелками, н/м^2 (мм вод. ст.)	588—784 (60—80)
Давление воздуха перед горелками н/м^2 (мм вод. ст.)	1274 (130)

Горн рассчитан на одновременную загрузку 20 тиглей. Имеющиеся два муфеля вмещают по 20 капелей каждый.

Смесительная горелка типа ГС-2-10-00 имеет производительность $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Запальник ИП-3-1-00. Для подачи воздуха установлен центробежный вентилятор № 6 высокого давления производительностью $200 \text{ м}^3/\text{ч}$ с числом оборотов вентилятора в минуту 2840.

В последнее время в практику работы пробирных лабораторий внедряется обогрев тигельных печей газом из баллонов (сжиженный газ).

На рис. 141 показан горн, работающий на сжиженном газе. Проект печи выполнен институтом «Тбилгорпроект» для пробирной лаборатории Геологического управления Груз. ССР. Печь рассчитана на работу в течение 5 ч в сутки с общим расходом газа $37,5 \text{ м}^3$.

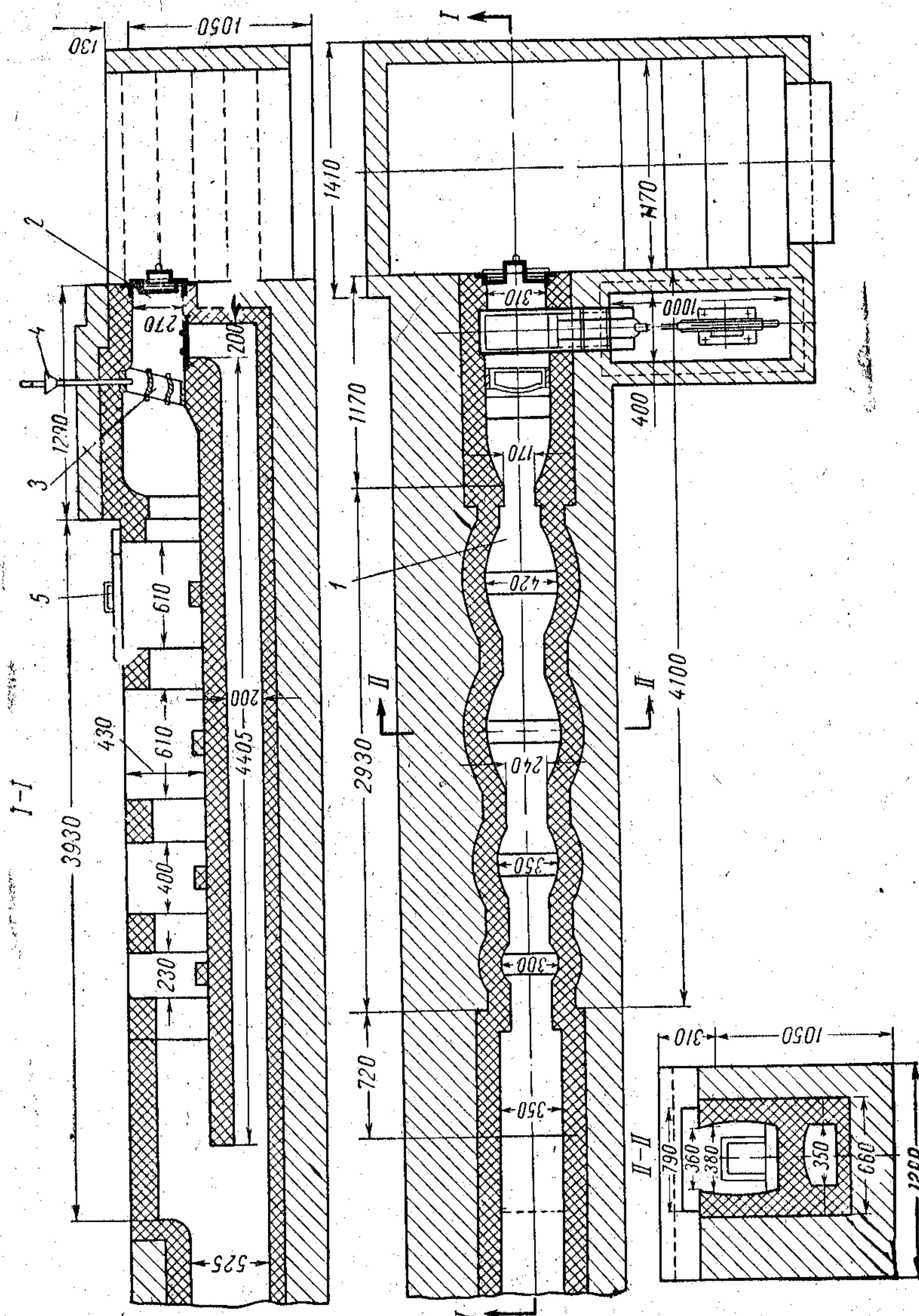


Рис. 136. Горн, работающий на жидком топливе:

1 — рабочее пространство; 2 — дверка печи; 3 — колосник; 4 — воронка; 5 — крышка

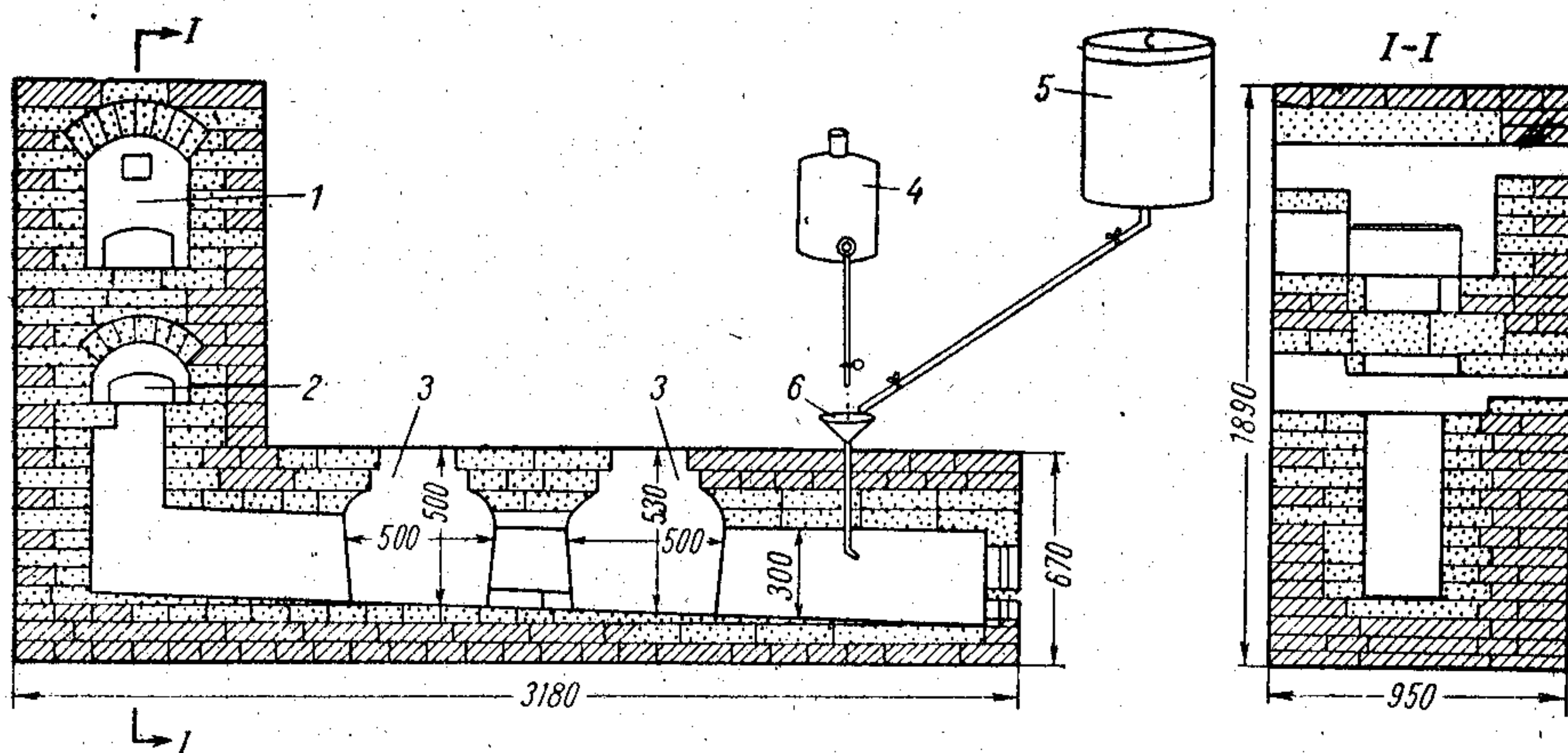


Рис. 137. Горн на жидком топливе совместно с муфельной печью:

1 — муфель на угле или коксе; 2 — муфель нефтяной; 3 — горн нефтяной; 4 — бачок для воды; 5 — бак для нефтепродуктов; 6 — воронка

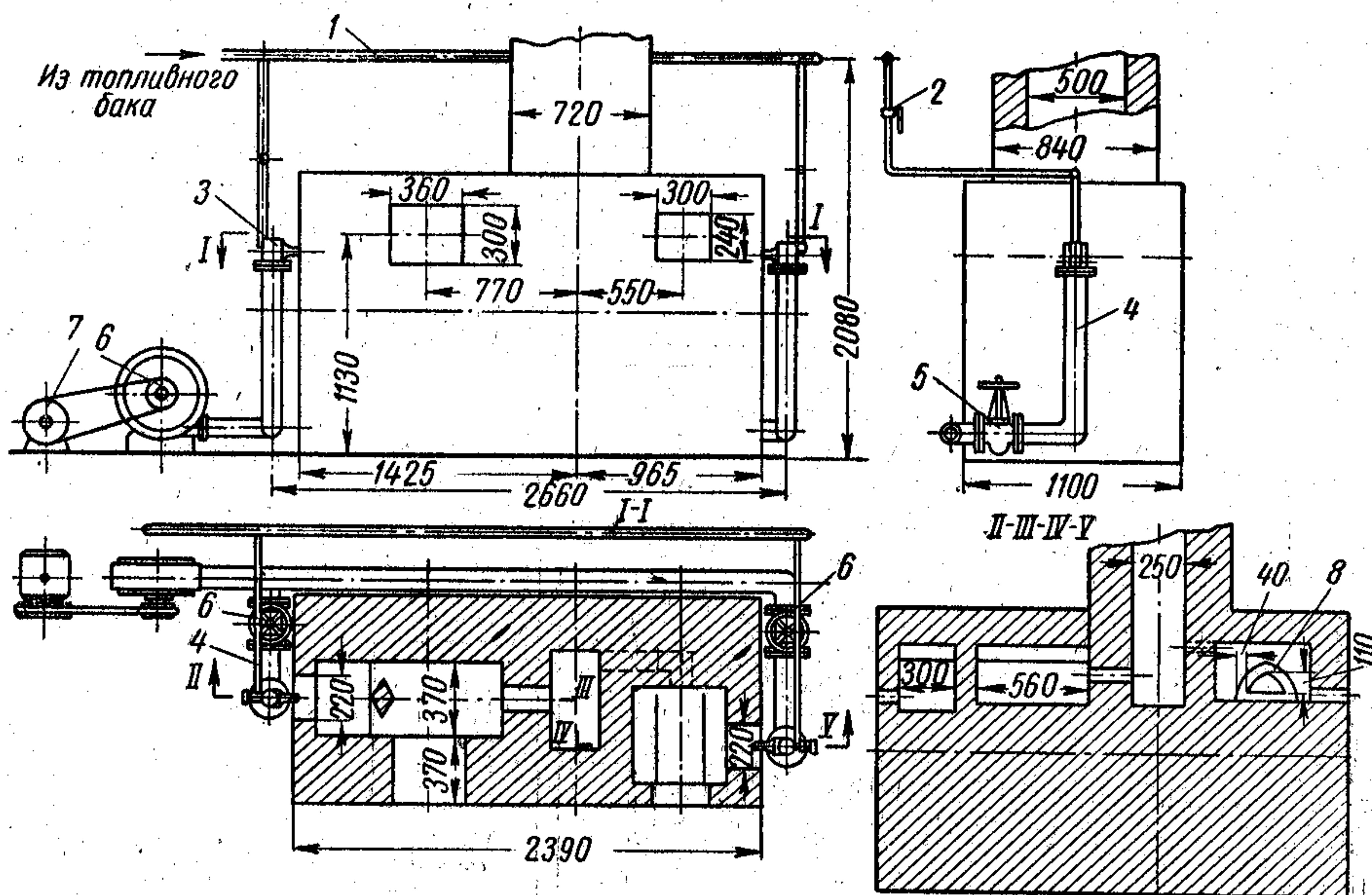


Рис. 138. Печь с распылением жидкого топлива:

1 — трубка для топлива; 2 — кран; 3 — форсунка; 4 — труба для подачи воздуха; 5 — вентиль; 6 — вентилятор; 7 — электродвигатель; 8 — муфельная коробка

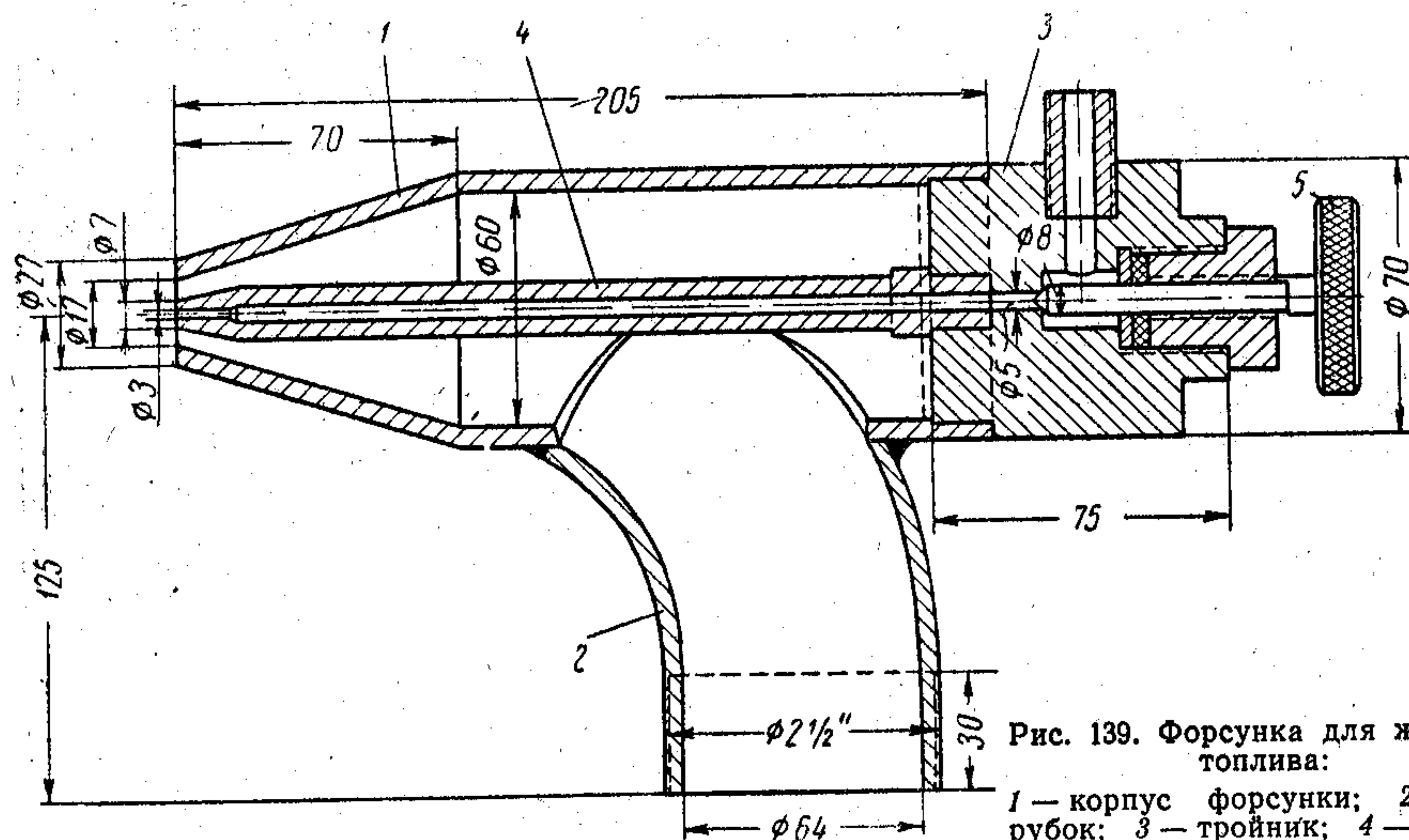


Рис. 139. Форсунка для жидкого топлива:

1 — корпус форсунки; 2 — патрубок; 3 — тройник; 4 — распылитель; 5 — вентили

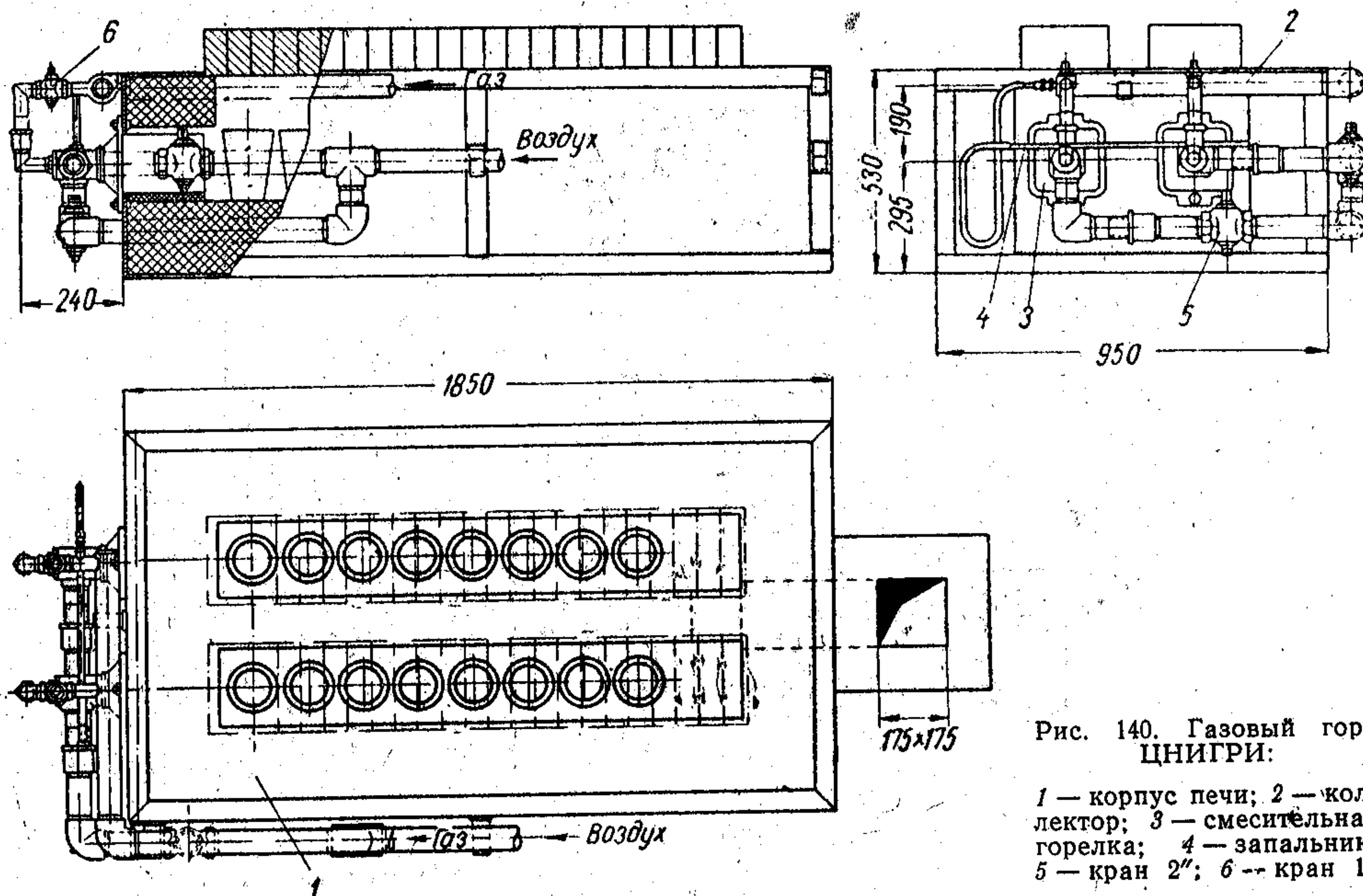


Рис. 140. Газовый горн ЦНИГРИ:

1 — корпус печи; 2 — коллектор; 3 — смесительная горелка; 4 — запальник; 5 — кран 2"; 6 — кран 1"

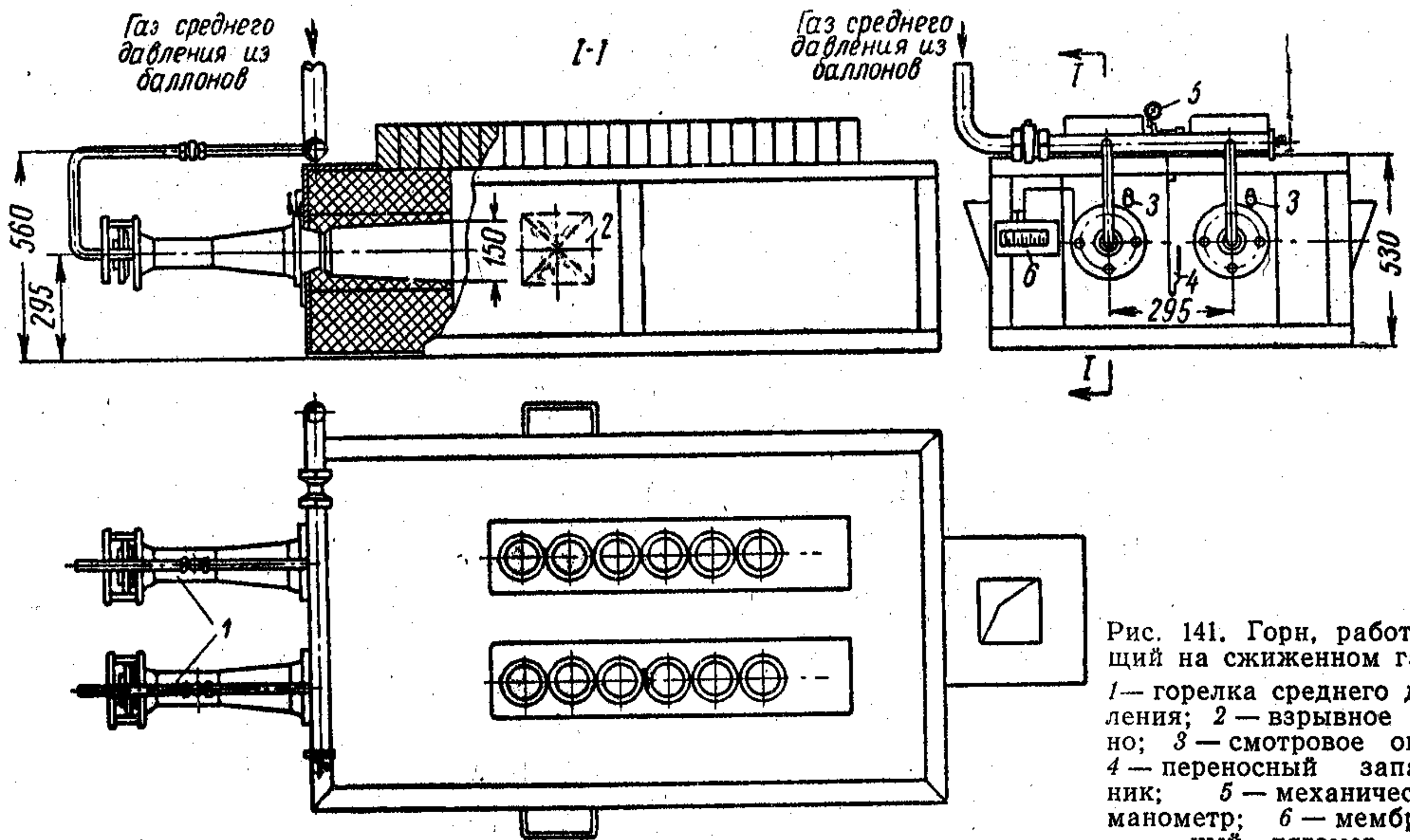


Рис. 141. Горн, работающий на сжиженном газе: 1 — горелка среднего давления; 2 — взрывное окно; 3 — смотровое окно; 4 — переносный запальник; 5 — механический манометр; 6 — мембранный тягомер

Газ, поступает в печь из баллонов емкостью по 16 кг сжиженного газа.

Для хранения баллонов предусмотрено специальное помещение — шкаф (рис. 142) на 10 баллонов, из которых 5 рабочих и 5 резервных. Шкаф расположен в 10 м от здания лаборатории. Выходящий из баллона газ проходит регулятор среднего дав-

ления РСД—32 и приобретает давление $29,4 \text{ кн/м}^2$ (3000 мм вод. ст.).

В печи установлены две инъекционные горелки среднего давления марки ГСД-13. Зажигание горелок производится переносным запальником ИПЗ-2-00, который соединен с коллектором дюритовым шлангом.

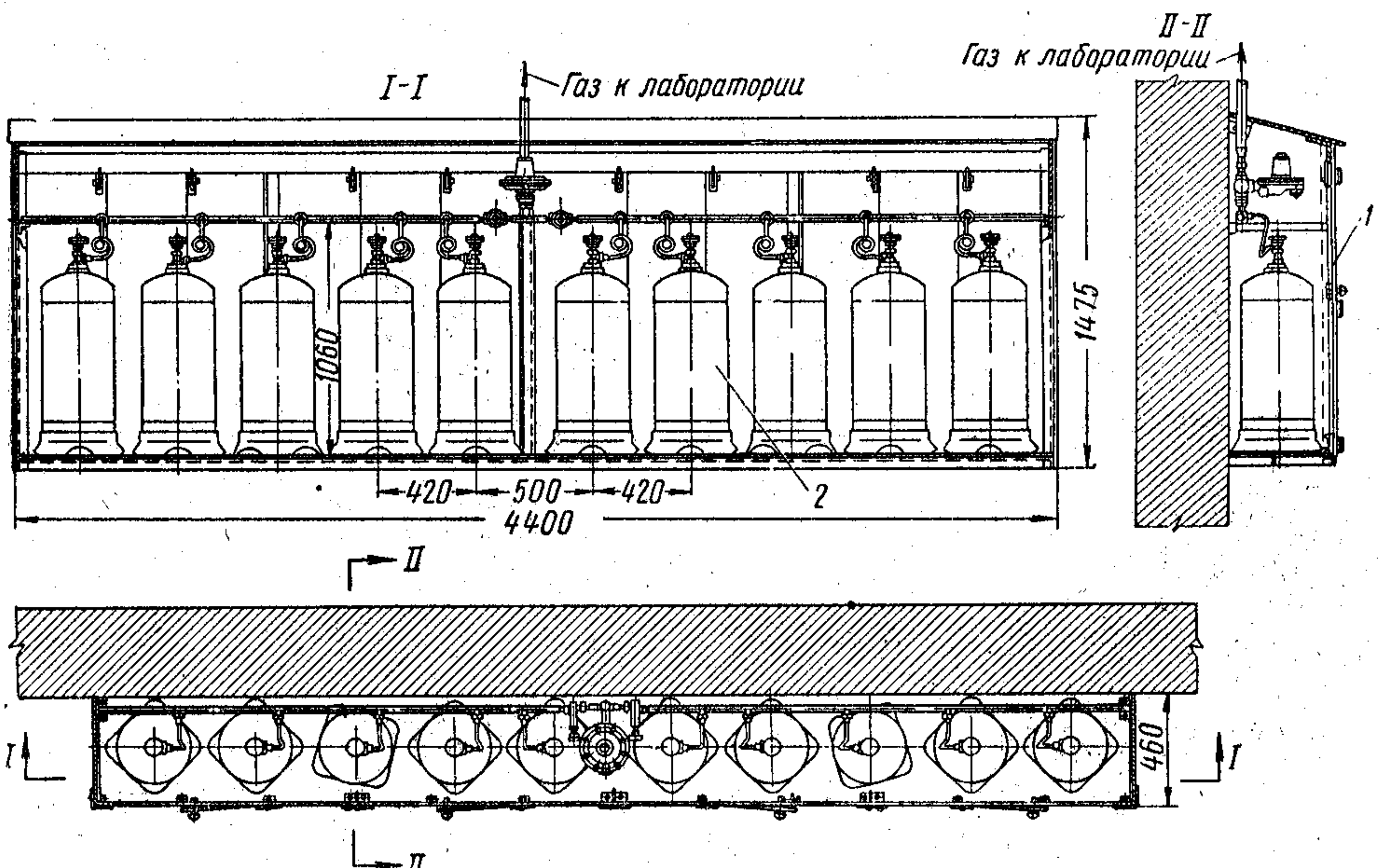


Рис. 142. Шкаф для хранения баллонов с жидким газом:

1 — шкаф; 2 — газовые баллоны

Для измерения давления и расхода газа предусмотрены контрольно-измерительные приборы. Для измерения давления газа в баллонах до регулятора установлен технический манометр со шкалой от 0 до 19,6 Мн/м² (от 0 до 20 ат), а после регулятора — технический манометр со шкалой от 0 до 0,98 Мн/м² (от 0 до 1 кг/см²).

Давление в печи определяется мембранным тягомером ТМ-890 давлением 0—245 н/м² (0—25 мм вод. ст.).

§ 131. Электрические печи

Электротермия является одним из более совершенных способов нагрева. Электрические печи позволяют быстро регулировать температуру, обеспечивают легкий пуск и остановку, дают возможность применять автоматическую регулировку температуры, создают лучшие условия труда обслуживающего персонала ввиду отсутствия дыма, золы и газа.

В зависимости от требуемого температурного режима подбирают соответствующие нагревательные элементы.

Для температуры 1000—1100°С в современной технике чаще всего применяют специальные сплавы (нихром, фехраль, хромаль и др.).

Для более высоких температур (1200—1300°С) применяются сплавы марок 0Х23Ю5А (ЭИ595) и 0Х27Ю5А (ЭИ626). Сплавы этих марок готовят в виде проволоки или ленты в соответствии с установленными техническими условиями.

Материалы, предназначенные для нагревательных сопротивлений, должны обеспечивать возможность размещения больших величин сопротивления при небольших габаритах, т. е. должны обладать высоким удельным электрическим сопротивлением. Температурный коэффициент сопротивления этих материалов должен быть мал, 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 еще требования стойкости в отношении химического воздействия различных паров и газов, кроме того, они не должны быть дорогими и дефицитными.

Конструкция пробирной электрической печи для тигельной плавки проб (на 12 пробирных тиглей) приведена на рис. 143, а техническая характеристика электрической печи на 12 пробирных тиглей ниже:

Мощность печи, квт	15
Количество фаз	1
Напряжение, в	220
Расчетная температура, °С	1000
Внутренние габариты печи, мм:	700×490×440
Продолжительность одной плавки, мин	45—50
Масса печи, кг	1200

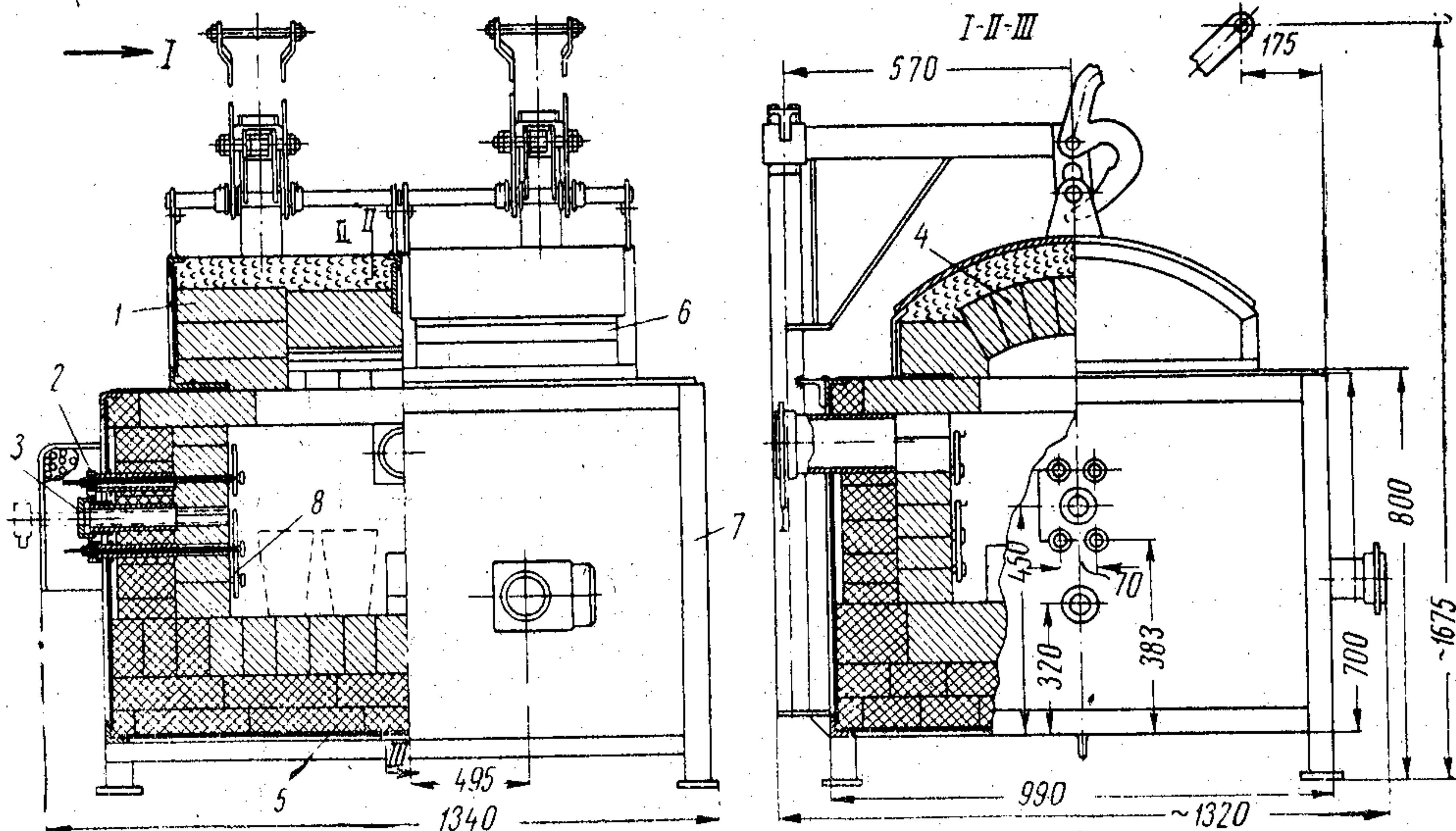


Рис. 143. Общий вид электропечи для тигельной плавки на 12 пробирных тиглей:

1 — кожух выводов; 2 — вывод термопары; 3 — вывод нагревателя; 4 — футеровка крышки; 5 — футеровка печи; 6 — дверка; 7 — каркас печи; 8 — футеровка каркаса

В качестве элементов сопротивления использована нихромовая лента сечением $1,1 \times 9,5$ и общей длиной 48,4 м.

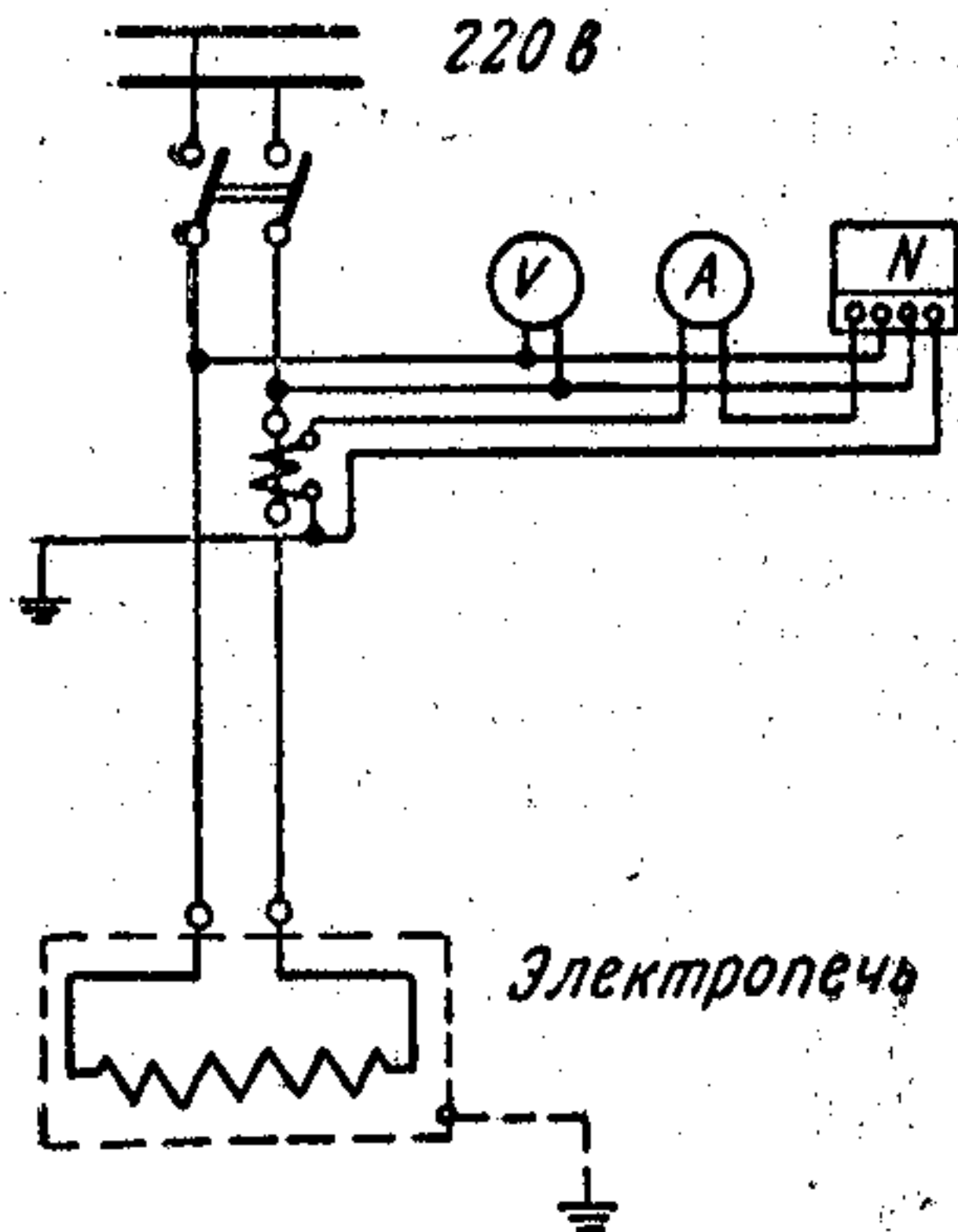


Рис. 144. Схема включения электрической печи на 12 тиглей

Схема включения печи представлена на рис. 144.

Для обслуживания нужд небольших по производительности пробирных лабораторий спроектирована и изготовлена электрическая печь, рассчитанная на одновременную плавку в шести тиглях (рис. 145). Питание печи осуществляется от понижающего трансформатора со вторичным напря-

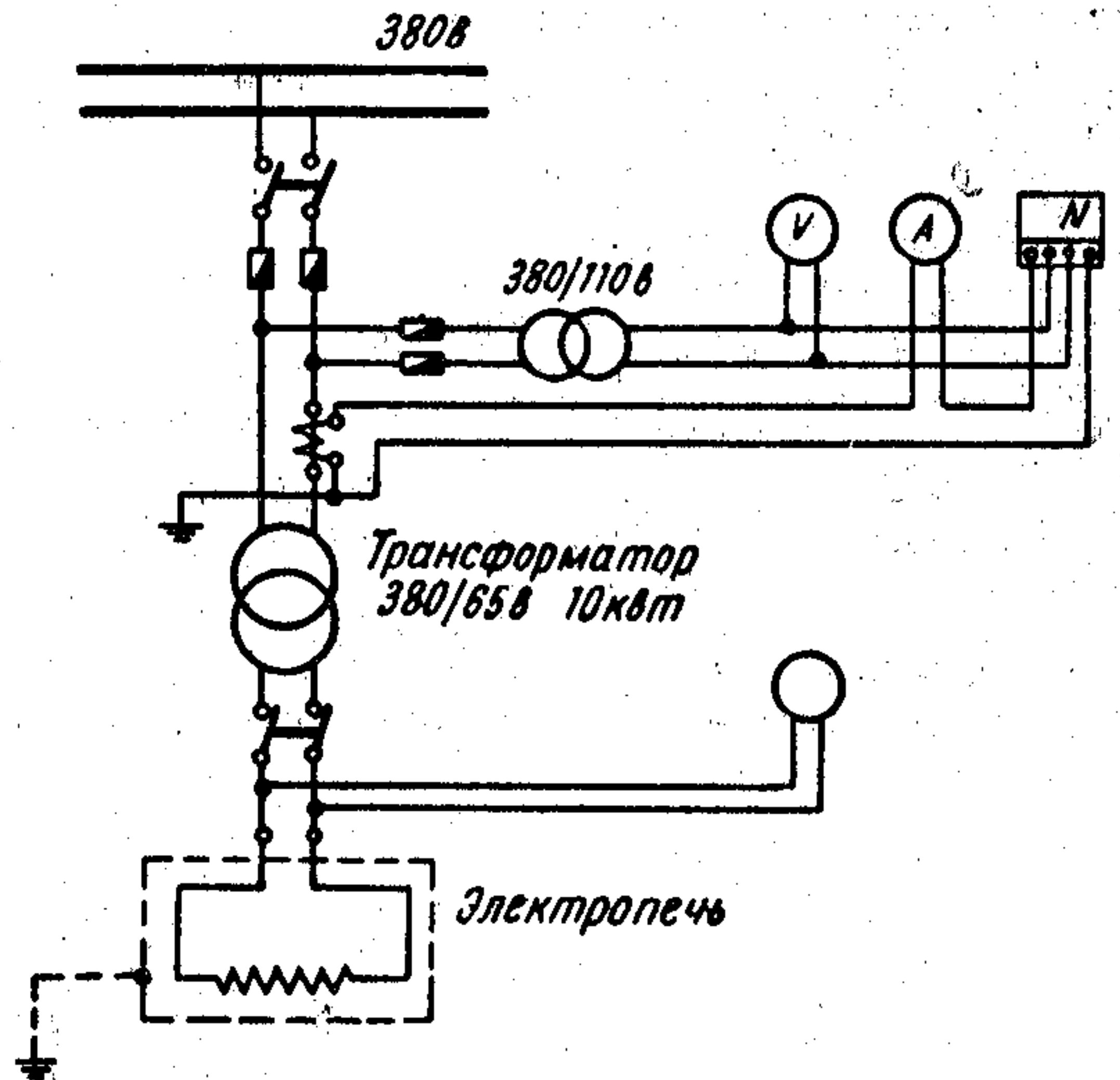


Рис. 146. Схема включения электропечи на 6 тиглей

жением 60—65 в и мощностью 11—12 кВт. Первичное напряжение 220—380 в. В работе можно использовать стандартные электросварочные трансформаторы типа СТ-23 или СТ-3. Схема включения печи приведена на рис. 146.

Ниже приведена характеристика печи указанного типоразмера.

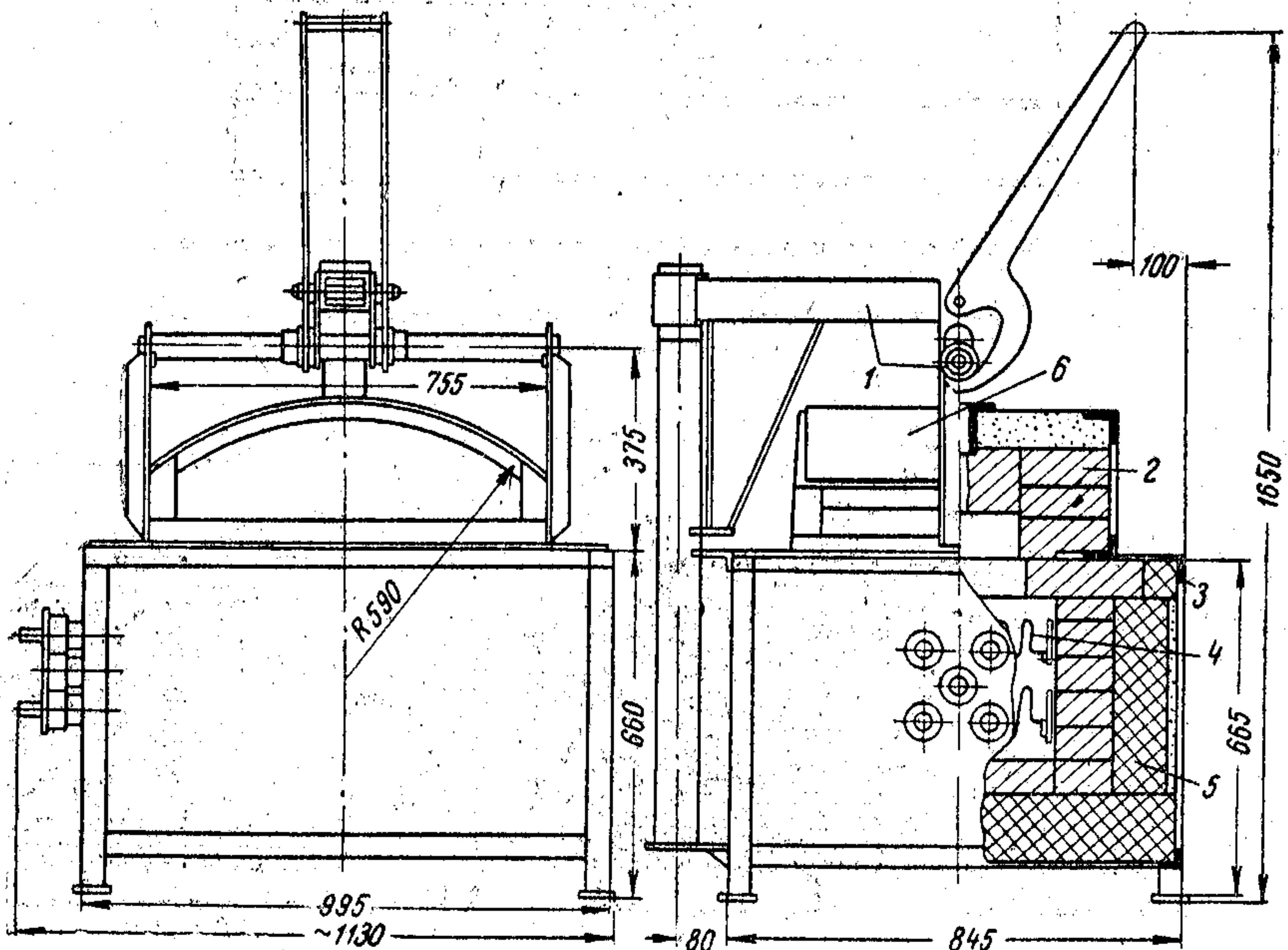


Рис. 145. Электропечь на 6 пробирных тиглей:

1 — подъемный механизм; 2 — футеровка крышки; 3 — каркас печи; 4 — нагреватель; 5 — футеровка печи; 6 — крышка

Максимально допустимая температура, °С	1100
Рабочая температура, °С	1000
Продолжительность разогрева печи до рабочей температуры, ч	5—6
Средняя продолжительность одного цикла плавки, мин	60
Расчетная мощность печи при рабочей температуре, кВт	10
Число фаз	1
Соединение нагревателей	Последовательное
Размеры рабочего пространства печи, мм	400×250×315
Общие габаритные размеры, мм	1130×960×1650
Общая масса печи, кг	810

Пробирные электрические печи могут быть изготовлены на месте в условиях лю-

бого рудника или металлургического завода с использованием стандартного электрического оборудования и материалов.

В 1953 г. трестом «Союзэлектропечь» (г. Москва) были спроектированы и изготовлены шахтные электрические печи для плавки проб при пробирном анализе двух типоразмеров: на 12 шамотных тиглей (ОКБ-328) и на 6 тиглей (ОКБ-329), рассчитанные на температуру 1200—1250°С. Каждый из типоразмеров печи имеет два варианта: с металлическими и керамическими нагревателями. В качестве металлических нагревателей применена проволока диаметром 6 мм из сплава 0Х27Ю5А.

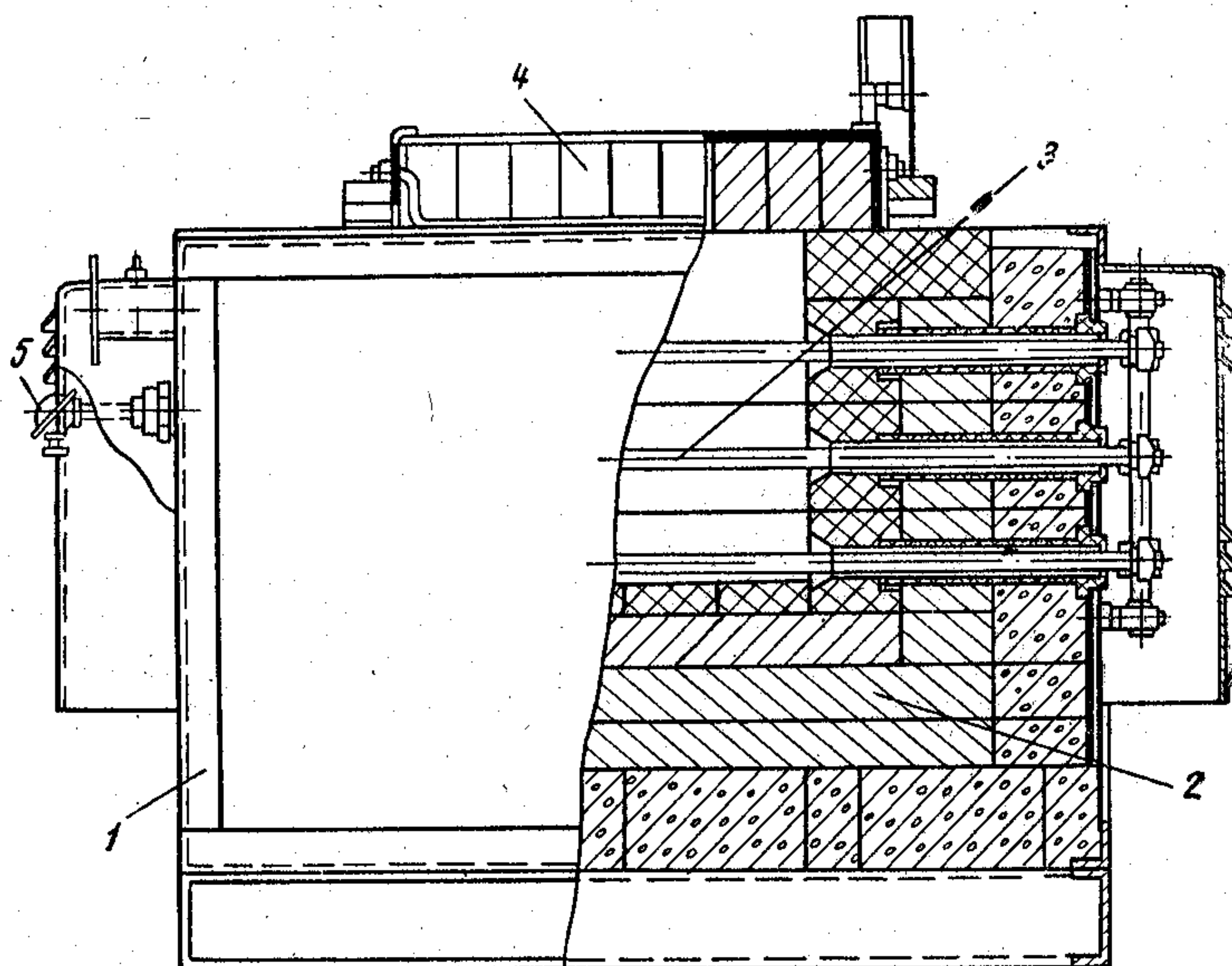


Рис. 147. Общий вид электрической печи типа ОКБ-329 с керамическими нагревателями:

1 — корпус печи; 2 — футеровка; 3 — силитовые нагреватели; 4 — крышка; 5 — термопара

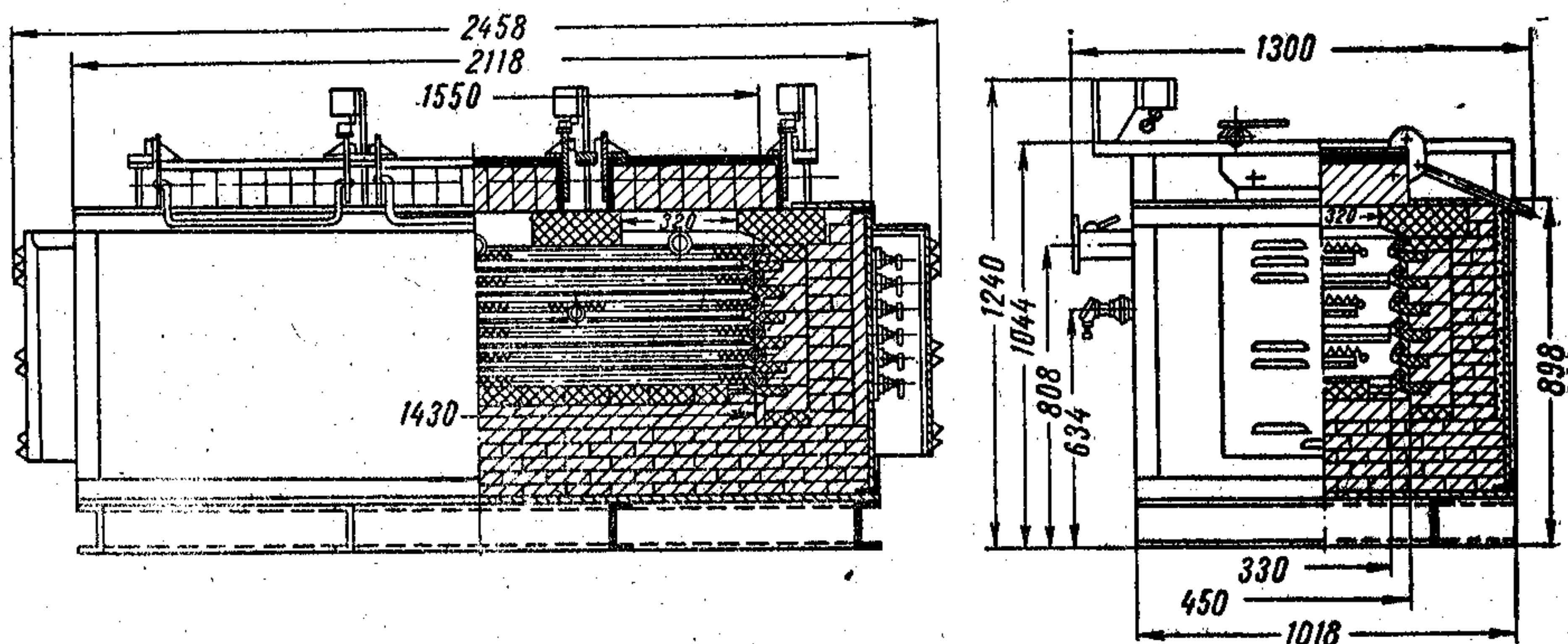


Рис. 148. Электрическая печь типа ОКБ-328 на 12 тиглей с металлическими нагревателями

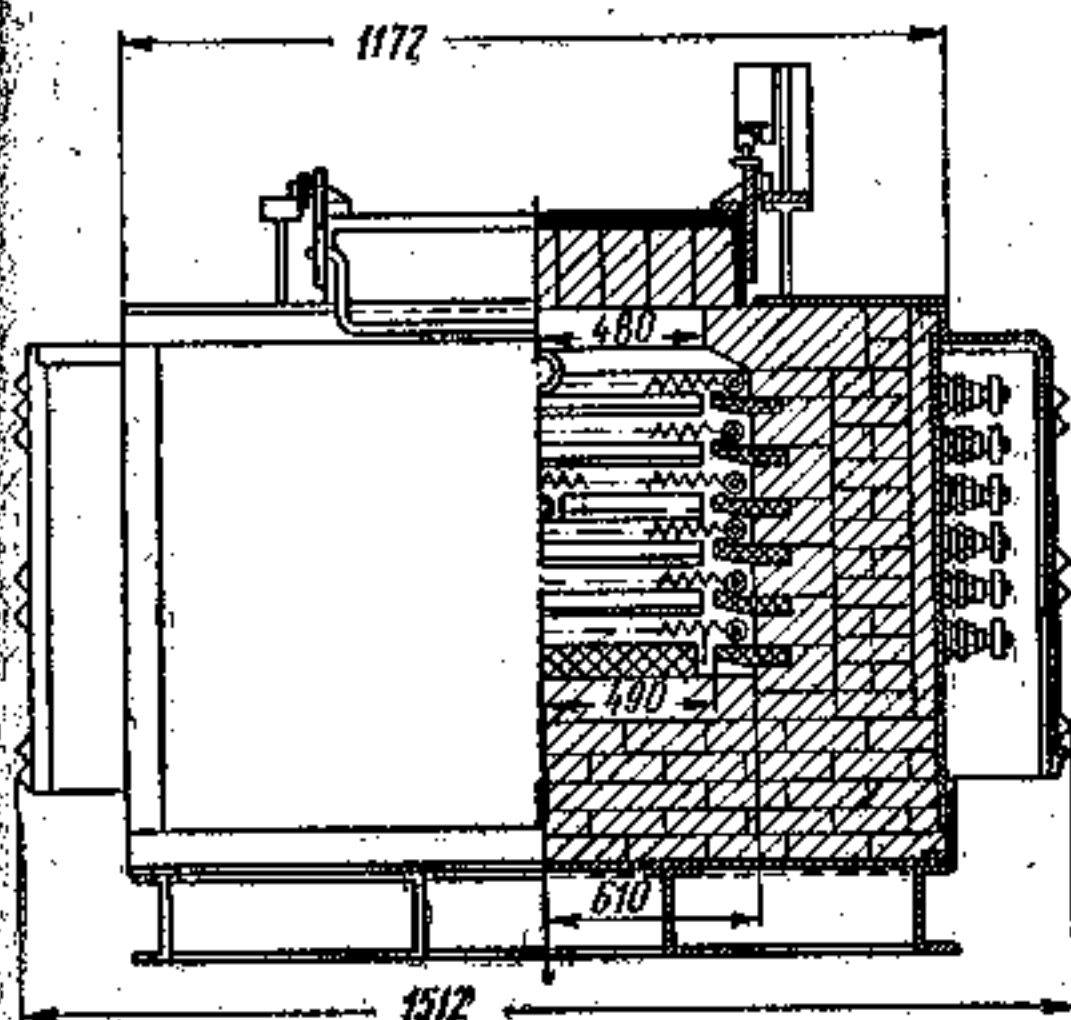


Рис. 149. Электрическая печь типа ОКБ-329 с металлическими нагревателями (на 6 пробирных тиглей)

Таблица 71

Техническая характеристика электрических печей с керамическими нагревателями

Показатели	Электропечь	
	типа ОКБ-328	типа ОКБ-329
Мощность, кВт	50	30
Напряжение питающей сети, в	380/220	380/220
Число фаз	3	3
Схема соединения нагревателей	Λ Λ	Λ Λ
Максимальная рабочая температура, °С	1300	1300
Время разогрева печи до рабочей температуры, ч	5	5
Количество и тип питающего печь трансформатора	АПТ-333 (2 шт.)	ТПТ-640 (1 шт.)
Размеры рабочего пространства, мм:		
ширина	320	320
длина	1420	450
глубина	400	400
Габаритные размеры печи, мм:		
ширина	1416	1186
длина	2286	1516
глубина	1200	1200

Таблица 72

Техническая характеристика печей с металлическими нагревателями

Показатели	Электропечь	
	типа ОКБ-328	типа 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

На рис. 147 показана электрическая печь типа ОКБ-329 с керамическими нагревателями.

В табл. 71 приведены технические характеристики этих печей.

На рис. 148, 149 показаны печи типа ОКБ-328 и ОКБ-329, а в табл. 72 их технические характеристики.

Металлический нагреватель запроектирован в виде конструкции, показанной на рис. 150.

С целью повышения температуры и увеличения срока службы печи типа ОКБ-329 (на 6 пробирных тиглей) на одном из предприятий цветной металлургии металлические электронагреватели из сплава ОХ27Ю5А были заменены силитовыми стержнями (импортными) диаметром 14 мм и длиной 400 мм с утолщенными концами (№ 20).

При сопротивлении нагревателей 3,5 ом снимаемая мощность печи с одного нагре-

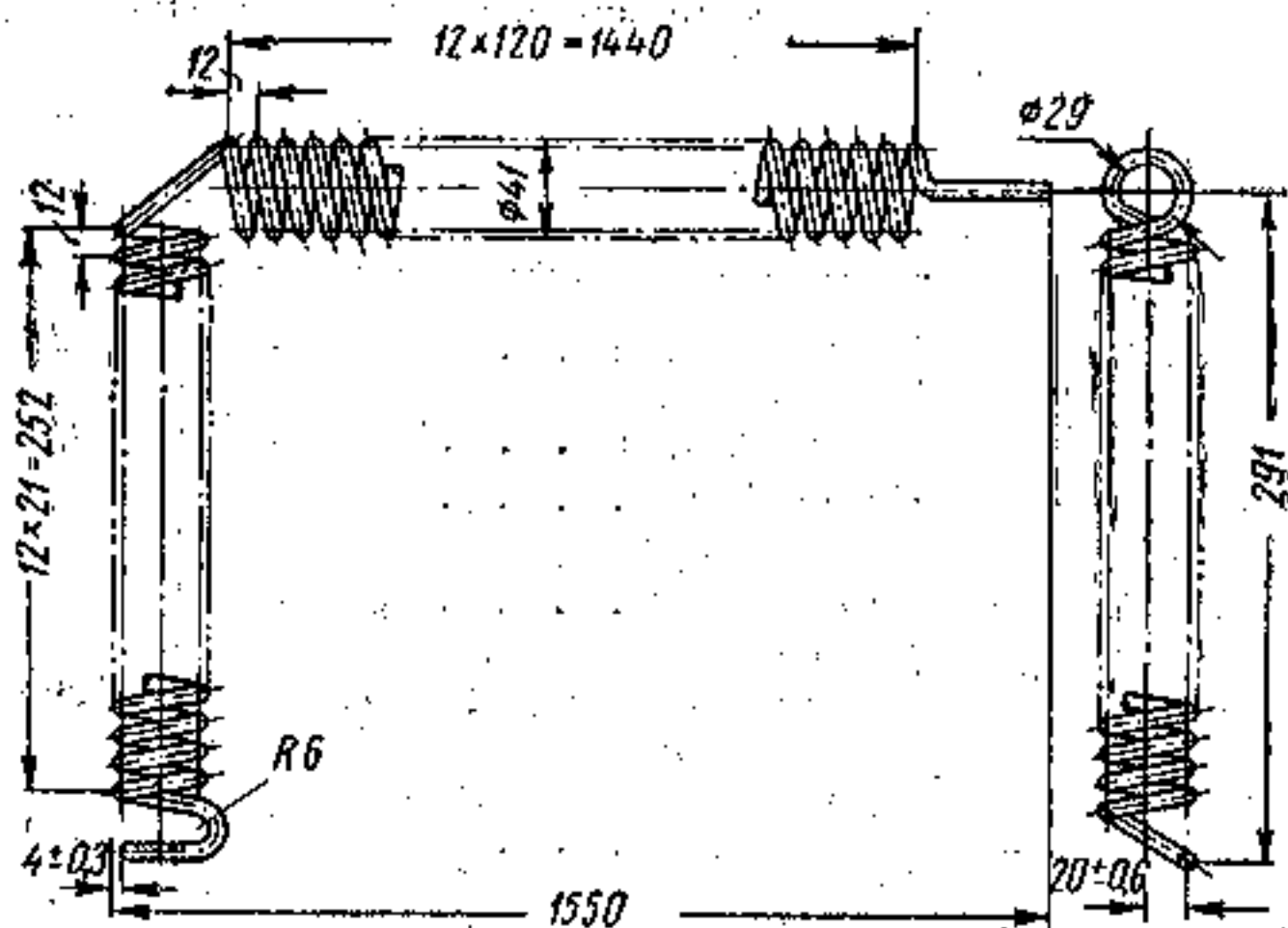


Рис. 150. Металлический нагреватель печи ОКБ-328 (активная длина проволоки 15600 мм, сопротивление 1 мм проволоки в холодном состоянии 0,0506 ом, сопротивление нагревателя в холодном состоянии 0,29—0,04 ом).

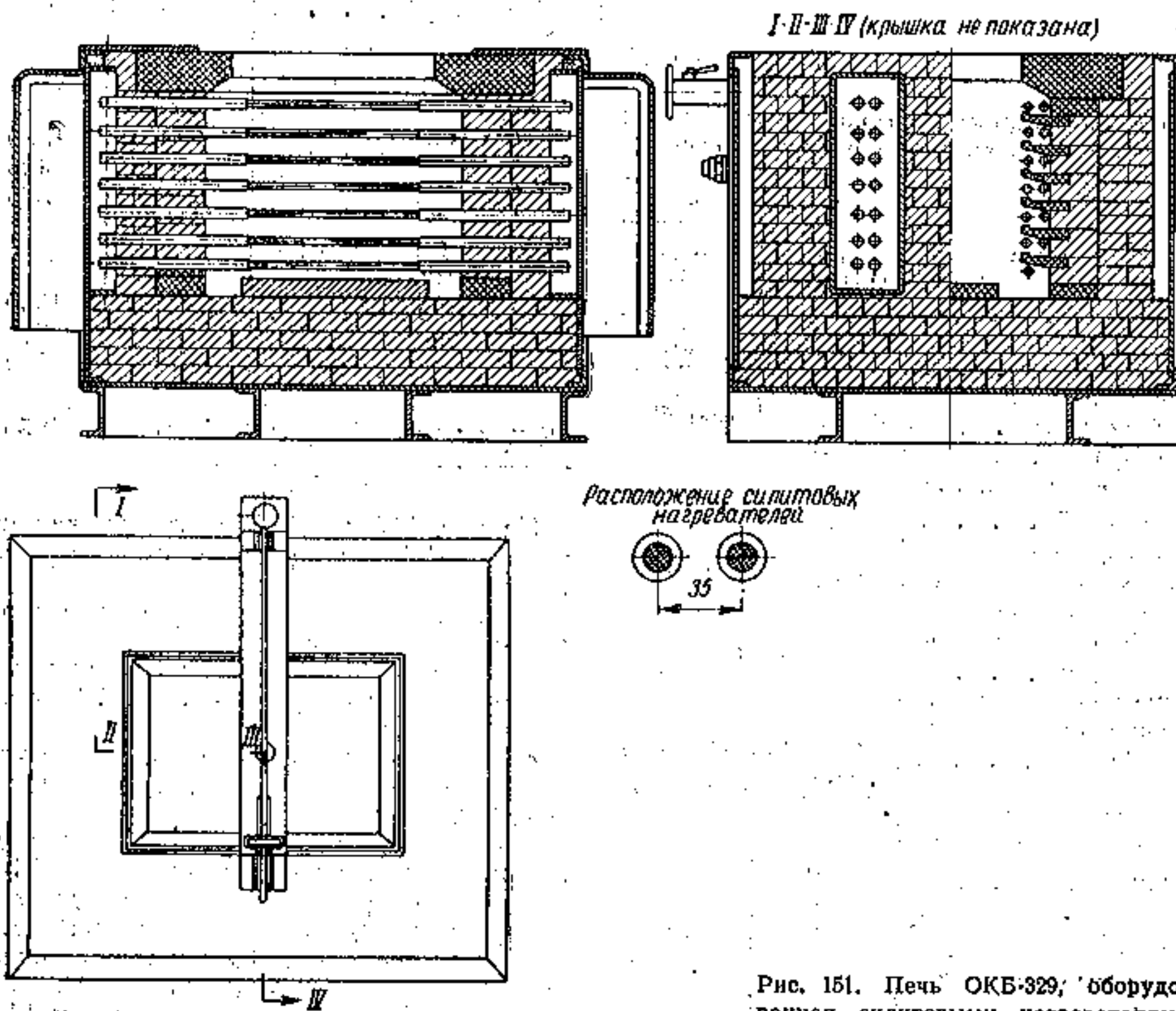


Рис. 151. Печь ОКБ-329, оборудованная силитовыми нагревателями

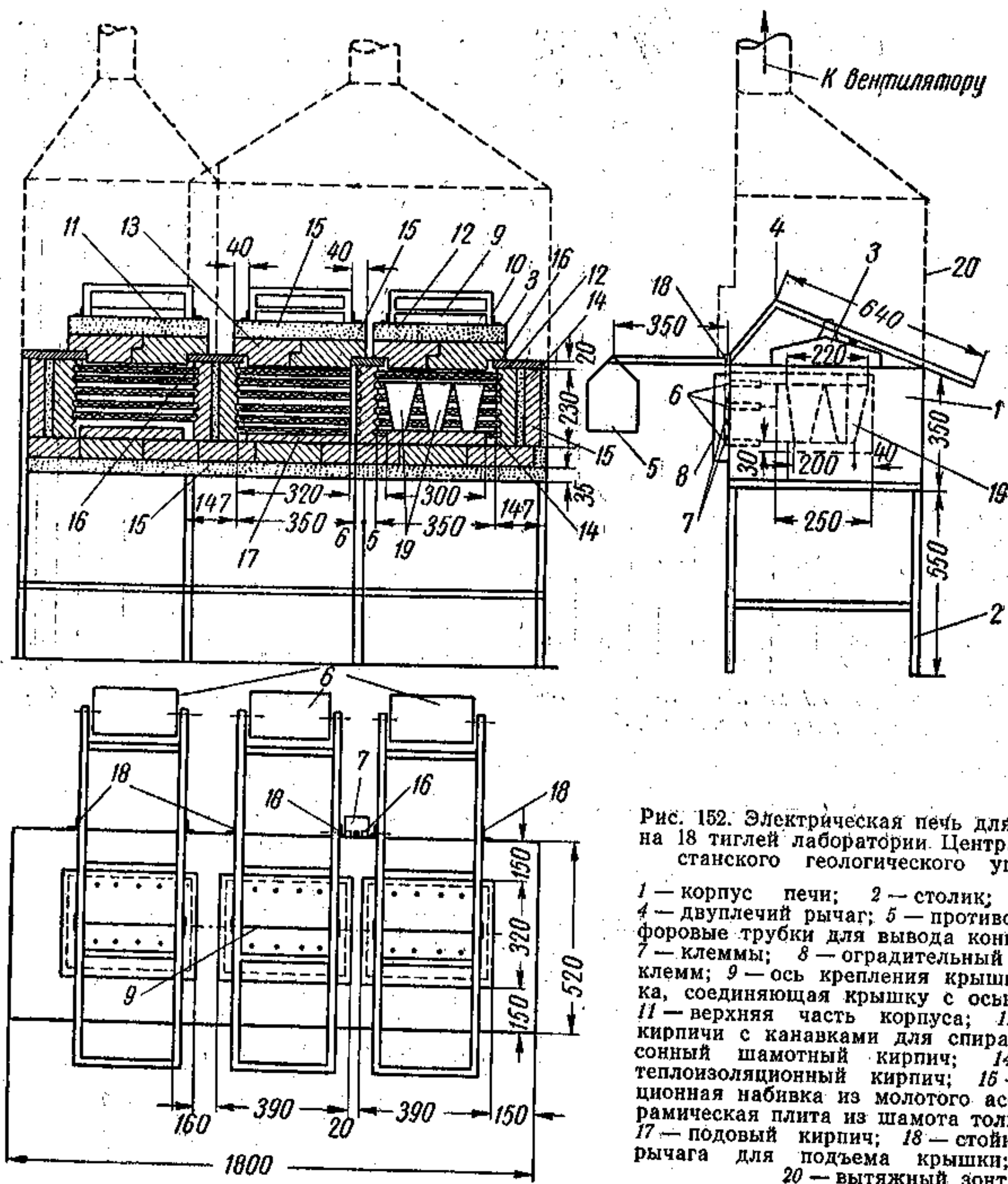


Рис. 152. Электрическая печь для плавки проб на 18 тиглей лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления:

1 — корпус печи; 2 — столик; 3 — крышка; 4 — двуплечий рычаг; 5 — противовес; 6 — фарфоровые трубки для вывода концов спиралей; 7 — клеммы; 8 — оградительный щиток для клемм; 9 — ось крепления крышки; 10 — стойка, соединяющая крышку с осью и рычагом; 11 — верхняя часть корпуса; 12 — шамотные кирпичи с канавками для спиралей; 13 — фасонный шамотный кирпич; 14 — шамотный теплоизоляционный кирпич; 15 — теплоизоляционная набивка из молотого асбеста; 16 — керамическая плита из шамота толщиной 20 мм; 17 — подовый кирпич; 18 — стойка крепления рычага для подъема крышки; 19 — тигли; 20 — вытяжный зонг

вателя равна 875 вт. Мощность печи при напряжении 55 в и силе тока 15,9 а составила 24 квт. Общее количество установленных стержней 27 штук. Нагревательные стержни соединяют между собой парал-

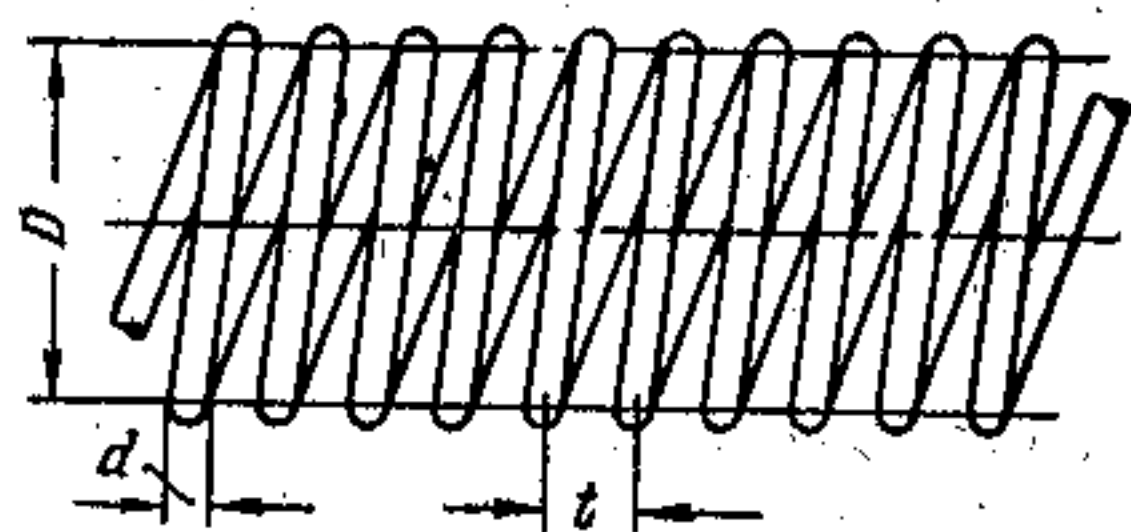


Рис. 153. Спираль для печи лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления (для нихромовой проволоки шаг $t=2d$ и диаметр $D=(6 \div 8)d$, для проволоки из железохромоалюминиевых сплавов $D=(4 \div 6)d$)

лельно по схеме треугольника. Общий вид печи, оборудованной силитовыми нагревателями, показан на рис. 151.

В лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления сконструирована и установлена электрическая печь для плавки (рис. 152, 153), простота и доступность конструкции которой позволяет легко изготовить ее в условиях любой механической мастерской. В качестве нагревательных элементов используют нихром или железохромоалюминиевые сплавы в виде проволоки. Работа печи рассчитана на температуру в рабочем пространстве 1000—1100°С с использованием промышленного трехфазного тока с линейным напряжением 380 или 220 в. Печь может также работать на однофазном токе с напряжением 220 или 127 в. Техническая характеристика электрической печи для плавки проб Центрально-Ка-

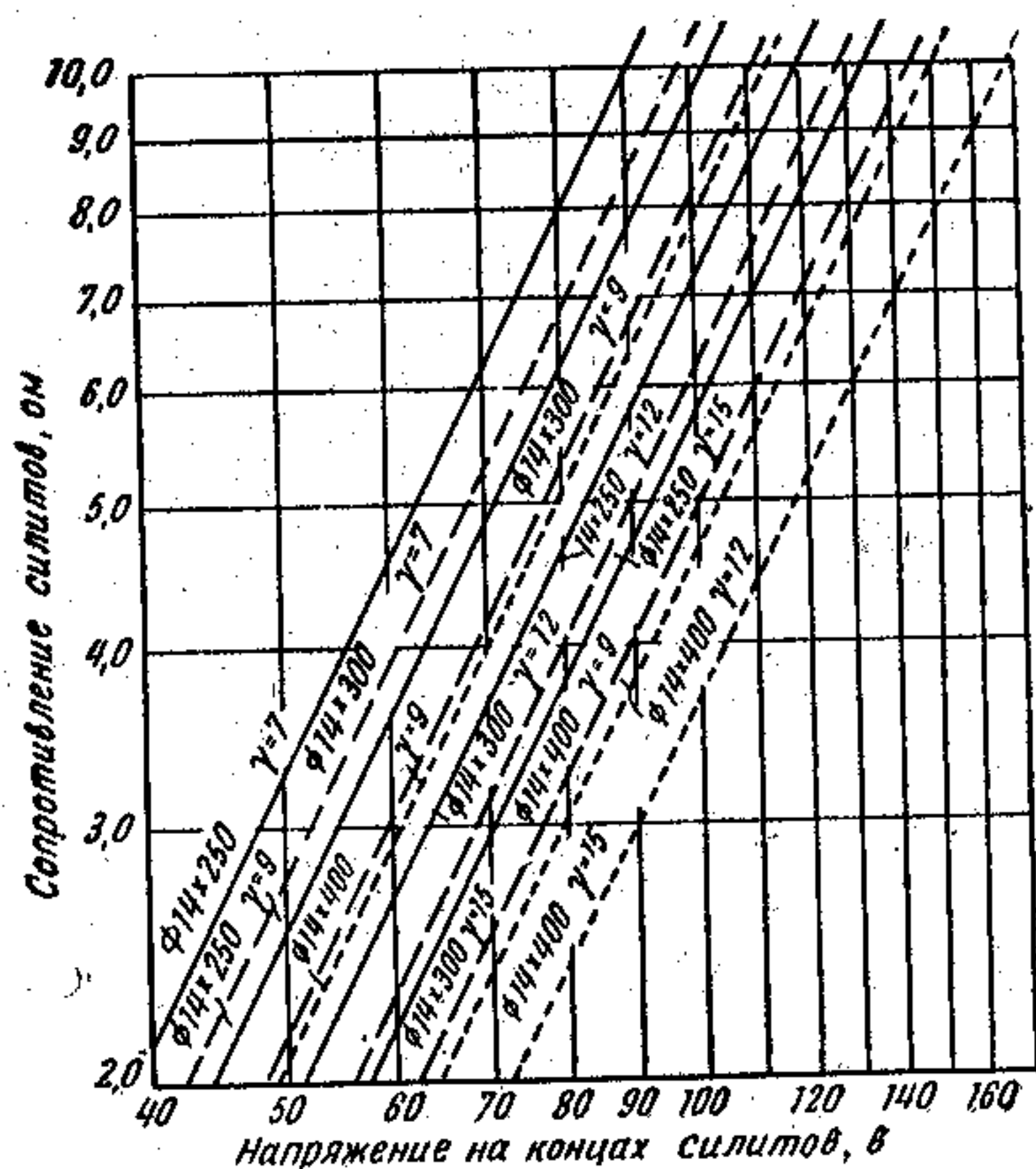


Рис. 154. График для выбора напряжения при заданной интенсивности излучения в зависимости от электрического сопротивления стержней (γ — интенсивность излучения, вт/см^2)

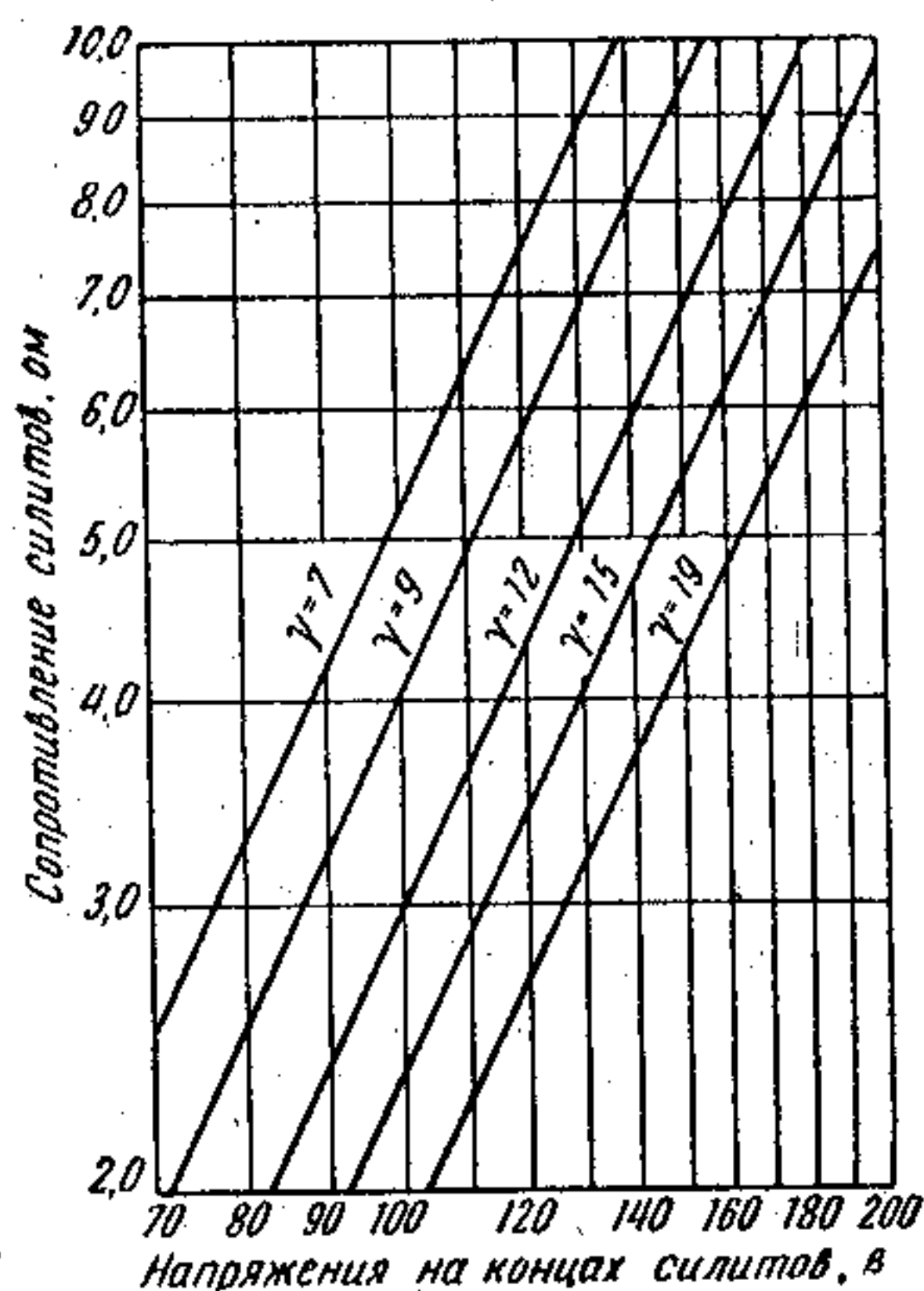


Рис. 155. График для выбора напряжения при заданной интенсивности излучения в зависимости от электрического сопротивления стержней (γ — интенсивность излучения, вт/см^2)

захстанского геологического управления приведена ниже.

Мощность печи, квт	16
Рабочее напряжение, в:	
на трехфазном токе	220—380
на однофазном токе	127—220
Продолжительность плавки, мин	35—45
Срок службы нагревателей, ч	1500
Продолжительность разогрева печи до температуры 1000—1100° С, ч	2—2,5
Количество устанавливаемых тиглей, шт.	18
Материал нагревательного элемента	Нихром

Некоторыми пробирными лабораториями в настоящее время с успехом используются электрические печи с силитовыми нагревателями¹.

На рис. 154, 155 даны графики для выбора напряжения для силитовых стержней при заданной интенсивности излучения в зависимости от их электрического сопротивления.

При отсутствии в лаборатории трансформатора силитовые стержни можно включать в сеть с напряжением 220 в двумя группами по три последовательно соединенных стержня (рис. 156).

В силитовой печи на 8 тиглей ЭТП-8 (рис. 157) нагревательными элементами служат силитовые стержни размером $d =$

$= 14 \text{ мм}$ и $l = 400 \text{ мм}$, с сопротивлением 3,6—3,8 ом. По графику (см. рис. 154) находим, что для получения интенсивности излучения около 15 вт/см^2 стержни необходимо подключить на напряжение 100 в. По мере эксплуатации сопротивление сили-

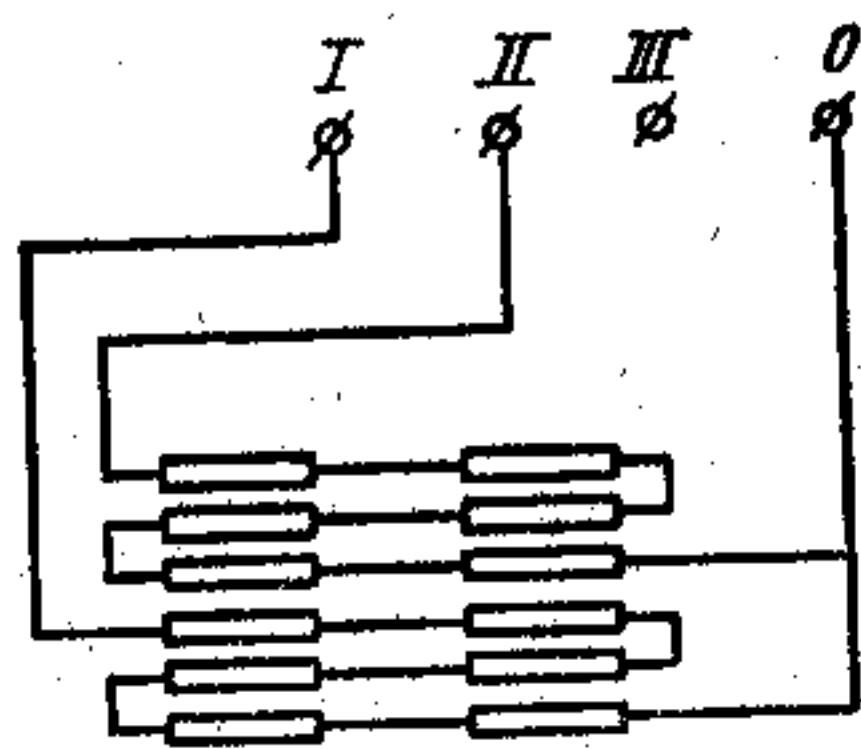


Рис. 156. Схема последовательного соединения силитовых стержней в печи ЭТП-8

товых стержней будет возрастать, но пока интенсивность излучения не дойдет до 9,0 вт/см^2 , печь продолжает работать удовлетворительно. Когда сопротивление стержней достигнет 6,3 ом, их следует переключить на напряжение 130 в; под этим напряжением они могут работать до сопротивления 8,5 ом, после чего их нужно пере-

¹ Бухарин А. Ф. Печное хозяйство пробирной лаборатории. Отчет ВНИИцветмета. Усть-Каменогорск, 1958.

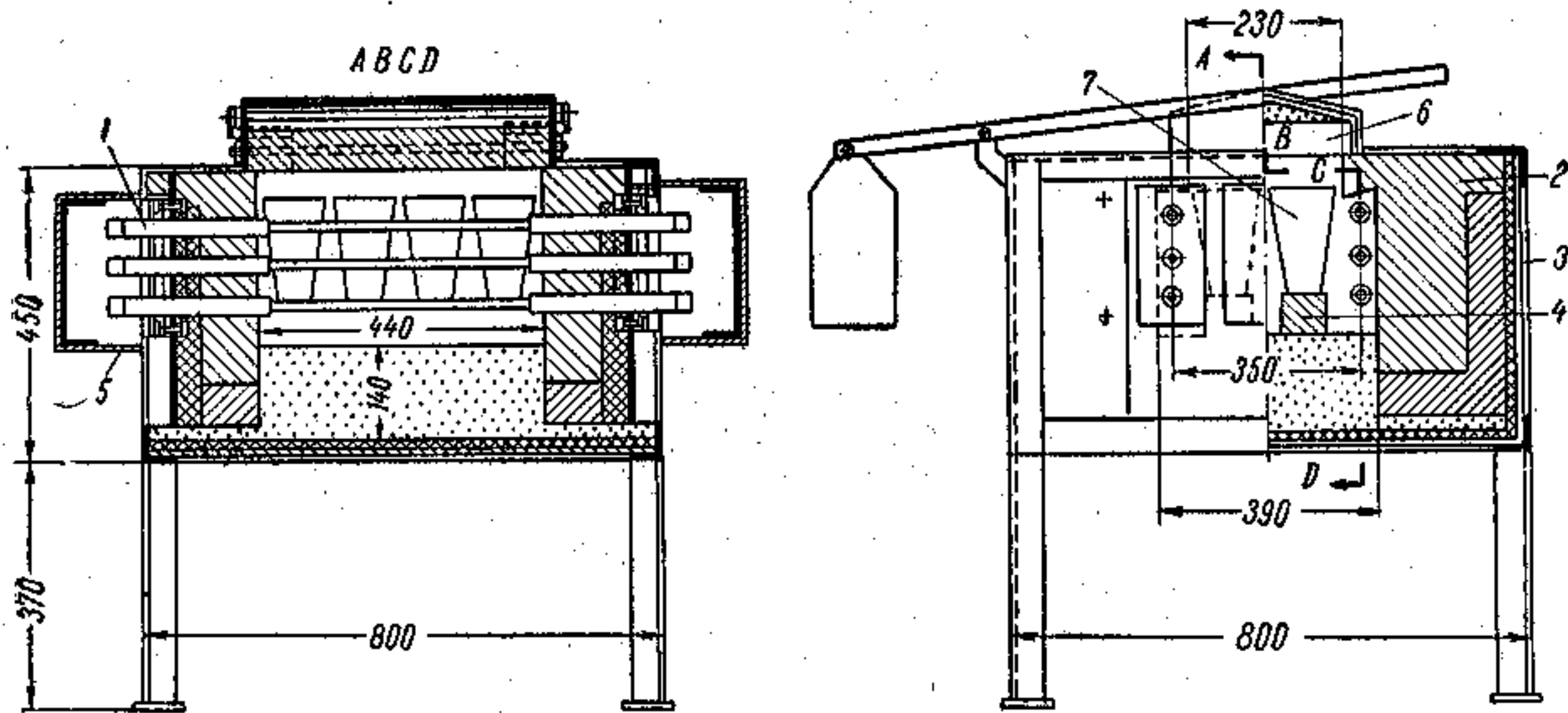


Рис. 157. Силитовая печь ЭТП-8 на 8 тиглей:

1 — стержень силитовый; 2 — кладка печи; 3 — каркас печи; 4 — подставка тигля; 5 — предохранительная сетка; 6 — крышка с противовесом; 7 — тигель

ключить на напряжение 150 в, при котором они будут нормально работать, пока сопротивление их не повысится до 14,2 ом.

При работе на печах с силитовыми нагревателями необходимо пользоваться терморегулятором, автоматически выключающим печь при выходе стрелки гальванометра за показание шкалы, соответствующее заданной температуре, и включающим ее, когда стрелка гальванометра передвинется в область низких температур. Назначение терморегулятора состоит в том, что он препятствует перегреву силитовых стержней и тем самым предупреждает преждевременный выход их из строя.

Силитовая печь ЭТП-18 представляет собой три силитовые печи на 6 тиглей каждая, шахты которых поставлены рядом и заключены в общую футеровку. Таким образом, шахта печи имеет три отделения, оборудованных силитовыми стержнями, размером 14×300 мм. Каждое отделение имеет отдельную крышку.

В комплект печи входит 12 силитовых стержней, которые включены параллельно.

Трансформатор мощностью 25 ква имеет от вторичной обмотки шесть отпаяк, позволяющих теоретически снимать напряжение от 10 до 110 в ступенями через 9 в. Практически рекомендуется вторичную обмотку рассчитывать на 40 в как на минимальное напряжение, тогда с трансформатора можно будет снимать ток только от 40 до 110 в включительно с интервалами через 10 в.

Мощность печи составляет около 24 кВт.

На рис. 158 дан эскиз тигельной силитовой печи конструкции Гинцветмета. Корпус печи сварной, выложенный огнеупорным кирпичом. В печи установлено 6 силитовых стержней ($d=14$ мм, $l=400$ мм) с утолщенными концами и сопротивлением 3—3,5 ом. Стержни расположены по боковым стенкам

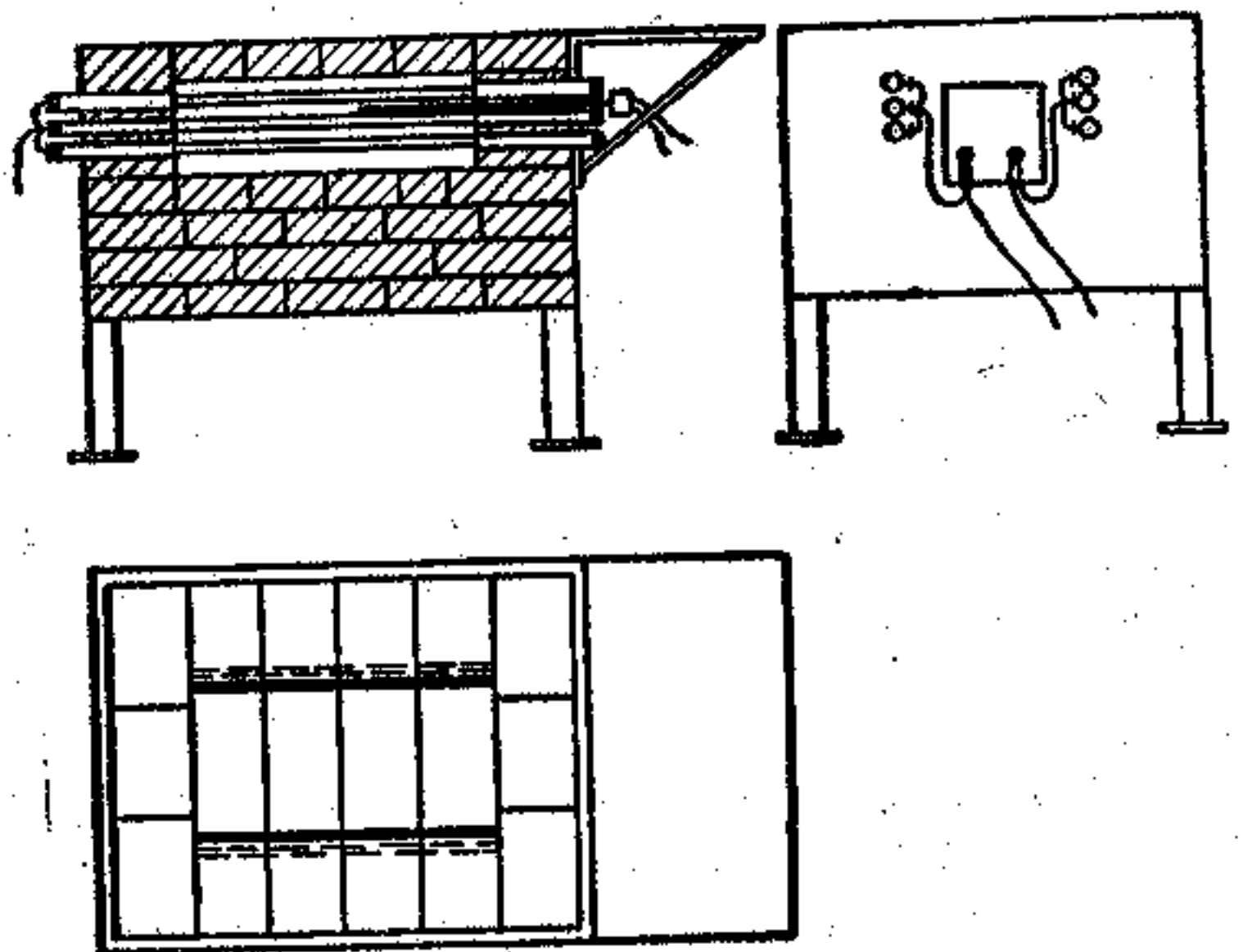


Рис. 158. Тигельная печь с силитовыми нагревателями Гинцветмета

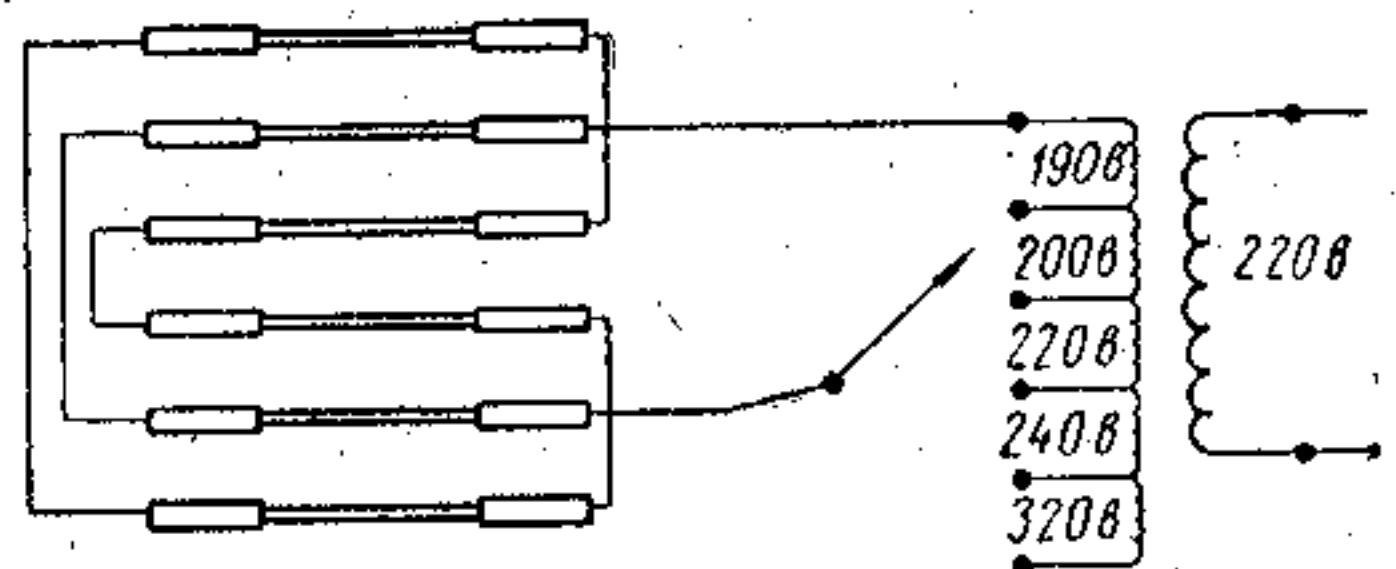


Рис. 159. Схема включения силитовых стержней

печи по 3 стержня на сторону. Печь включается через регулировочный пятиступенчатый трансформатор мощностью 20 ква. Схема включения силитовой печи дана на рис. 159. Управление печью осуществляют с помощью потенциометра, обеспечивающего ав-

томатическое регулирование температуры. В печь вмонтирована термопара. Предельная температура печи 1300°C . Количество тиглей 8 шт. Продолжительность разогрева печи до рабочей температуры 3 ч. Средняя продолжительность одного цикла плав-

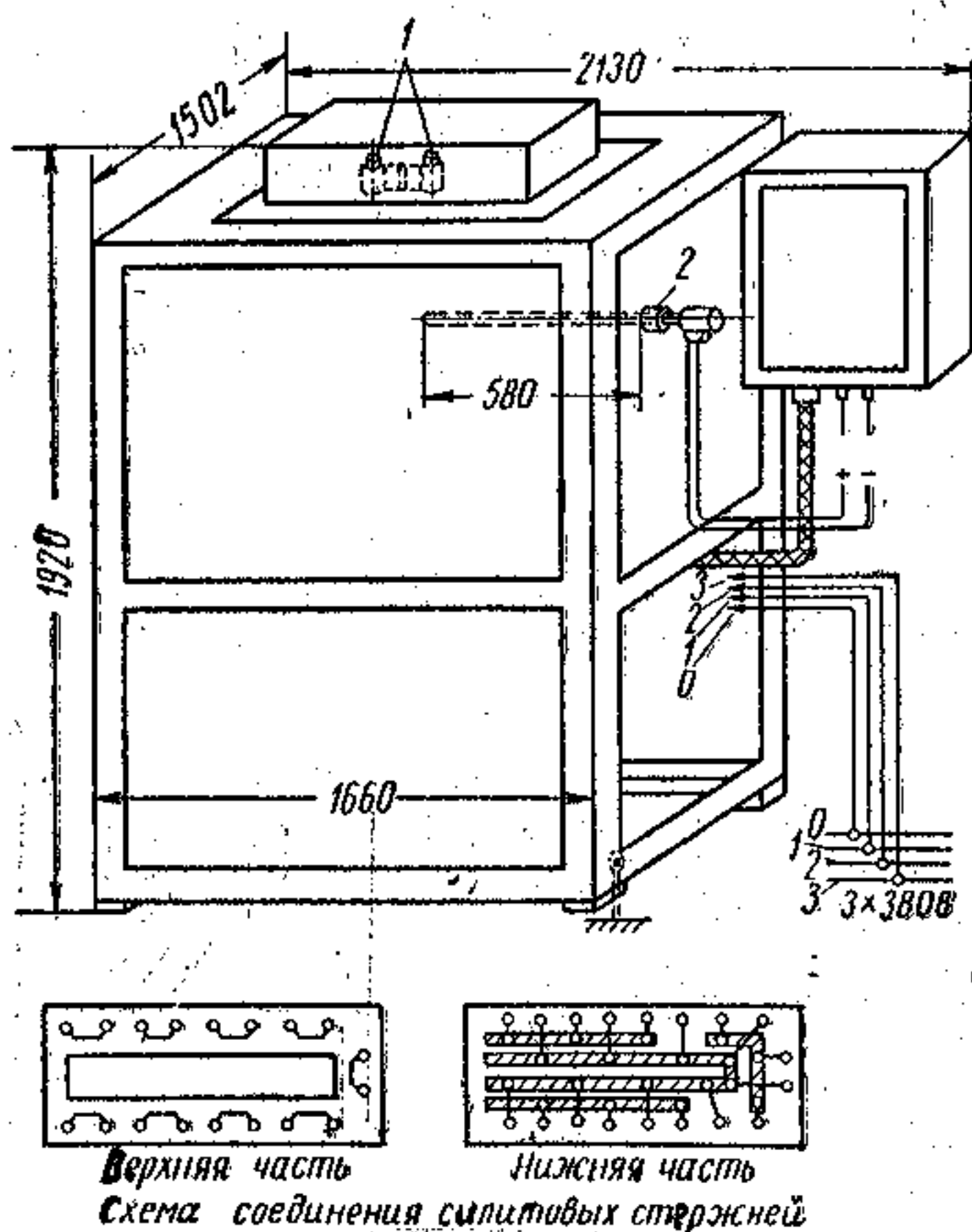


Рис. 160. Камерная силитовая печь типа КО-9:
1 — силитовый стержень; 2 — термопара

ки 30—45 мин. Расчетная мощность печи 12—13 квт.

В лаборатории Сибцветметниипроекта успешно используется камерная силитовая печь типа КО-9 (рис. 160) фирмы Siemens—Plania Elektrotechnische. Beslinlichtenberг с автоматической регулировкой температуры, имеющая следующую техническую характеристику:

Номинальная температура, $^{\circ}\text{C}$	1370
Мощность, квт	33
Напряжение трехфазного тока, в	220/380
Масса нетто, т	3
Габаритные размеры, мм	1660×1930×1600

Печь оборудована силитовыми нагревателями в количестве 18 шт., имеющими размеры 14×400 мм.

Печь включают в работу с помощью кнопочного выключателя, находящегося на пульте управления (показатель включения — загорается красная сигнальная электролампочка).

До нужной рабочей температуры печь доводят с помощью ступенчатого трансформатора, развивающего мощность до 40 квт

(в период пуска работает с перегрузкой на 25%). Соответственно этому ступенчатый переключатель переводят на ступень, при которой при напряжении 220/380 в амперметр покажет 106/62 а.

В лаборатории одного из аффинажных заводов установлена силитовая печь, показанная на рис. 161.

В пробирной лаборатории Норильского ордена Ленина горно-металлургического комбината им. А. П. Завенягина успешно эксплуатируется электропечь с силитовыми нагревателями мощностью 25 квт (рис. 162). В печи установлено 8 силитовых стержней диаметром 30 мм и длиной 915 мм. Соединение стержней параллельное. Печь включена через трансформатор, который обеспечивает ступенчатую регулировку напряжения от 60 до 150 в через каждые 7,5 в. Управление печью осуществляется с помощью электронного регулятора МРЩ-54, обеспечивающего автоматическое регулирование температуры. В печи установлена платина-платинородиевая термопара. Предельная температура печи $1300\text{—}1350^{\circ}\text{C}$. Одновременно в печи можно нагревать 20 тиглей. Время разогрева 3—4 ч. Время работы печи в сутки 24 ч.

§ 132. Материалы для нагревателей (элементы сопротивления)

Тип и размеры нагревателей для электрических пробирных печей подбирают в зависимости от требуемого температурного режима. Для температур, превышающих 1100°C , применяют специальные металлические сплавы (фехраль, хромаль и др.). Во многих случаях лабораторной практики успешно пользуются никромовыми нагревателями (для температуры $1000\text{—}1050^{\circ}\text{C}$). Для получения более высоких температур ($1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$) широкое применение получила группа специальных сплавов с высоким омическим сопротивлением ($1,3\text{—}1,4$ ом/м², ГОСТ 5632—51) и повышенной окислостойкостью. Рабочие элементы из указанных сплавов при температуре до 1000°C могут служить до 6000 ч.

В последние годы во многих лабораториях часто используются силитовые нагреватели, изготовленные из углерода или из смеси углерода с карборундом, подвергнутой действию паров кремния. Они применяются для работы с высокими температурами ($1350\text{—}1400^{\circ}\text{C}$).

Силитовые стержни отличаются химической инертностью, высокой огнеупорностью и стойкостью к колебаниям температуры. На стержни разрушающе действуют основные окислы, силикаты и соединения бора. Пары кислот на стержни не действуют.

Силитовые стержни готовят с утолщенными концами и лобовыми контактами. Концы стержней металлизируют. Карборун-

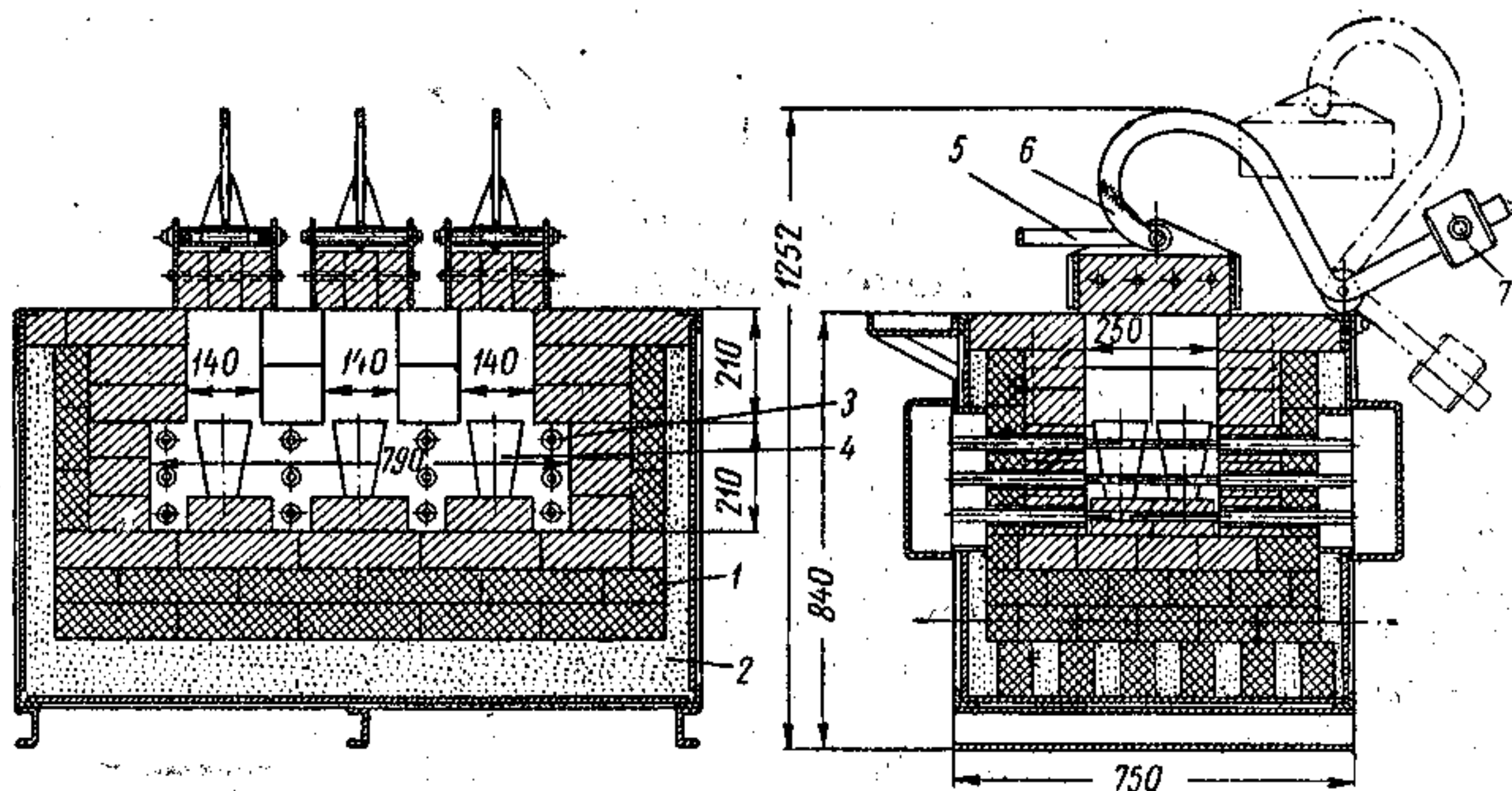


Рис. 161. Силитовая печь аффинажного завода:

1 — кладка печи; 2 — шлаковая засыпка; 3 — силитовый стержень; 4 — тигель; 5 — ручка; 6 — рычаг; 7 — груз

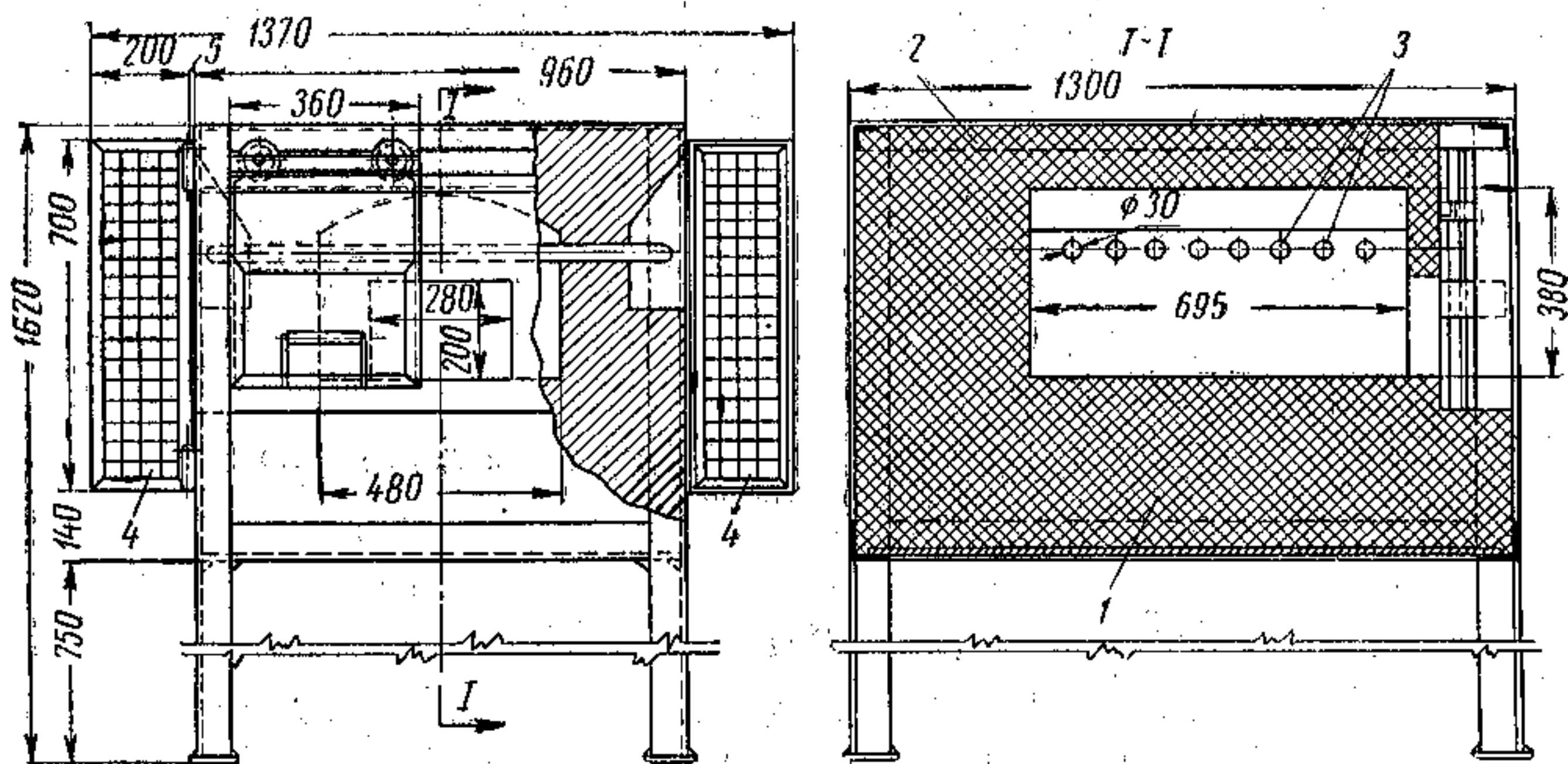


Рис. 162. Силитовая печь для плавки проб лаборатории Норильского горнометаллургического комбината им. А. П. Завенягина:

1 — каркас печи; 2 — кладка печи; 3 — стержни силитовые; 4 — кожух выводов

довые нагреватели готовят по действующим техническим условиям различного диаметра и длины.

Для температур 1600—1800° С применяют криптоловые нагреватели. Криптол (угольную крупу) получают измельчением и просеиванием угля в виде зерен размером 1—10 мм. Материалом для изготовле-

ния криптола служит электродный лом, нефтяной кокс и графит.

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.

§ 133. Печи на твердом и жидком топливе

Для проведения процесса купелирования в пробирных лабораториях используют муфельные печи, для обогрева которых применяют топливо различных видов. На рис. 163 показана муфельная печь, установленная в лаборатории Дарасунского рудоуправле-

ния. Печь заключена в каркас из полос угловой стали, стянутых стержнями, футерована огнеупорным кирпичом и снаружи облицована хорошо обожженным красным кирпичом. В печи установлено 8 муфельных коробок, расположенных по паре одна над другой. Печь нагревают дровами с небольшой добавкой кокса.

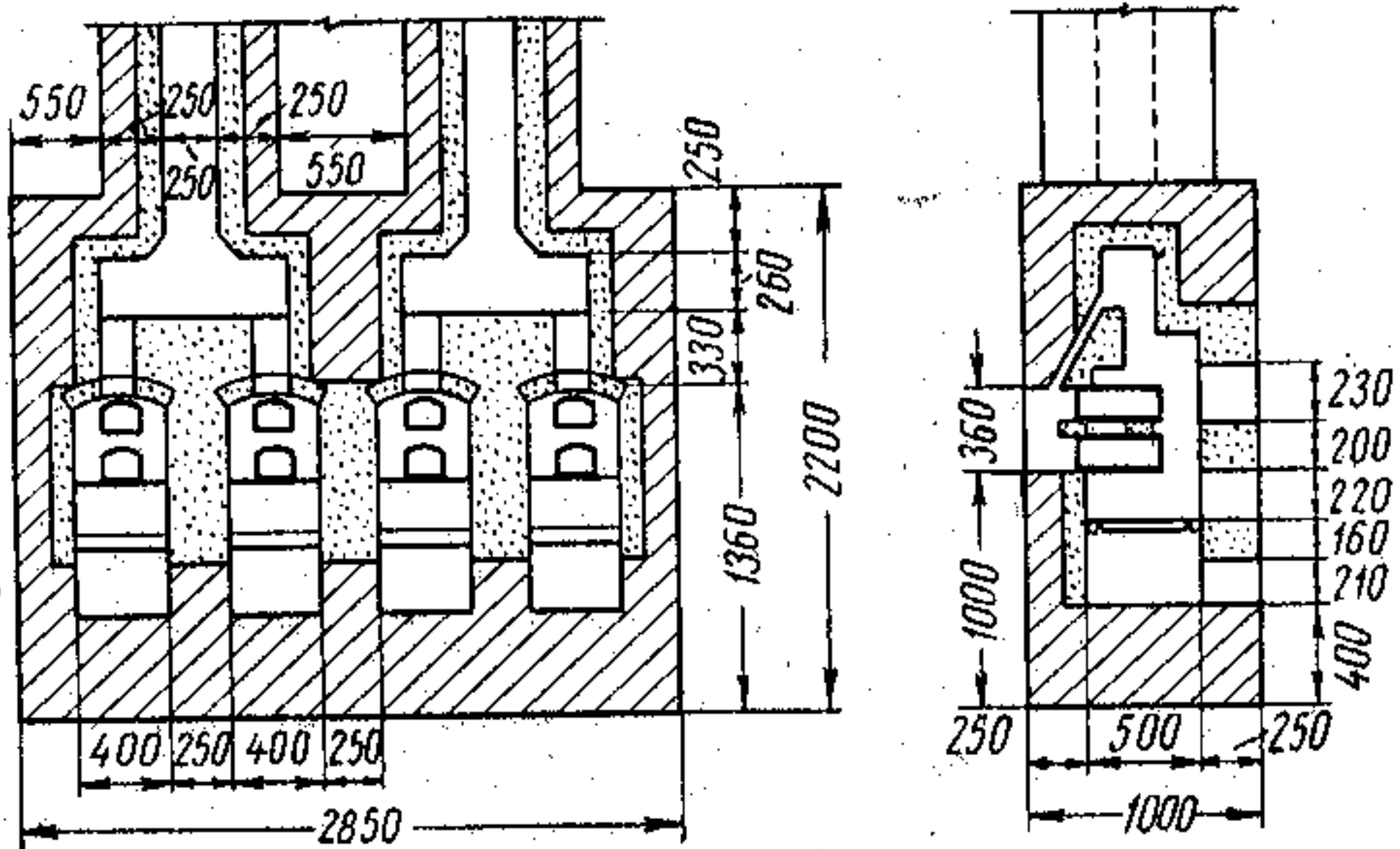


Рис. 163. Двухэтажная муфельная печь лаборатории Дарасунского рудоуправления

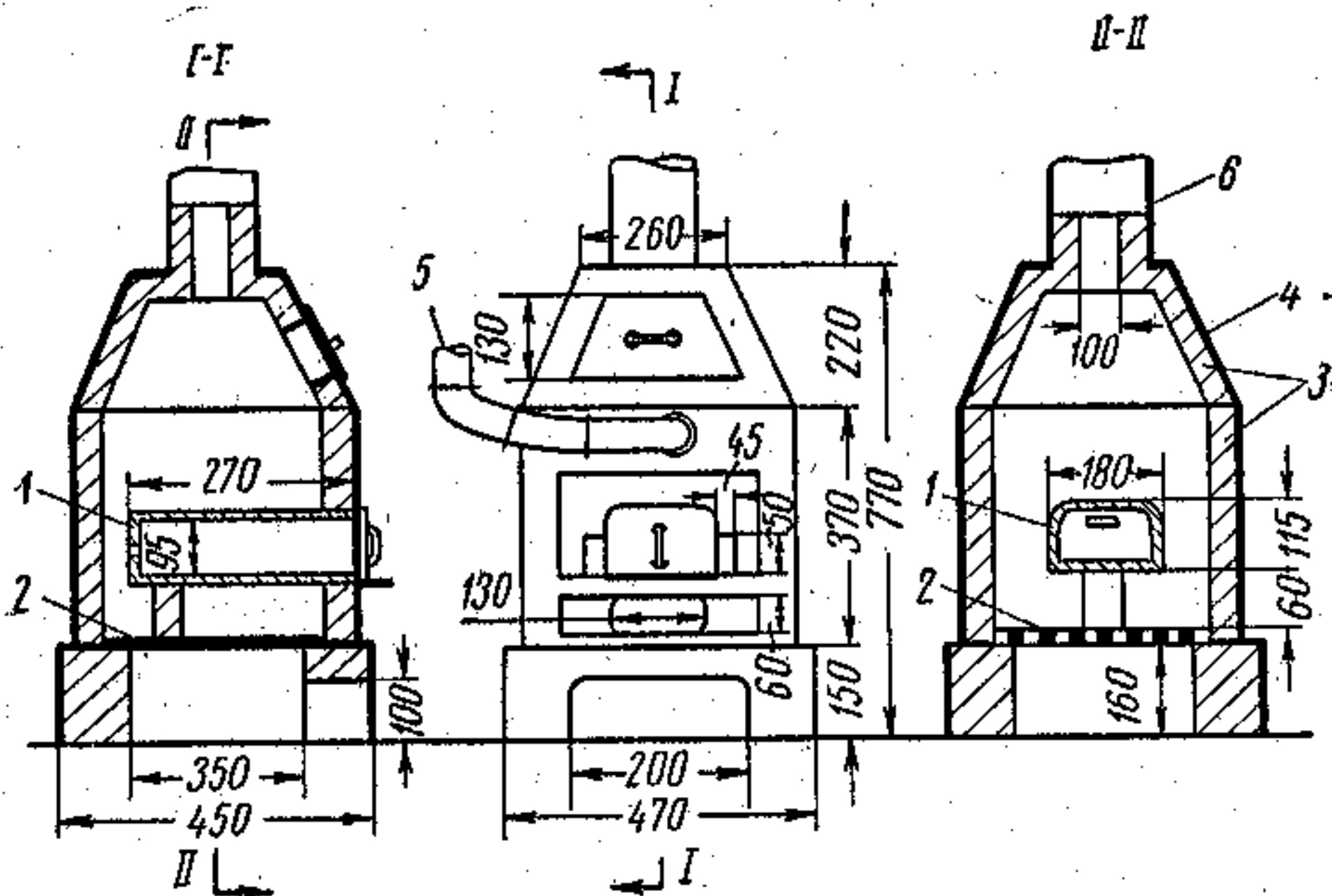


Рис. 164. Муфельная печь на коксе СКГМИ:

1 — муфель; 2 — колосниковая решетка; 3 — керамические плитки;
4 — металлический каркас; 5 — вытяжная труба; 6 — дымовая труба

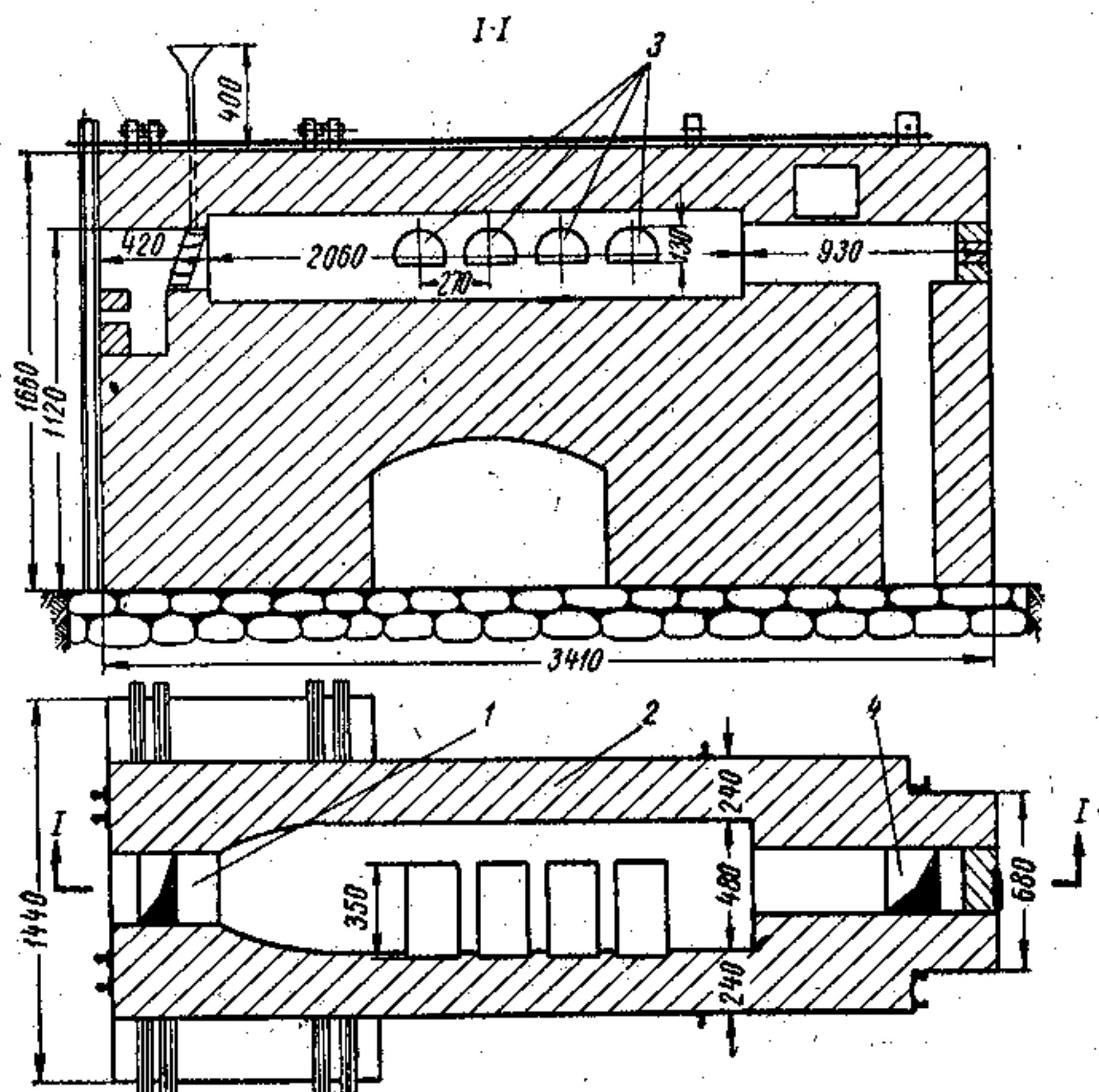


Рис. 165. Муфельная печь на жидком топливе лаборатории Кочкарского горнометаллургического комбината:

1 — топка; 2 — корпус; 3 — муфельные коробки; 4 — дымоход

Верхние муфельные коробки обычно используют для обжига проб, так как температура в них много ниже и менее устойчива, а нижние коробки — для купелирования.

На рис. 164 приведена муфельная печь, работающая на коксе. На рис. 165—167 даны муфельные печи лаборатории Кочкарского комбината и других лабораторий предприятий Главзолото, работающие на жидком топливе.

В практике работы пробирных лабораторий имеются муфельные печи, использующие газ (Научно-исследовательский горнометаллургический институт, г. Ереван).

Широко применяются для купелирования электрические муфельные печи разнообразных конструкций с металлическими и керамическими нагревателями.

§ 134. Электрическая печь для купелирования проб конструкции ЦНИГРИ

Печь представляет собой металлический каркас, выложенный легковесным шамотным кирпичом (пеношамотным, ультралегковесным и т. д.), с рабочим пространством, имеющим размеры: длина 420, ширина 210 и высота 155 мм.

Металлические нагреватели сечением 2×12 мм изготовлены из сплава марки

0Х25Ю5 (ЭИ292) и расположены на боковых стенках печи в виде зигзагообразной ленты с выводом концов через корпус печи.

Печь включена через четырехступенчатый трансформатор и рассчитана на питание от понизительного трансформатора со вторичным напряжением 13, 14, 15 в. Мощность печи 8 квт. Первичное напряжение в зависимости от сети предприятия 380 или 220 в. Число фаз 2, напряжение 380 в. Схема соединения нагревателей параллельная. Длина ленты с выводами 2 м. Число петель 5.

§ 135. Электрическая печь для купелирования проб конструкции Гинцветмета¹

Печь представляет собой круглый металлический каркас диаметром 630 и длиной 770 мм, выложенный шамотным кирпичом с рабочим пространством $450 \times 250 \times 170$ мм. Металлические нагреватели изготовлены из нихромовой проволоки диаметром 2 мм и расположены в виде спиралей вдоль боковых стенок и пода печи. На поду печи на подставки, вырезанные из пеношамотного кирпича, установлена керамическая плита.

¹ Н. Н. Попова. Обобщение опыта работы пробирных лабораторий в учреждениях и предприятиях г. Москвы. Отчет ЦНИГРИ, 1957.

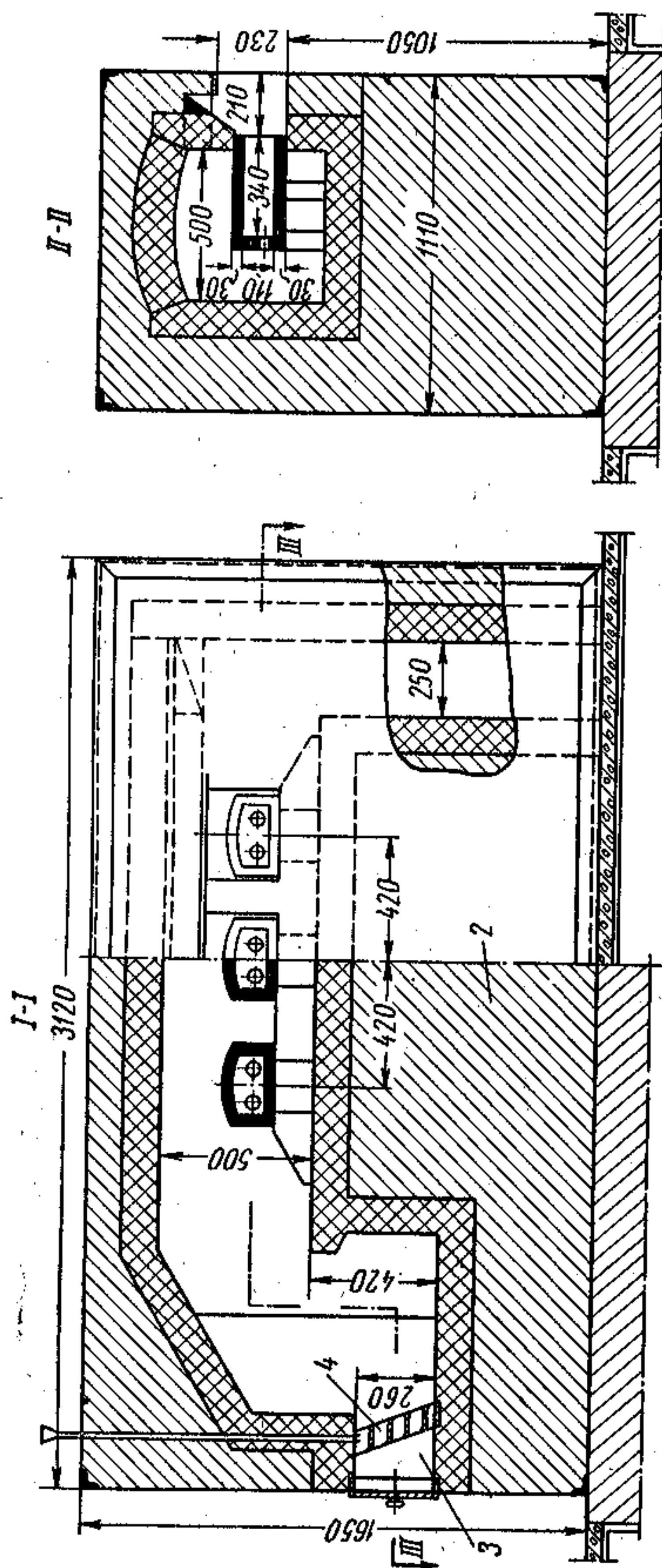
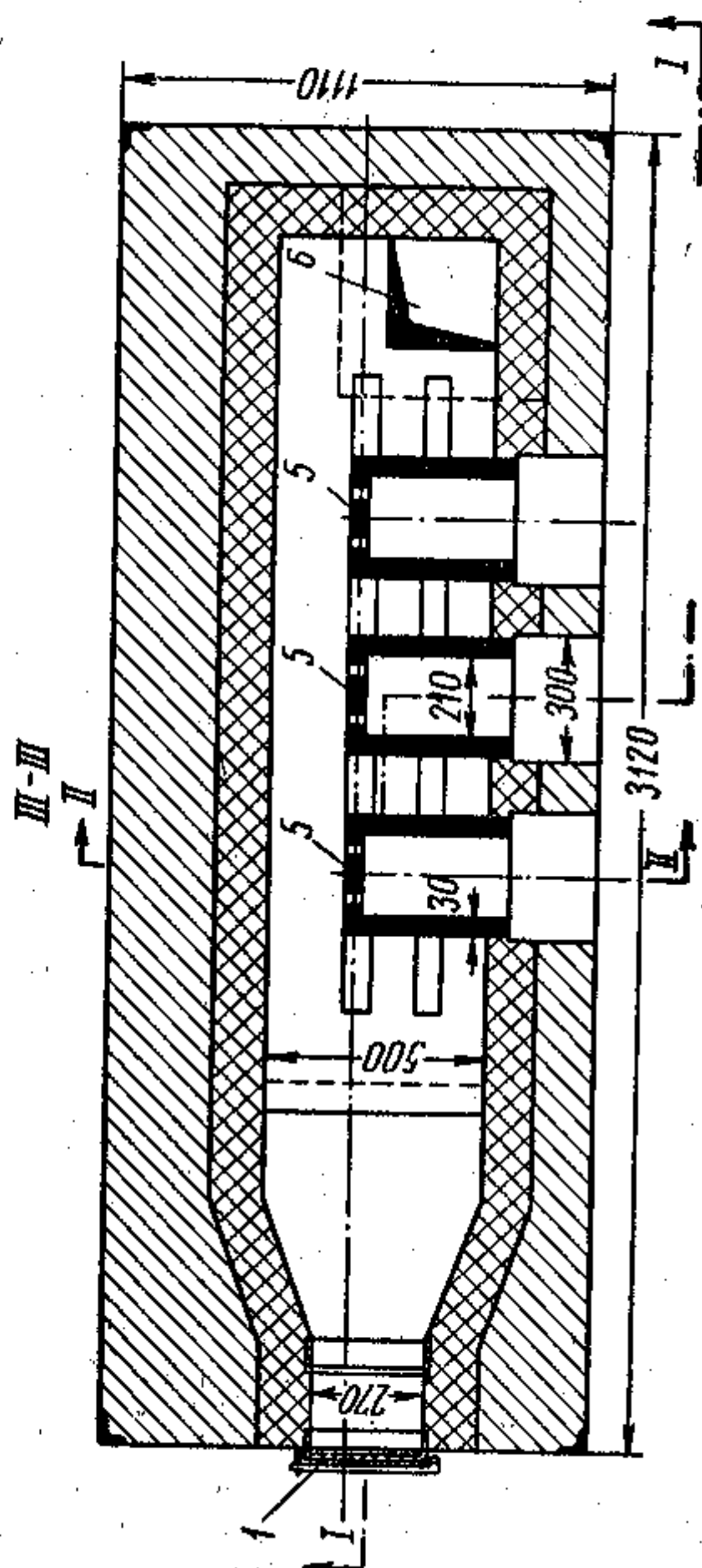


Рис. 166. Нефтяная муфельная печь:

1 — крышка печи; 2 — кирпичная кладка; 3 — топка; 4 — колосники; 5 — муфельные коробки; 6 — дымоход



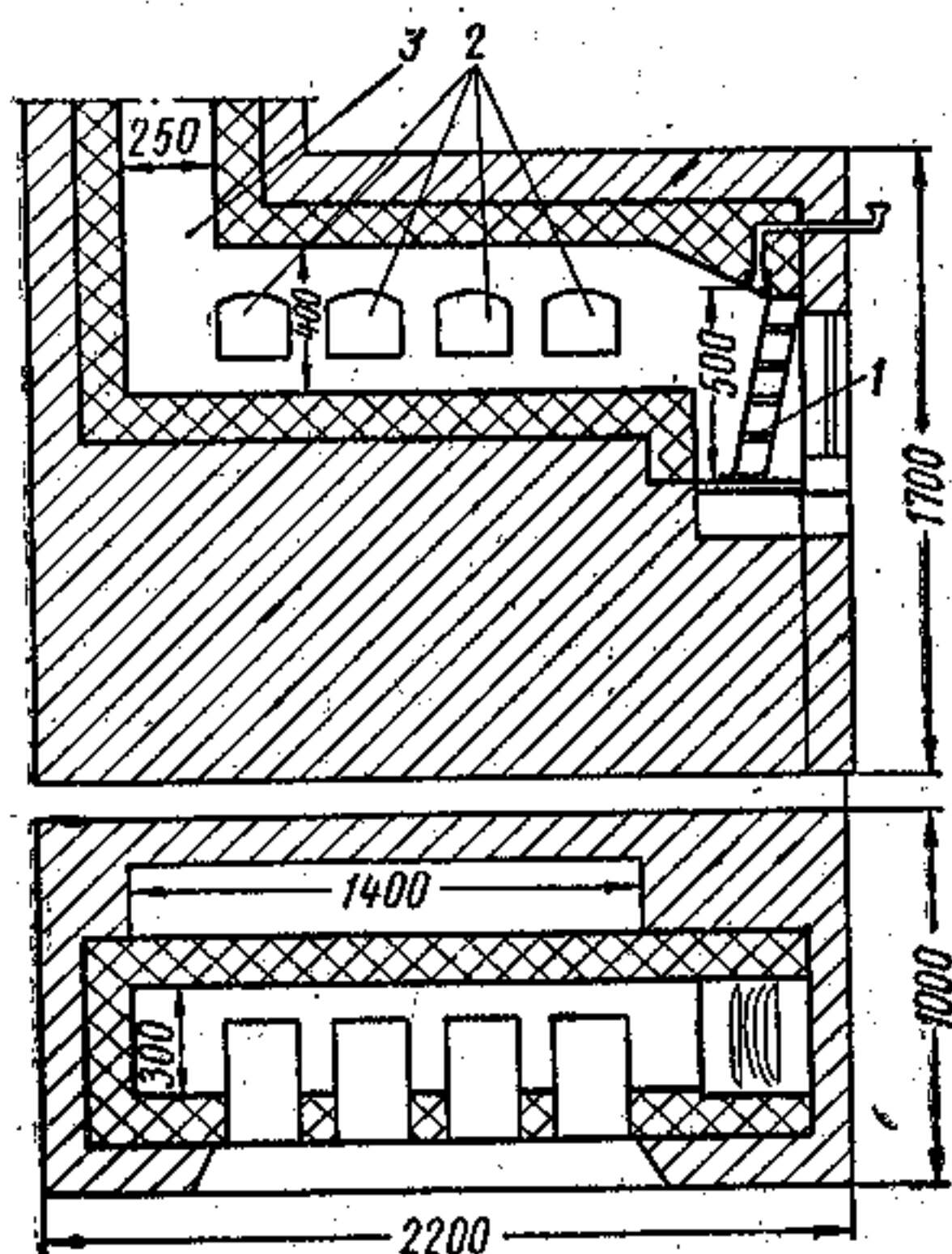


Рис. 167. Муфельная печь на жидком топливе:

1 — топка; 2 — муфельные коробки;
3 — дымоход.

Печь включается через пятиступенчатый трансформатор. Для автоматического регулирования температуры установлен контактный гальванометр. В печи установлена платина-платинородиевая термопара.

§ 136. Электрическая муфельная печь лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления

Электрический муфель рассчитан на одновременное купелирование 20 проб. Рабочая температура муфеля $850-900^{\circ}\text{C}$ (рис. 168). Муфельная печь работает на однофазном токе с напряжением 220 в. Мощность печи 1,8 кВт. В качестве нагревательного элемента использована нихромовая 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 глины (40%). Сверху спираль, закрыта слоем асбокартона и вставлена в корпус муфеля, представляющий собой жестяную коробку (рис. 169). Теплоизоляция создается набивкой из молотого асбеста.

§ 137. Электрические муфельные печи типа МП-1 и МП-2

Печи этого типа (рис. 170 и табл. 73) предназначены для аналитических работ,

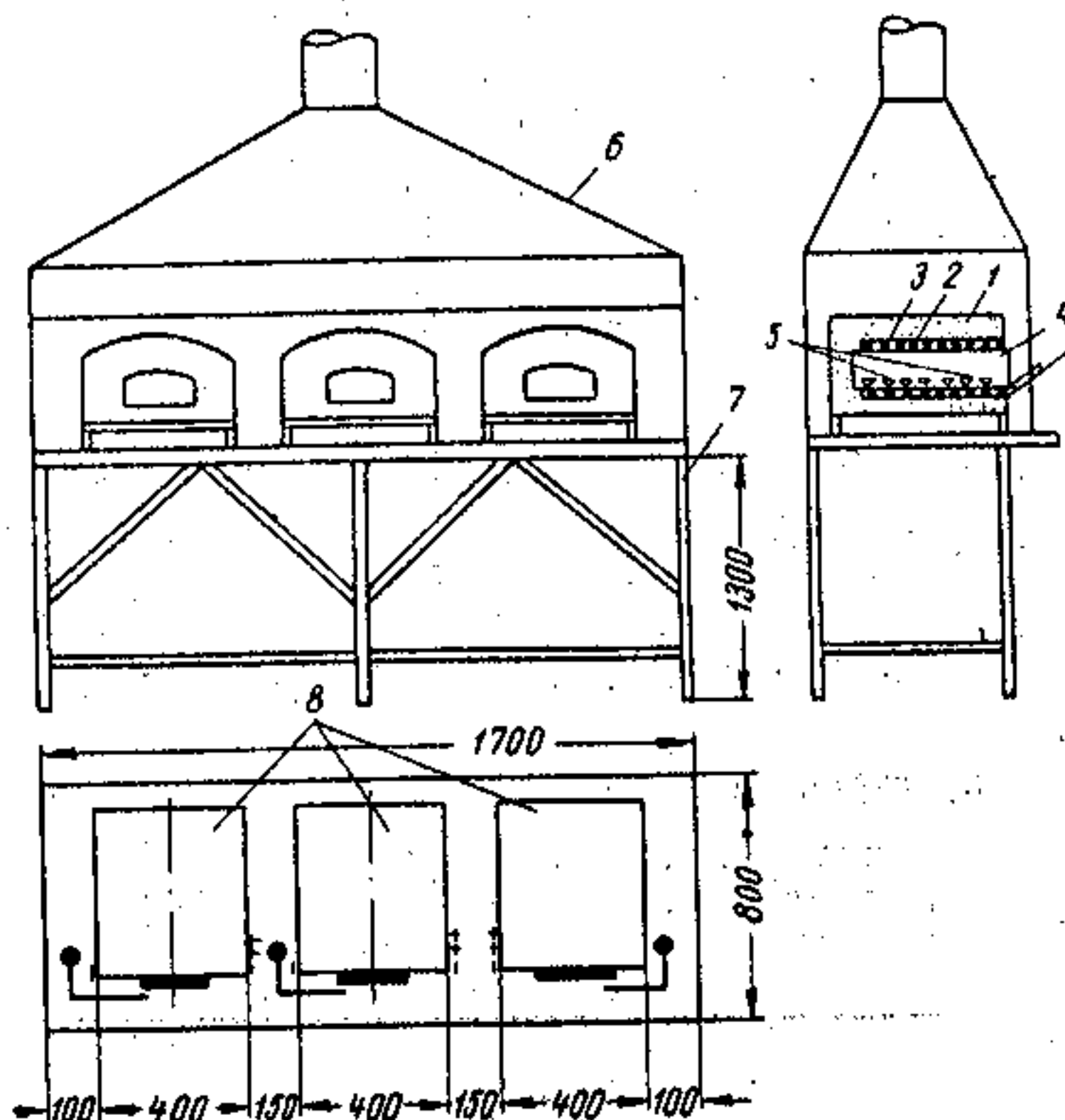


Рис. 168. Электрическая муфельная печь лаборатории Центрально-Казахстанского геологического управления:

1 — корпус муфеля; 2 — теплоизоляция из асбокартона; 3 — спираль нагревателя; 4 — керамический вкладыш; 5 — капли; 6 — стол; 7 — вытяжной зонт; 8 — муфельная печь

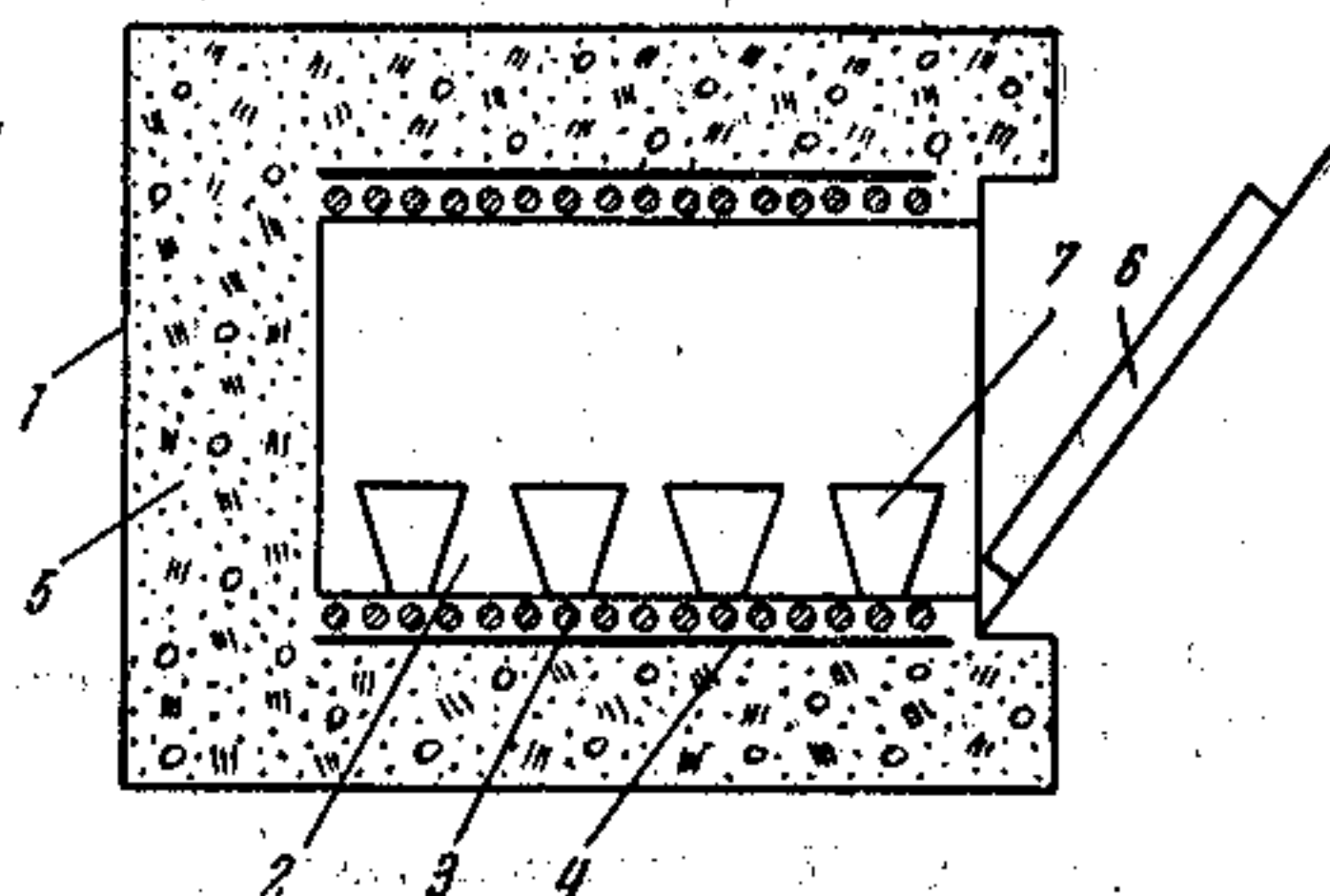


Рис. 169. Корпус электрической муфельной печи:

1 — корпус муфеля; 2 — муфельная коробка; 3 — нагревательная спираль; 4 — асбокартон; 5 — набивка из молотого асбеста; 6 — крышка; 7 — капли

приготовления сплавов, термической обработки металлов, прокаливания, отжига, обжига, озоления и т. д.

Регулирование температуры производится терморегулятором. На боковой стенке подставки печи смонтировано биметаллическое реле, контакты которого включают и отключают печь от сети. На подставке печи укреплен диск-указатель со шкалой в относительных единицах от 0 до 10 делений. Температура в печи контролируется термопарой.

Таблица 73

Технические данные печей

Показатели	Электрическая муфельная печь	
	МП-1	МП-2
Напряжение сети, в	220	220
Мощность, вт	1600	2600 ⁺³⁹⁰ ₋₁₈₀
Максимальная рабочая температура, °С	1000	1000
Время разогрева до 1000° С, мин.	90	150
Размеры рабочего пространства, мм:		
длина	210	300
ширина	137	175
высота	85	95

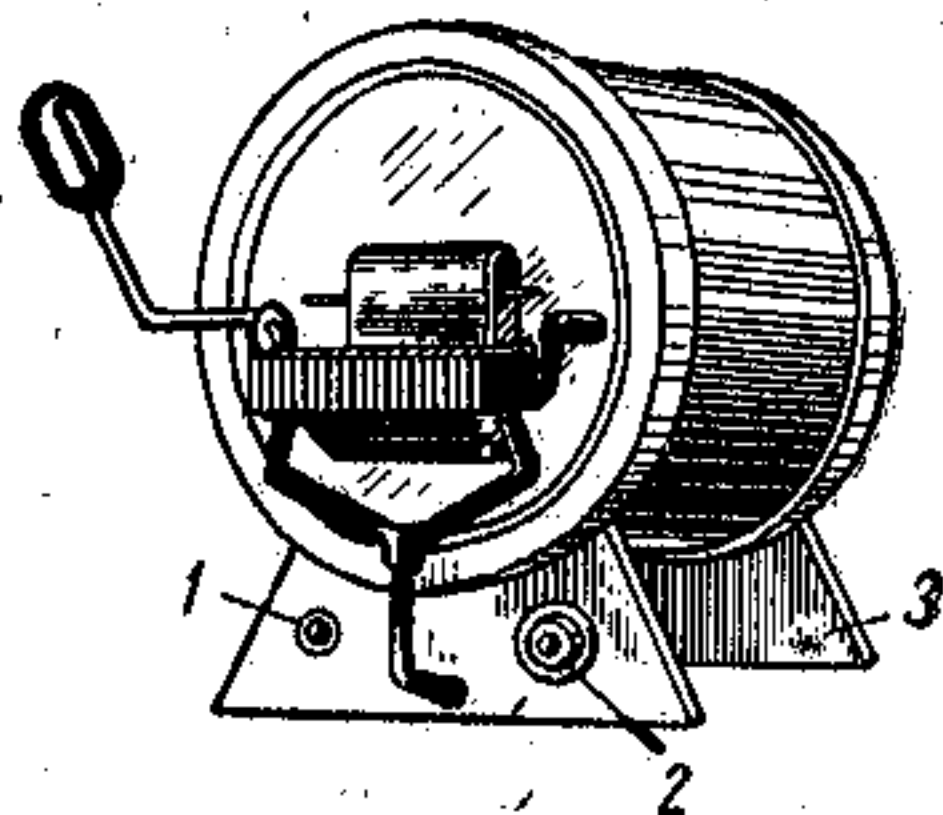


Рис. 170. Муфельная печь типа МП-2:

1 — сигнальная лампа; 2 — ручка терморегулятора; 3 — подставка

Автоматическое регулирование температуры от 500 до 1000° С.

§ 138. Электрическая муфельная печь конструкции ВНИИцветмета¹

Нагревательным элементом печи служит нихромовая 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.

¹ А. Ф. Бухарин. Печное хозяйство пробирной лаборатории. Отчет ВНИИцветмета, Усть-Каменогорск, 1958.

Мощность, кВт	2,6—3,5
Интенсивность излучения, вт/см ²	1,4
Максимальная рабочая температура, °С	950
Интервал автоматического регулирования температуры, °С	200—950
Время разогрева до температуры 950° С, ч	2,5
Размеры рабочего пространства, мм	95×175×295
Габаритные размеры печи, мм	566×525×603
Срок службы обмотки, ч	500

Электрическая схема печи показана на рис. 171.

Для получения напряжения на зажимах печи 110 в можно использовать схему (рис. 172) с применением автотрансформатора.

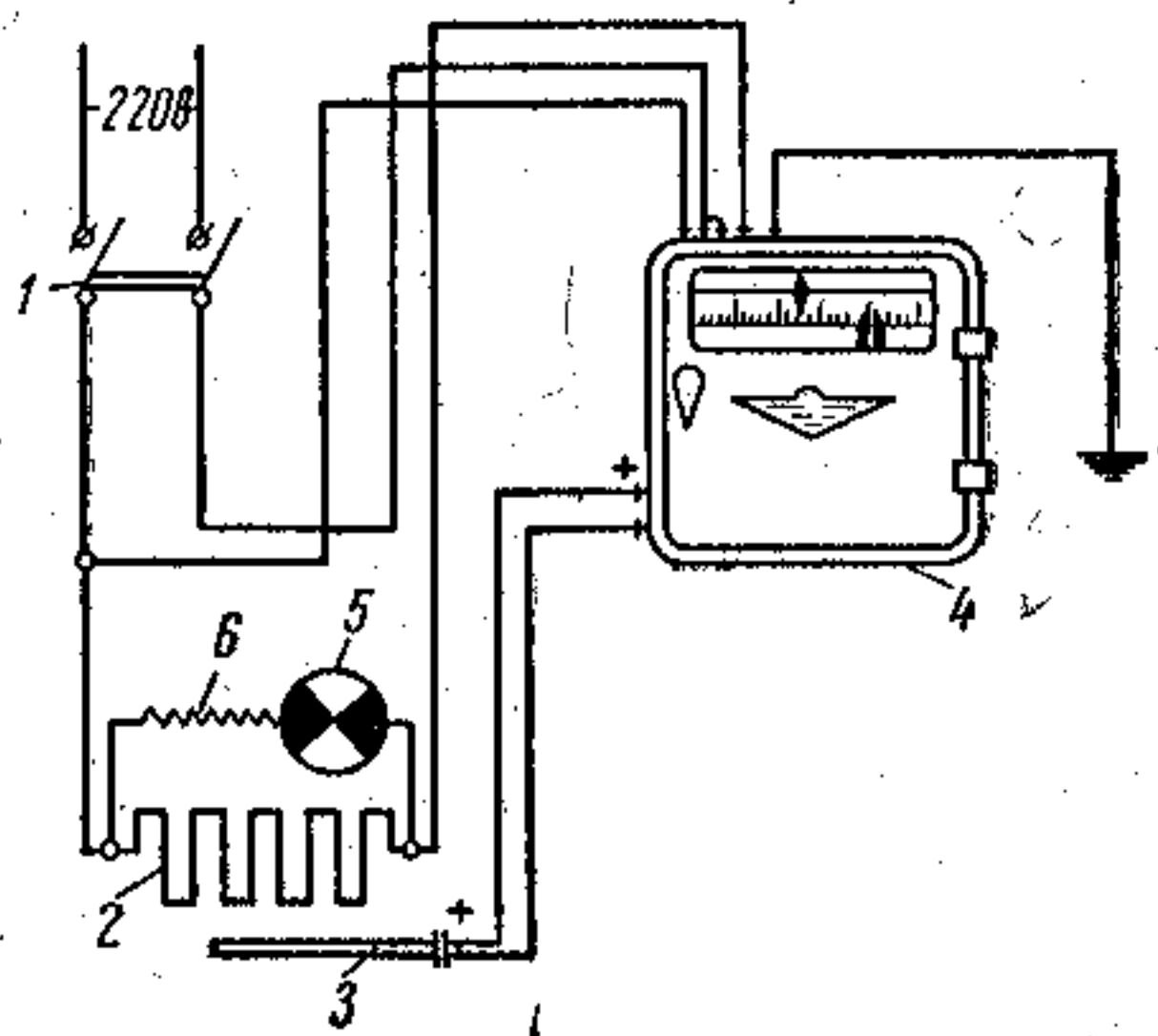


Рис. 171. Схема электрического оборудования печи ВНИИцветмета

1 — рубильник; 2 — нагревательный элемент; 3 — термопара; 4 — электронный терморегулятор; 5 — сигнальная лампа; 6 — добавочное сопротивление к лампе

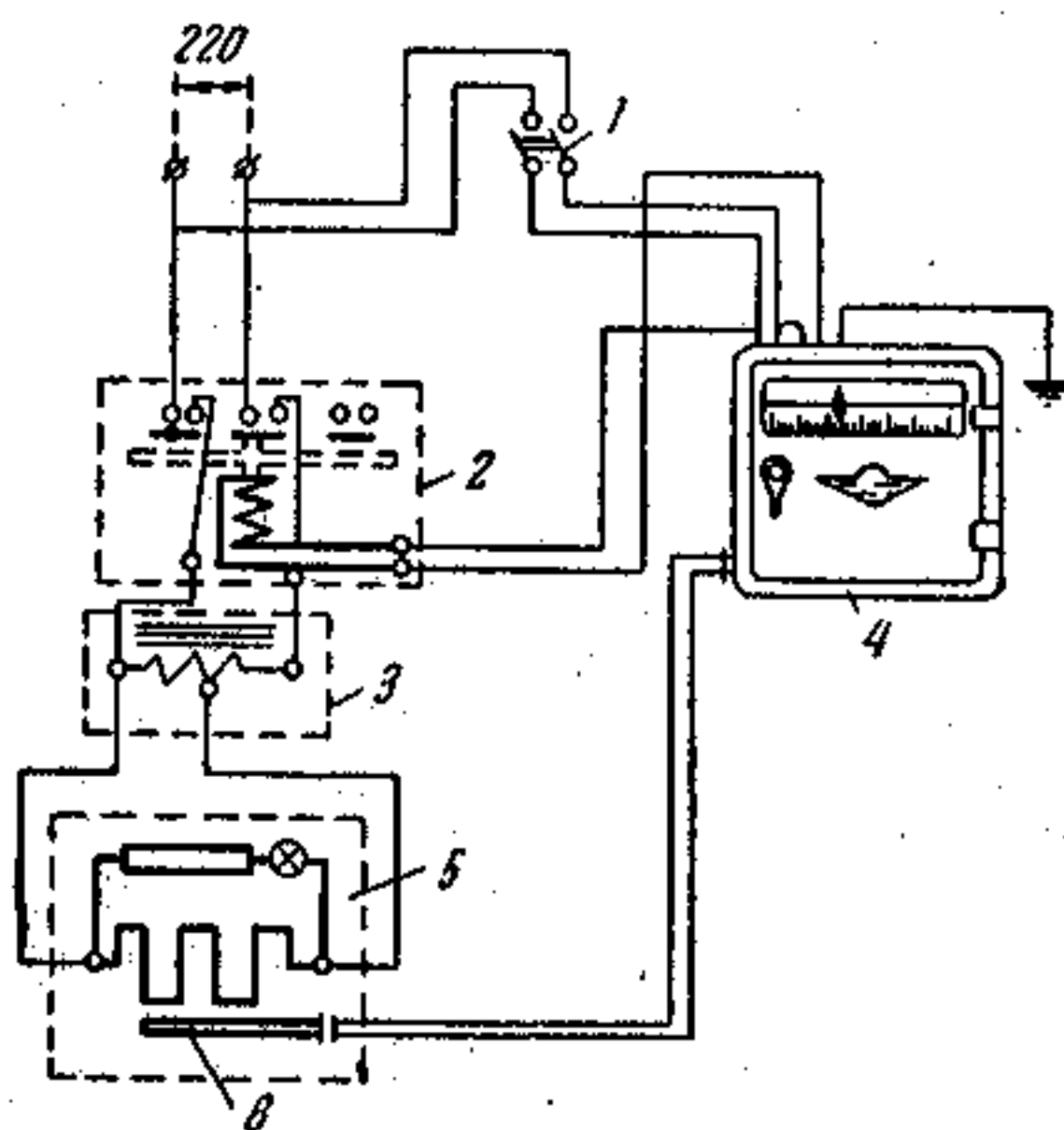


Рис. 172. Схема электрооборудования печи с применением трансформатора:

1 — рубильник; 2 — магнитный пускатель; 3 — автотрансформатор; 4 — терморегулятор; 5 — муфельная электропечь с сигнальной лампой и дополнительным сопротивлением к ней; 6 — термопара

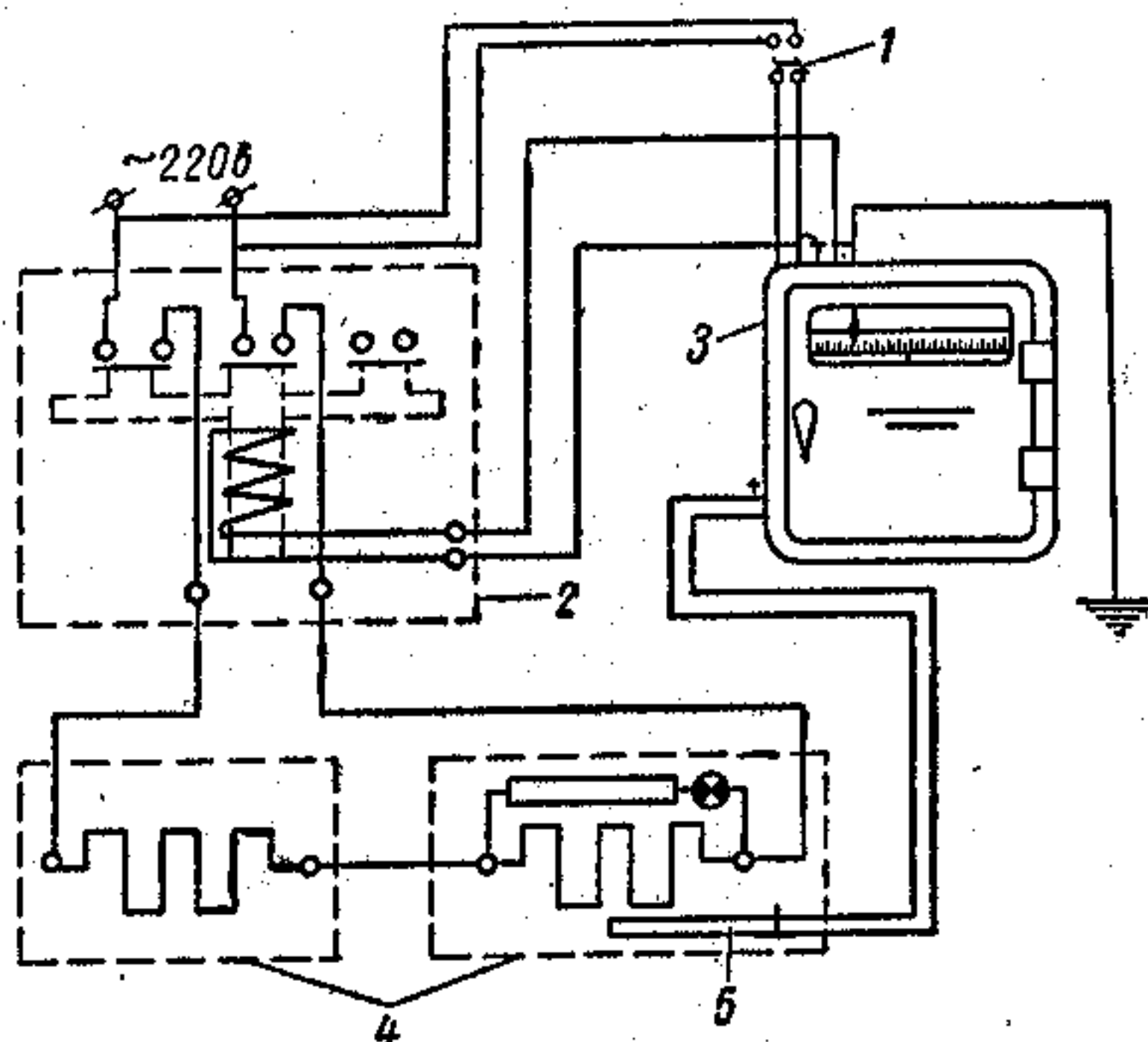


Рис. 173. Схема последовательного соединения двух низковольтных муфельных печей:

1 — двухполюсный рубильник; 2 — магнитный пускатель;
3 — электронный терморегулятор; 4 — муфельные печи;
5 — термопара

тора мощностью до 3,5 кВт. Эта же схема пригодна и для других напряжений, меньших 220 в. Если же трансформатора нет, то при диаметре обмотки 2,6 мм и длине 22,7 мм можно соединить последовательно две муфельные печи на напряжение 220 в (рис. 173). При этом на две печи потребуются один терморегулятор и одна термопара.

На рис. 174 дана электрическая муфельная печь с металлическими нагревателями.

§ 139. Муфельная печь с силитовыми нагревателями типа МПС

Основные параметры печи приведены ниже.

Мощность (наибольшая), кВт	9,9
Интенсивность излучения, вт/см ²	15
Максимальная рабочая температура, °С	950
Время разогрева до температуры 950°С, ч	2
Размеры рабочего пространства, мм	95×175×295
Наружные размеры муфельной коробки, мм	110×190×305
Габаритные размеры печи, мм	550×600×780

В печи установлено шесть силитовых нагревателей размером 14×250 мм. Автоматическое регулирование температуры от 200 до 950°С.

На рис. 175 показана муфельная печь с силитовыми нагревателями, а электрическая схема печи МПС представлена на рис. 176.

§ 140. Электроплавильная печь фирмы «Siebert» с силитовыми нагревателями

Печь может быть использована для купелирования, а также шербе-рования и тигельной плавки небольших навесок. В печи установлено 12 силитовых стержней № 12 диаметром 12 и длиной 150 мм с утолщенными концами по 4 стержня в секции. Расположение стержней верхнее — по своду печи. Силитовая печь включается через регулировочный четырехступенчатый автотрансформатор. Управление печью осуществляют через выключатель, который подает ток в магнитный пускатель, откуда ток распределяется по секциям печи.

В печь вмонтирована термопара. Установленный гальванометр или регулятор температуры служит для показания температуры печи, а также автоматического отключения и включения. Предельная температура печи 1300°С. Размеры рабочего пространства силитовой печи: длина 400, ширина 180 и высота 120 мм.

§ 141. Силитовая печь Московского завода специальных сплавов

Печь скомплектована с контактным гальванометром или потенциометром, регулирующим температуру в заданных пределах. Общий вид силитовой печи завода спецсплавов представлен на рис. 177.

Техническая характеристика печи приведена ниже

Тип печи	Камерная
Размеры камеры, мм	150×150×300
Тип нагревателей	Силитовые стержни
Размеры нагревателя	d=8 мм, l=150 мм
Количество стержней, шт.	9
Максимальная температура, °С	1300
Время разогрева до рабочей температуры, ч	2—2,5
Футеровка печи	Кирпич хромомagneзитовый
Мощность печи, кВт	3
Напряжение, в	220

§ 142. Камерная электропечь типа КО-14

Электропечь Elektro-industrieofenbau Rötchild (ГДР) состоит из металлического корпуса, выложенного внутри огнеупорной футеровкой. Печь нагревается 7 силитовыми стержнями, допускающими максимальную рабочую температуру 1350°С. В печи установлена термопара. В комплект печной установки входит электрошкаф, в котором расположена вся аппаратура, необходимая для регулировки температуры. Регулятор с опускающейся дужкой показывает на измерительном приборе температуру и регу-

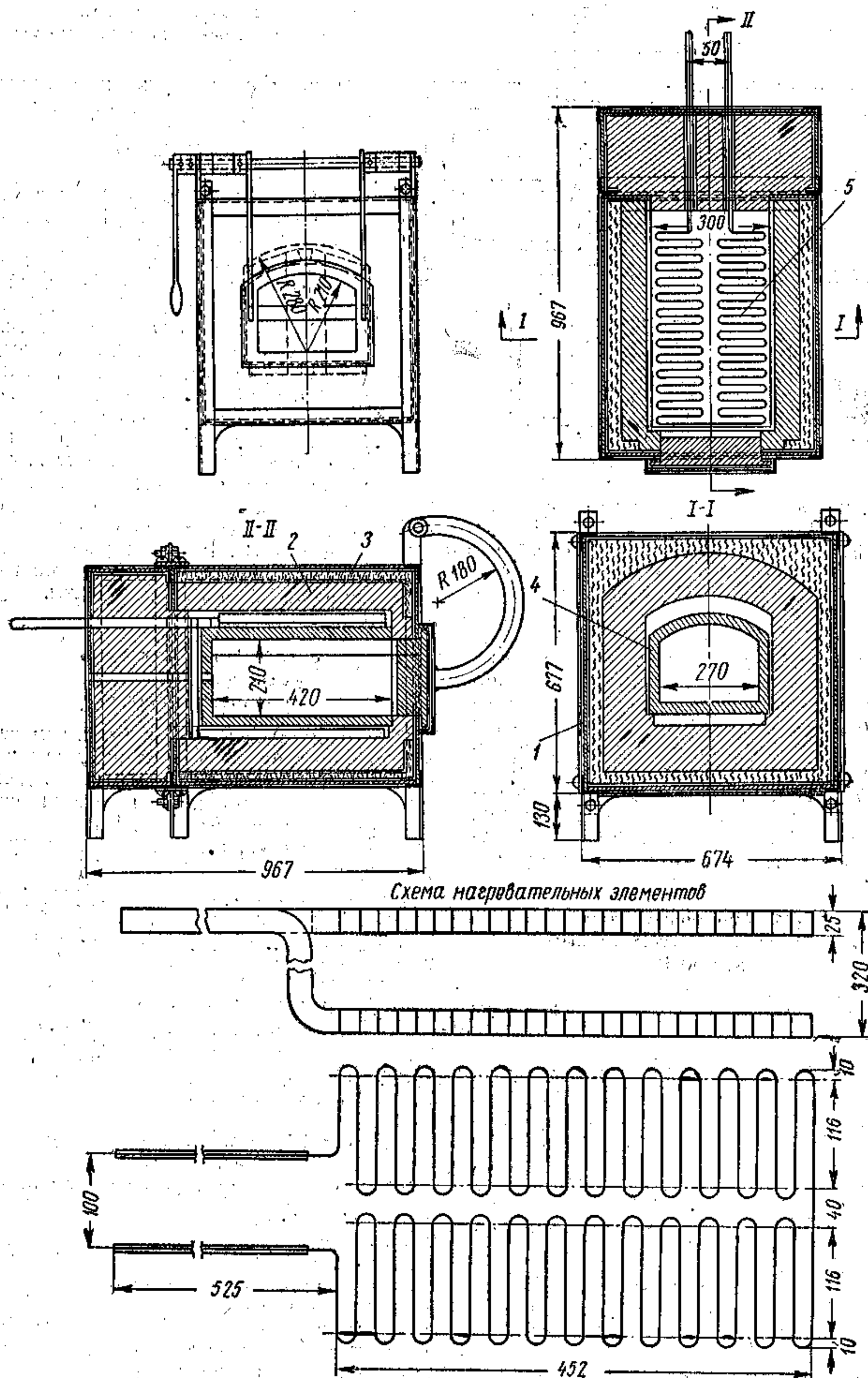


Рис. 174. Муфельная печь с металлическими нагревателями:

1 — корпус печи; 2 — шамотный кирпич; 3 — вермикулит; 4 — муфель; 5 — нагреватель

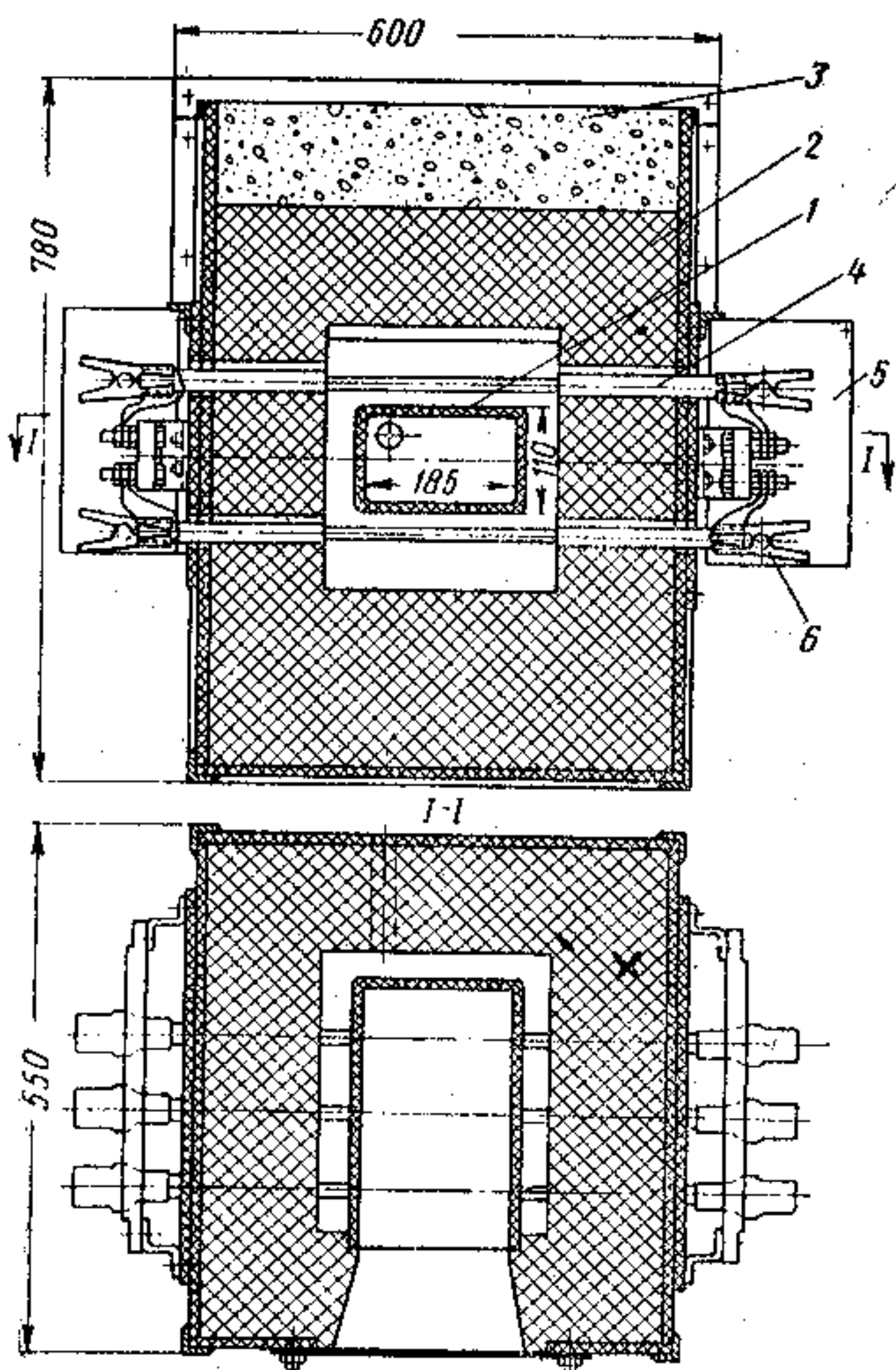


Рис. 175. Муфельная печь с силитовыми нагревателями типа МПС:

1 — муфельная коробка; 2 — кладка печи; 3 — засыпка; 4 — силитовые стержни; 5 — ограждение; 6 — зажим

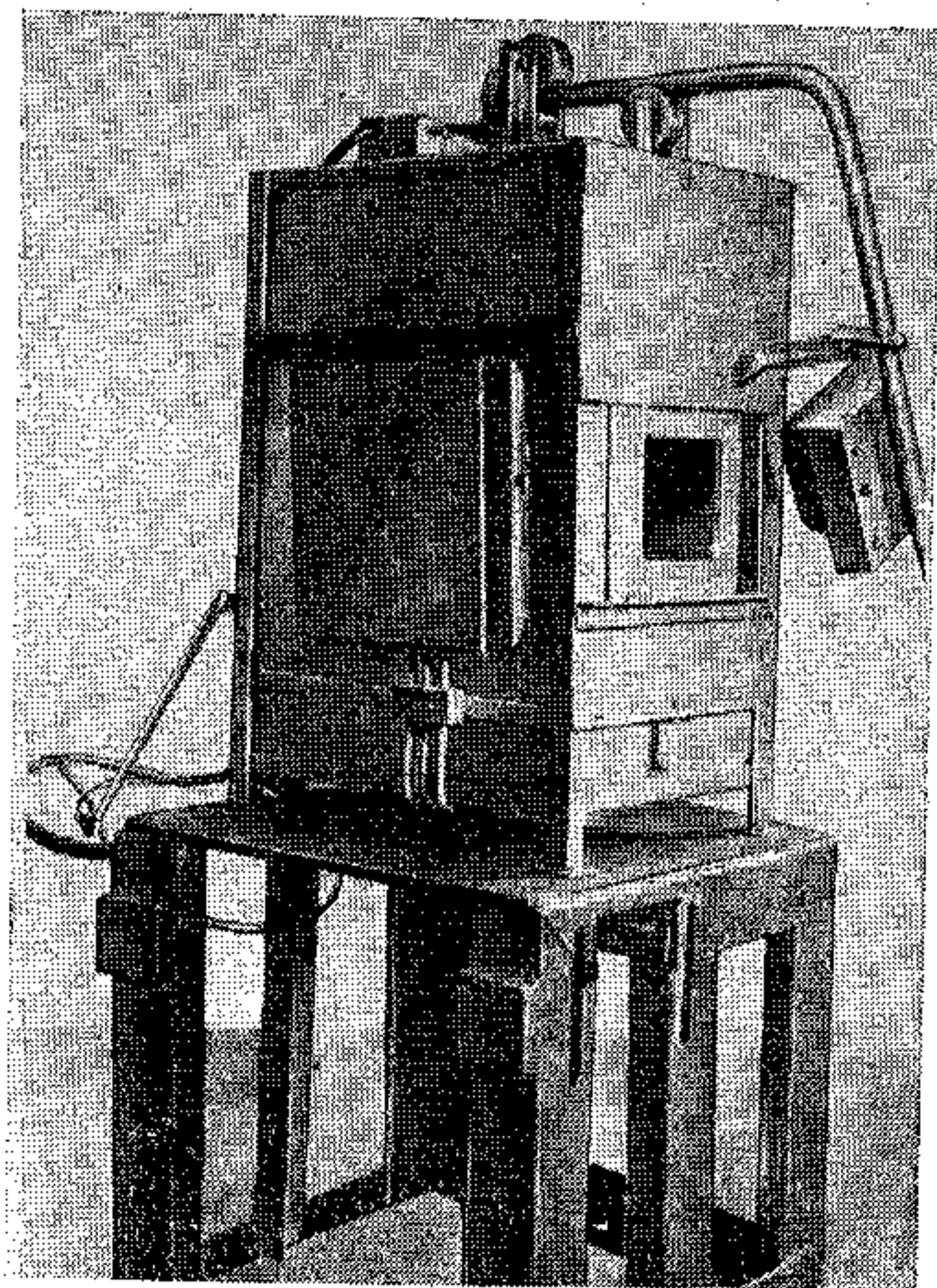


Рис. 177. Общий вид силитовой печи Московского завода спецсплавов

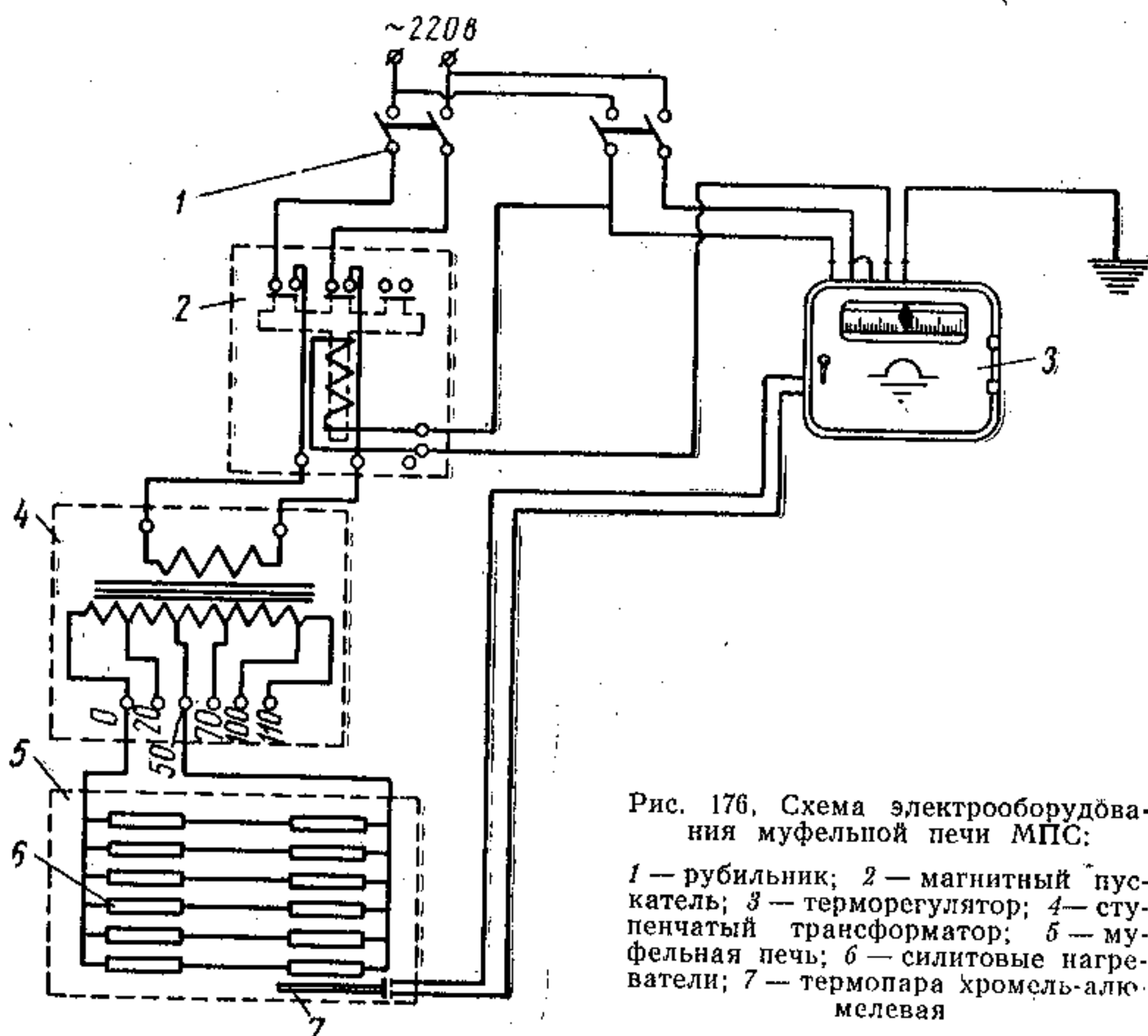


Рис. 176. Схема электрооборудования муфельной печи МПС:

1 — рубильник; 2 — магнитный пускатель; 3 — терморегулятор; 4 — ступенчатый трансформатор; 5 — муфельная печь; 6 — силитовые нагреватели; 7 — термопара хромель-алюмелевая

лирует ее с помощью вмонтированного механизма в соответствии с заданной величиной. Техническая характеристика печи КО-14 приведена ниже.

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	8×150
Размеры рабочего пространства, мм	250×150×100

§ 143. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для пробирных печей

В практике пробирных работ огнеупорные материалы широко применяются для строительства и ремонта плавильных печей и изготовления пробирной посуды. К ним относятся: огнеупорная глина, шамотный порошок, шамотный, магнезитовый или диатомовый кирпич и ряд тепловых изоляционных материалов (легковесный шамотный кирпич, асбестит, диатомит, шлаковата и пр.).

Огнеупорные глины высокого качества обычно содержат не менее 45% окиси алюминия и отличаются высокой температурой плавления. Для целей пробирных работ важнейшим свойством глин является их пластичность. Для снижения пластичности глины к ней иногда добавляют отошающие вещества (кварц, шамотный порошок и др.). Шамотный кирпич обычно готовят из 50—60% шамотного порошка и 50—40% огнеупорной глины. Нормальный шамотный кирпич марки Н-1 (ГОСТ 4247—48) используют для кладки печей, дымоходов, боровов и других тепловых устройств.

Для рабочей футеровки печей при температуре плавильного пространства в пределах 1250—1400°С применяются шамотные изделия марок АЛ-1,3, БЛ-1,2; БЛ-1.

Для наружной теплоизоляции печей рекомендуется кирпич класса В (марки ВЛ-0,8 и ВЛ-0,6).

Для обеспечения тепловой изоляции электрических печей удобно пользоваться легковесными шамотными изделиями с объемной массой 0,4 г/см³ (ГОСТ 5040—49, марка БЛ-0,4).

Для изготовления капелей в пробирных лабораториях используют магнезитовый кирпич и магнезитовый металлургический порошок. Мертвообожженный магнезит (1600°С) отличается высокой огнеупорностью и успешно сопротивляется разъедающему действию пробирных реагентов. Изготавливаемый огнеупорной промышленностью магнезитовый порошок в зависимости от его крупности подразделяется на три марки (табл. 74).

Таблица 74

Марки магнезитового порошка

Марка МПЭ (ТУ—260)		Марки (ТУО—40)		
Размер зерен мм	Содержание класса, % не более	Размер зерен мм	МПК	МПМ
			Содержание класса, %	
До 0,8	15	До 2	≤40	≤75
0,8—8	75	2—15	≥60	≥25
8—10	10	В том числе свыше 15	≤6	≤3

Изделия, изготовленные из смеси магнезита с хромовой рудой, называются хромомагнезитовыми. Пробирные шерберы, изготовленные из смеси указанного состава, отличаются высокой огнеупорностью и антикоррозионными свойствами.

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Взвешивание в пробирном анализе — важная операция, определяющая степень точности анализа благородных металлов. Для этой цели в пробирных лабораториях пользуются пробирными (корольковыми) весами, имеющими более высокую чувствительность по сравнению с аналитическими весами.

Хорошие пробирные весы дают возможность взвешивать с точностью до 0,01 мг. Необходимость столь высокой точности 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 удовлетворительна для пробирного анализа, но находится на пределе требований, предъявляемых к нему.

Основное требование, предъявляемое к пробирным весам, это быстрое качание указателя шкалы с полным колебанием в течение 10—15 сек. Кроме того, весы должны быть достаточно устойчивы для сохранения их установки по отношению к нулевой точке шкалы.

Предельно допустимая нагрузка на чашки пробирных весов сравнительно невелика и составляет 0,5—1,0 г.

Для пробирных лабораторий необходимо по крайней мере четыре типа весов: весы столовые, весы технические I класса, аналитические и пробирные весы.

§ 144. Столовые весы

Столовые весы служат для приблизительных взвешиваний и могут быть использованы для взвешивания флюсов. Точность взвешивания на этих весах обычно выражается в граммах.

§ 145. Весы технические I класса

Для взвешивания руды, восстановителя и других материалов в лабораториях широко применяются весы с наибольшей нагрузкой 200 и 1000 г, дающие возможность взвешивать с точностью до десятков миллиграммов. Эти весы известны под названием: весы технические, теххимические и т. д.

Перед пользованием весами необходимо проверить по отвесу правильность их установки, что достигается с помощью регулировочных винтов.

На точных весах ни в коем случае не допускается взвешивать груз больший, чем указано на коромысле. Арретир весов сле-

дует поднимать и опускать плавно, без толчков и ударов. Весы должны содержаться в чистоте.

§ 146. Аналитические весы

Очень часто в пробирных лабораториях устанавливаются аналитические весы, дающие возможность взвешивать с точностью до десятых долей миллиграммов. Эти весы служат для точных взвешиваний и имеют обычно предельную нагрузку до 200 г.

§ 147. Пробирные весы

Пробирные весы дают возможность производить взвешивание до сотых долей микрограмма и применяются для взвешивания корольков и корточек в пробирном анализе. Основные условия, характеризующие качество весов:

- 1) степень чувствительности;
- 2) величина имеющейся неравноплечности;
- 3) постоянство показаний.

Чувствительностью называется та величина (масса) грузика, которая способна отклонить стрелку весов на одно деление шкалы. Чем меньше величина массы этого грузика, тем больше чувствительность весов. О чувствительности пробирных весов можно судить по изменению показаний стрелки после перегрузки одной из чашек на 0,01 мг при помощи рейтера.

Необходимо также знать величину имеющейся в весах неравноплечности, так как от этого в значительной степени зависит результат взвешивания. Если в весах имеется неравноплечность, необходимо прибегать к особым приемам взвешивания, позволяющим получать достаточно точные результаты взвешивания.

Неравноплечность весов проверяют следующим образом. Устанавливают ненагруженные 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.

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 разниться

один от другого. Причиной этого, помимо неизбежных ошибок оператора, будет неустойчивость, или непостоянство показаний взвешивания. Очевидно, что чем устойчивее показания весов, тем лучше их качество.

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 неравноплечность.

§ 148. Определение точки равновесия весов

Точка равновесия весов определяется 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.

При трех отсчетах получим

$$\frac{l_1 + l_2}{2}; \frac{l_2 + l_3}{2} \text{ или } L = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4},$$

где L — положение стрелки, которое она заняла бы после остановки колебаний, т.е. точки равновесия весов.

Например, при наблюдении получены следующие три отсчета: $l_1=17$, $l_2=2.7$ и $l_3=15.6$, тогда

$$L = \frac{17,0 + 2 \cdot 2,7 + 15,6}{4} = \frac{38,0}{4} = 9,5.$$

§ 149. Определение чувствительности весов

Чувствительность весов обычно определяют при наибольшей их нагрузке и на $\frac{1}{10}$ часть нагрузки. На чашки весов помещают одинаковые по массе гири, равные предельной или $\frac{1}{10}$ 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 основа из трех отсчетов показаний стрелки вычисляют точку равновесия весов L_2 .

Весовое значение чувствительности весов определяют по формуле

$$S = \frac{r}{L_2 - L_1} \text{ мг.}$$

Например, из трех отсчетов показаний стрелки определили

$$L_1 = \frac{15,0 + 2 \cdot 6,2 + 13,0}{4} = 10,1$$

и

$$L_2 = \frac{19,2 + 2 \cdot 6,5 + 18,2}{4} = 12,6.$$

Если дополнительный грузик r взят 5 мг, то чувствительность весов будет

$$S = \frac{5}{12,6 - 10,1} = \frac{5}{2,5} = 2,0 \text{ мг.}$$

В пробирных лабораториях предприятий цветной металлургии в настоящее время для взвешивания золотосеребряных корольков и золотых корточек используют весы следующих марок и фирм: микроаналитические ВМ-20 (завод «Госметр», г. Ленинград), пробирные ПР-500 завод «Госметр»), корольковые весы (заграничных фирм Sartorius, Oertling, Ruprecht, Bunge и др.).

В последнее время многие лаборатории заводов цветной металлургии пользуются специальными микроаналитическими весами марки СМД-1000, изготавливаемыми заводом «Госметр».

§ 150. Весы микроаналитические ВМ-20

Весы микроаналитические типа ВМ-20 предназначены для точных взвешиваний малых навесок при производстве анализов в химических и физических лабораториях. Кроме того, эти весы могут применяться для обычного взвешивания веществ в пределах до 20 г.

На коромысле весов укреплена микрошкала с отсчетом от 0 до 1 мг. Микрошкала с помощью оптического устройства проектируется на экран.

Техническая характеристика весов приведена ниже.

Предельная нагрузка, г	20
Цена деления оптической шкалы, мг	0,01
Цена зубового деления рейтерной шкалы, мг	0,1
Отсчет по оптической шкале, мг	до 10
Рейтерная шкала	Второго типа с "0" слева
Масса рейтера, мг	5
Погрешности весов и рейтера, мг, не более:	
от непостоянства показаний	0,02
от неравноплечности:	

при выпуске с завода	0,03
при эксплуатации	0,1
Допуск на массу рейтера, мг	0,02
Точность измерения массы рейтера, мг	$\pm 0,005$
Габаритные размеры, мм	$430 \times 410 \times 425$
Масса, кг	17

К весам ВМ-20 прикладывается комплект гирь типа Г01-20, имеющий следующую характеристику: гири из нержавеющей стали 10, 5, 2, 2, 1 г; гири и рейтер из алюминия 500, 200, 100, 100, 50, 20, 10, 10, 5 мг, рейтер 5 мг.

Микроаналитические весы, имея большую чувствительность, по конструкции не приспособлены для взвешивания золотосеребряных коромыслов и особенно золотых корточек. Эти весы не имеют специальных ча-

Предельная нагрузка, мг	1000
Цена деления шкалы отклонения коромысла весов, мг/дел	0,01
Вариация показаний весов, мг, не более	0,01
Погрешность из-за неравноплечности при предельной нагрузке коромысла, мг, не более	0,01
Диапазон измерения посредством наложения гирь гиревыми механизмами, мг	1—999
Габаритные размеры, мм	$370 \times 380 \times 345$
Масса, кг	12

шечек, кроме того, они не устойчивы в работе, часто теряют нулевую точку.

§ 151. Весы пробирные типа ПР-500

Весы пробирные (рис. 178) — прибор для точного определения массы вещества до 500 мг, применяются в пробирных лабораториях и лабораториях заводов цветной металлургии для взвешивания золота, серебра и платины. К весам обычно дается миллиграммовый разновес.

Техническая характеристика весов приведена ниже:

Максимальная грузоподъемность, мг	500
Чувствительность при предельной нагрузке, мг	0,03
Погрешность из-за неравноплечности, мг	0,03
Габаритные размеры, мм	$450 \times 220 \times 440$
Масса, кг	10

§ 152. Специальные микроаналитические весы СМД-1000

Специальные микроаналитические весы (рис. 179) с демпферным успокоителем марки СМД-1000 предназначены для точного взвешивания массы золота, серебра, платины и других драгоценных металлов и минералов в пробирных, золотосплавочных и приисковых лабораториях, а также в лабораториях научно-исследовательских институтов и заводов цветной металлургии.

Весы снабжены смонтированными в них гиревыми механизмами, служащими для наложения и снятия специальных миллиграммовых гирь на планку серьги.

Для взвешивания специальных навесок на аффинажных заводах к весам прилагается комплект гирь, масса которых выражена в пробах.

Микрошкала имеет две отсчетные шкалы с делениями: верхняя — для обычного отсчета сотых долей миллиграмма, нижняя — для отсчета в пробах.

Управление наложением гирь производят с помощью вращающихся лимбов.

С левой стороны весов смонтирован механизм подачи чашки в окно передней стенки витрины.

Техническая характеристика весов СМД-1000 приведена ниже.

В комплект поставки весов включается следующее оборудование.

1. Кольцевые миллиграммовые гири:

Масса гирь, мг	1	2	5	10	20	50	100	200	500
Число, шт.	2	1	1	2	1	1	2	1	1

2. Гири специальные ГСМ в пробах следующего набора:

Масса гирь, пробы	10	20	40	100	200	400	1000
Число, шт.	2	2	1	1	2	1	1

3. Понижающий трансформатор типа Т-1А

на 220 или 127 в с концами проводов, штепселем и наконечниками.

4. Электролампочки А17 на 6—8 в 2 шт.

5. Подставки под ножки 3 шт.

При эксплуатации весов необходимо следить за тем, чтобы в помещении поддерживалась температура в пределах $20^\circ\text{C} \pm 2$, причем перепад температуры во время взвешивания не должен быть более $0,1^\circ\text{C}$.

Проверку весов можно производить не ранее чем через 24 ч после их установки и регулировки.

Эксплуатацию весов можно начинать через 3—4 ч после установления в помещении постоянной температуры. Во время эксплуатации нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной.

Взвешиваемое тело разрешается помещать и снимать механизмом наложения только при закрытом изолире.

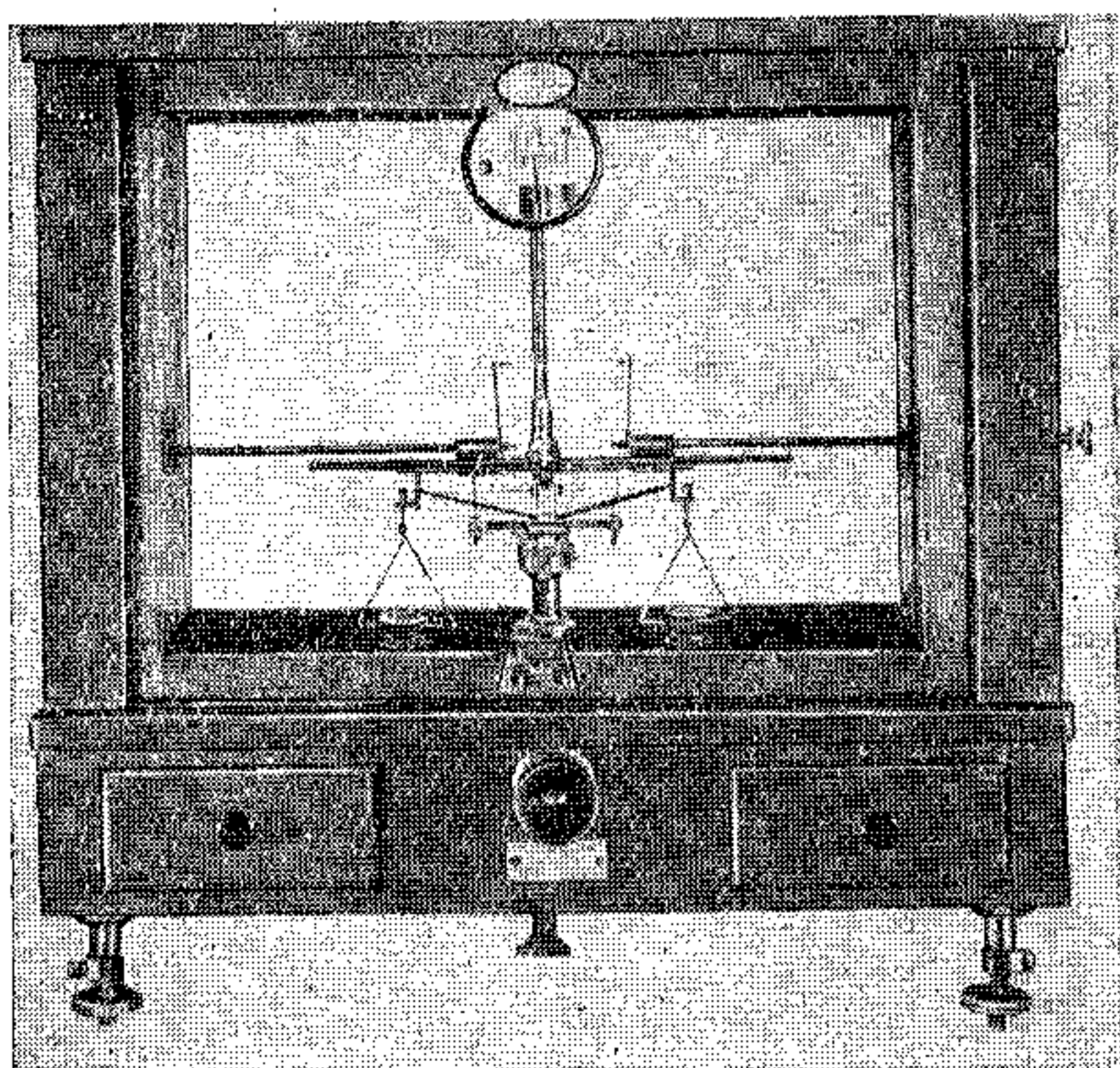


Рис. 178. Весы пробирные типа ПР-500

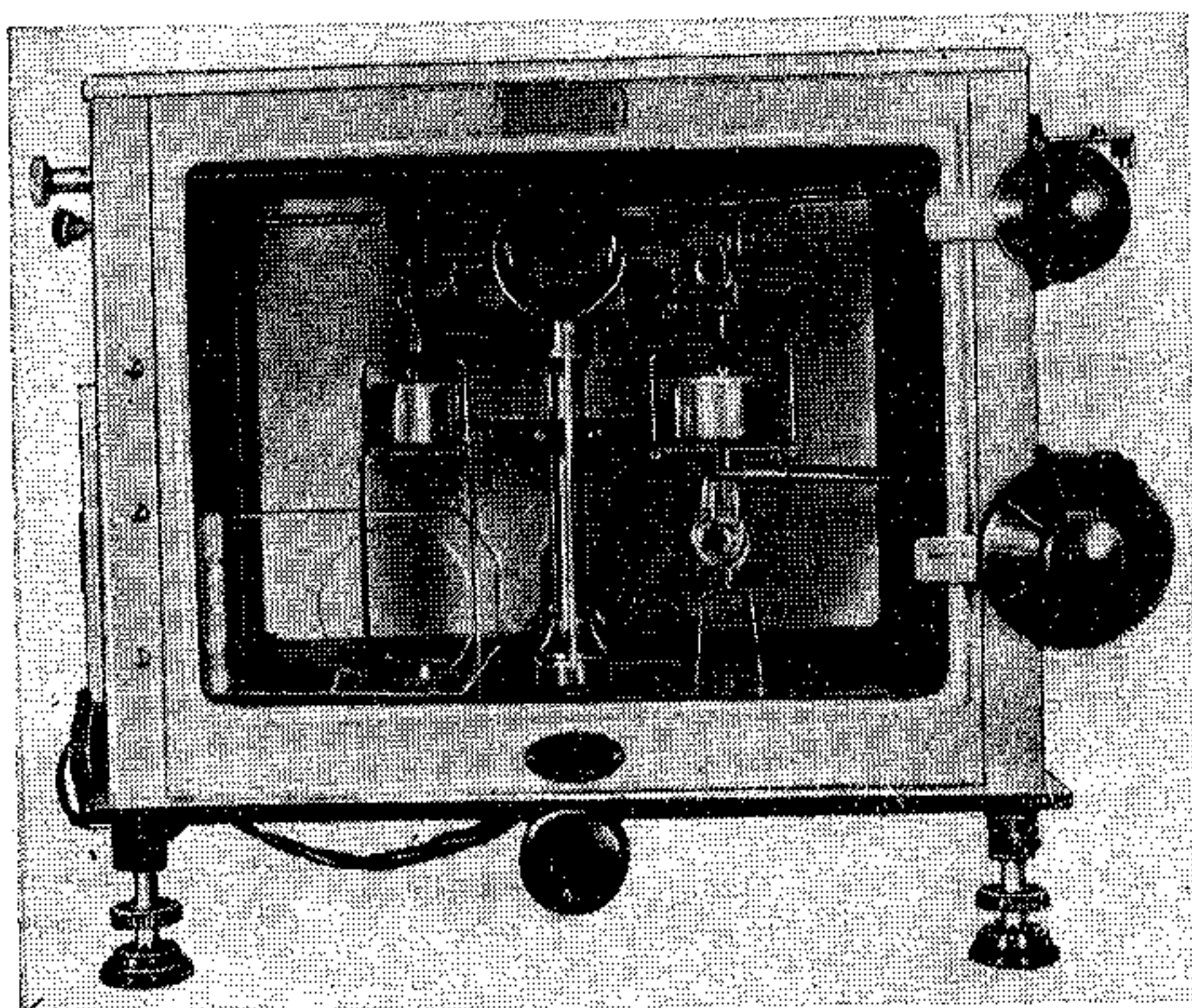


Рис. 179. Специальные микроаналитические весы СМД-1000

Накладывать и снимать взвешиваемое тело механизмом наложения чашки нужно плавным и осторожным поворотом маховичка, чтобы не вызывать раскачивания подвески. Открывать и закрывать изолир нужно плавным осторожным вращением маховичка, причем закрывать изолир следует в тот момент, когда стрелка весов проходит мимо среднего деления.

Взвешивание тел нужно производить лишь тогда, когда они достигли температуры окружающей среды.

Перед началом взвешивания рекомендуется приоткрыть выдвижные дверцы весов на 10—15 мин для выравнивания температуры наружной среды и внутри витрины весов.

В нерабочем положении весов коромысло должно быть изолировано и на чашках никаких нагрузок не должно быть.

На весах установлена двухсторонняя оптическая шкала, плюсовые и минусовые значения которой имеют соответствующее обозначение знаками (+) или (—) при каждой цифре, отмечающей десятки сотых долей миллиграмма.

§ 153. Разновесы

Для получения точных результатов взвешивания, помимо весов требуемого качества, необходимо иметь и выверенные с соответствующими поправками разновесы.

Наборы гирь, составленные по определенной системе для весов данного класса точности и грузоподъемности, называются разновесами.

Каждые из вышеописанных типов весов должны быть снабжены соответствующим разновесом. Для определения содержания благородных металлов в рудах, продуктах их обработки и отходах металлургического производства в Советском Союзе применяется метрическая система мер с выражением содержания металла в граммах в одной тонне данного вещества. Комплект аналитического разновеса состоит из гирь от 500 до 1 г, пробирного — от 500 до 1 мг.

Необходимым дополнением аналитического и пробирного разновесов является рейтер (особая проволочная гиря подковообразной формы), изготавливаемый из алюминиевой или платиновой проволоки.

Рейтер аналитического разновеса весит 10 мг. Вследствие более высокой точности взвешивания на пробирных весах, чем на аналитических, рейтер пробирных весов делается в 10 раз легче и весит, следовательно, 1 мг.

Коромысло весов размечено по обеим сторонам от центра на 10 больших равных частей с каждой стороны, каждая из которых разделена тонкими насечками еще на 5 равных частей. Рейтер, посаженный на одно из десяти больших делений, дает десятые доли миллиграмма, а каждое из пяти

промежуточных делений соответствует 0,02 мг.

К каждому аналитическому и пробирному разновесу должно быть приложено свидетельство о проверке с указанием погрешностей гирь.

При пользовании гирями следует соблюдать большую осторожность; совершенно недопустимо брать гири руками, так как от рук остаются следы на поверхности гирь. По окончании взвешивания гири нужно помещать в соответствующие гнезда ящика. Необходимо очень внимательно следить за тем, чтобы гири одного разновеса не смешивались с гирями другого разновеса.

С особой осторожностью следует пользоваться гирями в 5, 2 и 1 мг, так как в них могут легко отломиться загнутые края.

Пробирные и аналитические весы и разновесы к ним необходимо систематически проверять в сроки, установленные Палатой мер и весов.

§ 154. Весовая комната

Пробирные весы — весьма чувствительный прибор, и поэтому с ними необходимо обращаться с большой осторожностью. Одно из основных условий, предъявляемых к весовой комнате, это 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° С. Весы, находящиеся в весовой комнате, нужно предохранять от всяких влияний, могущих нарушать постоянство их показаний. Например от тепловых и воздушных потоков, идущих от окон, дверей, печей, ламп, горелок, наружных стен, а также сырости, пыли, вредных газов и сотрясений.

Для уменьшения влияния воздушных и тепловых потоков можно применять 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 производится работа на весах.

В весовой комнате не следует производить работы, 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 особых прочных постаментах, предохраненных от всяких сотрясений. Постаменты лучше все-

го устраивать в виде массивных бетонных тумб, проходящих через пол и отделенных от стен и пола промежутками 3—4 см. Эти тумбы должны уходить в землю на глубину 1—3 м в зависимости от местных условий. На постамент с пробирными весами не следует ставить тяжелые предметы и облокачиваться на него.

Если нет возможности устанавливать пробирные весы вышеописанным способом, то в этом случае рекомендуется их помещать на отдельных консолях для каждого веса, укрепленных на крошштейнах, на капитальной стене.

Освещение весовой комнаты должно быть устроено так, чтобы лампы достаточно освещали шкалу весов и вместе с тем не да-

вали сильного и неравномерного нагревания коромысла весов. Лучше всего установить лампы дневного света.

В весовой рекомендуется вывесить таблицу с основными правилами обращения с весами и разновесами. В весовой должен быть настенный термометр и шкафчик для хранения разновесов.

Необходимо тщательно следить за чистотой весовой комнаты. Для предохранения от пыли весы после работы нужно покрывать чехлами.

Весы технические и столовые не требуют особых постаментов: их можно установить на обыкновенном столе, лишь бы он был достаточно прочным.

ПРЕДЕЛЫ ТОЧНОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПРОБИРНЫХ АНАЛИЗОВ НА ЗОЛОТО И СЕРЕБРО¹

§ 155. Примеры расчета точности и воспроизводимости анализов

В пробирном анализе золотые корточки взвешивают на пробирных весах с точностью 0,01 мг.

При навеске для анализа 25 г это количество отвечает содержанию золота 0,4 г/т. Следующее ближайшее количество золота, которое практически можно взвесить, будет 0,02 мг. При навеске 25 г это будет соответствовать содержанию 0,8 г/т. Следовательно, количествам золота, отличающимся друг от друга на 0,01 мг при навеске в 25 г, отвечают содержания золота, отличающиеся одно от другого на 0,4 г/т, при навеске 50 г — на 0,2 г/т, при навеске 25 г анализ на золото или серебро 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 точности взвешивания и величины навески, является пределом теоретической точности пробирного анализа на золото или серебро при данном уровне техники и величине исходных навесок.

Под воспроизводимостью пробирных анализов на золото или серебро принимается фактически достижимая точность анализов. Установлено, что воспроизводимость всегда отстает от теоретической точности.

За меру воспроизводимости обычно принимают величину средней квадратичной ошибки:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n-1}}$$

где e — отклонение частичного определения от среднего арифметического;
 n — число параллельных определений.

Приведем некоторые примеры:

1. Положим, сделано 21 определение золота в пробах свинцового сплава при навеске 100 г. Воспроизводимость оказалась равной $\sigma = 0,2$ г/т при содержании золота 15 г/т (диапазон колебаний 14,8—15,2 г/т).

2. Проведено также 19 определений золота в пробах обезмеженного свинца из навесок 25 г, среднее содержание золота по которым составило 51,5 г/т. Воспроизводимость $\sigma = 0,6$ г/т. Крайние результаты анализов составили 50,8 и 52,0 г/т.

В первом случае теоретическая точность была 0,1 г/т (при навеске 100 г), во втором случае 0,4 г/т (навеска 25 г). В обоих случаях фактически достигнутая точность, или иначе воспроизводимость, отстает от теоретической точности, при этом во втором случае больше, чем в первом.

Из 19 определений, сделанных для второго случая, вполне достоверной цифрой для числа, выражающего содержание золота, оказалось пять; она повторяется во всех 19 определениях. Следующая цифра уже оказывается приближенной. Это или двойка, повторяющаяся 10 раз, или единица, повторяющаяся восемь раз; цифра же с содержанием золота в пределах десятых долей грамма просто недостоверна.

Из этих примеров видно, что для материалов, весьма близких по характеру (в обоих случаях металлический свинец), воспроизводимость анализов может значительно отличаться в зависимости от теоретической точности определения, способа пробоотбирания, характера самого материала и содержания в нем золота или серебра.

Для одинаковых по характеру материалов при одном и том же минералогическом составе и одной и той же теоретической точности определения воспроизводимости анализов часто бывает различной, а иногда и вовсе отсутствует. Это хорошо видно на примере результатов анализа проб кварцевой золотосодержащей флюсовой руды (табл. 75).

Результаты анализа по трем опытам приведены ниже.

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Среднее содержание, г/т . . .	3,6	4,0	39,7
Теоретическая точность определения золота, г/т . . .	0,2	0,2	0,2
Воспроизводимость определения золота, г/т . . .	0,7	1,1	5,9

Пробы этих руд содержали свободное золото, вследствие чего при анализе не получено достаточно достоверных средних цифр.

Приведенные примеры говорят о том, что практика пробирного анализа может обеспечить вполне удовлетворительную воспроизводимость анализов (0,2—0,3 г/т), но встречаются и такие случаи, где добиться какой бы то ни было воспроизводимости вообще невозможно, и, наконец, имеется много случаев, находящихся между этими крайними пределами. Очевидно, что воспроизводимость в значительной степени зависит от индивидуальных свойств того или иного материала. Поэтому и изучать ее нужно

¹ Глава подготовлена инж. А. Ф. Бухариным.

Таблица 75

Воспроизводимость пробирных анализов на золото для некоторых проб золотосодержащих руд, имеющих включения свободного золота (навеска 50 г)

Номер опыта	Свободное золото, мг	Содержание золота в руде, г/т	Отклонение от среднего арифметического, г/т
1	0,20	4,0	0,4
	0,14	2,8	0,8
	0,16	3,2	0,4
	0,22	4,4	0,8
2	0,20	4,0	—
	0,28	5,6	1,6
	0,17	3,4	0,6
	0,22	4,4	0,4
	0,13	2,6	1,4
3	1,74	34,8	4,9
	1,77	35,4	4,3
	1,69	33,8	5,9
	2,19	43,8	4,1
	2,10	42,0	2,3
	2,42	48,4	2,7

применительно к определенным материалам: например для свинцовых концентратов она может быть одна, для медных — другая и т. д. Принадлежность концентратов к какому-нибудь определенному месторождению также может влиять на воспроизводимость.

Принятое ранее понятие о воспроизводимости может быть использовано при составлении таблиц допустимых расхождений при пробирных анализах различных материалов.

Попытка разработать временные нормы допустимых расхождений результатов анализа на содержание золота и серебра в рудах, концентратах, агломератах, хвостах флотации и шлаках впервые была сделана Гинцветметом в 1954 г. (табл. 76).

Некоторое время лаборатории пытались пользоваться этими нормами, но уже скоро стали вносить в них коррективы, в результате чего появились новые местные «нормы». Те и другие нормы весьма похожи. При разработке их основывались на том, что величина допустимых расхождений в анализах на золото и серебро может зависеть только от содержания этих металлов в анализируемой продукции, что, как указывалось ранее, неверно.

Изучение вопроса о воспроизводимости анализов на золото или серебро приводит к выводу, что допустимые расхождения в анализах на золото в двух или нескольких разных лабораториях не могут быть мень-

Таблица 76

Временные нормы допустимых расхождений результатов анализа на содержание золота и серебра в рудах, концентратах, агломератах, хвостах флотации и шлаках

Содержание, г/т	Допустимые расхождения, г/т	
	золото	серебро
5	0,5	—
10	1,0	1,0
20	1,0	1,2
25	1,2	1,5
30	1,5	1,8
35	1,7	2,0
40	2,0	2,4
45	2,2	2,7
50	2,5	3,0
Свыше 50	3,0	4,0
Свыше 100	—	5,0

ше удвоенной воспроизводимости или, что то же самое, не могут быть меньше удвоенной средней квадратичной ошибки (2σ). Принимая во внимание, что получаемые результаты определений могут содержать еще и некоторые элементы случайных и неучтенных ошибок, следует считать, что наименьшей величиной допустимых между двумя лабораториями расхождений в анализах одной и той же продукции является утроенная воспроизводимость, т. е. утроенная средняя квадратичная ошибка (3σ). Исходя из такого допущения, работы по определению воспроизводимости результатов анализов для отдельных продуктов приобретают большой практический интерес.

В этих условиях, например, при анализах заводского свинцового сплава на золото при навеске 100 г с содержанием золота 15 г/т наименьшее допустимое расхождение должно быть установлено 0,6 г/т (по Гинцветмету 1,0 г/т), а для проб черного свинца (после обезмеживания) при навесках 25 г и содержания золота 50 г/т наименьшее допустимое расхождение должно быть принято 1,8 г/т (по Гинцветмету 2,5 г/т). В данном случае отмечаются границы минимальных значений допустимых расхождений. Что же касается приемлемого максимума, интересующего стороны (поставщика и потребителя), то этот вопрос обычно решается по соглашению заинтересованных сторон.

Следовательно, для определения минимальных границ допустимых расхождений необходимо по каждому виду отгружаемой товарной продукции выполнить достаточно большое число параллельных определений (около 20), вычислить затем величину воспроизводимости, установить трехкратное значение ее и отсюда определить соответ-

ствующую величину допустимых расхождений.

Практика пробирных анализов на серебро показывает, что, несмотря на высокую теоретическую точность определения серебра (0,2 г/т для заводского свинцового сплава и 0,4 г/т для обезмеженного свинца) воспроизводимость по серебру получается очень низкой — 10 и 30 г/т соответственно. Это объясняется заметными потерями серебра при купелировании даже при работе на магnezитовых капелях.

В то время как серебро защищает золото от потерь при купелировании, никакой другой металл по отношению к серебру такого защитного действия не оказывает. Ввиду всего этого в интервале содержаний серебра 100—3000 г/т не имеет смысла выражать их в граммах на тонну, так как при пробирном анализе достоверные цифры получаются только для содержаний килограммов и сотен граммов на тонну; цифры десятков граммов на тонну получаются уже приближенными, а содержания в пределах единиц граммов на тонну можно считать явно недостоверными. Поэтому содержание серебра в указанном выше интервале удобнее всего выражать в процентах тремя знаками после запятой (0,001%). В связи с этим взвешивать золотосеребряные корольки достаточно на хороших аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Хорошей мерой воспроизводимости обычно являются 0,002—0,004%.

Навески для анализа (расчетные или обыкновенные) следует выбирать так, чтобы на пробирных весах для массы золотых корточек получались числа, выражаемые не менее чем двумя значащими цифрами. Пусть, например, на пробирных весах взвешено 0,03 мг золота, а навеска для анализа была 50 г. Если пробирер укажет, что содержание золота в материале 0,6 г/т, то это будет лишь приближенное число. Так как при навеске 50 г теоретическая точность определения золота составляет 0,2 г/т, то теоретически действительное содержание золота может быть и 0,5 и 0,7 г/т. Разброс фактического содержания может происходить как вследствие особенностей самого материала, так и по причине ошибок, свойственных самому пробирному методу. Поэтому характеризовать содержание золота в материале числом, состоящим из одной приближенной значащей цифры, нельзя. Оно должно быть выражено по крайней мере двумя значащими цифрами, из которых одна — последняя будет приближенной, а другая — предпоследняя — точной.

Для содержаний 1,0 г/т и более рекомендуется применять навеску в 100 г.

При практическом проведении пробирного анализа только чистые кварцевые материалы удается расплавить на сплав из навесок 50 г. Для тигельной плавки всех остальных материалов цветной металлур-

гии, каковы, например, свинцовые, цинковые и медные концентраты, штейны, пиритные концентраты и прочие, вследствие большого содержания в них серы и необходимости в связи с этим применять для плавки большие количества селитры приходится ограничиваться навесками 25 г. Для материалов, содержащих 40—50% меди, навески для плавки еще уменьшаются до 10—15 г.

Для обеспечения необходимой точности пробирного анализа тигельные плавки рекомендуется вести с технологически возможными по величине навесками, но брать их такое количество, чтобы общая масса их была не меньше 100 г при содержаниях золота от 1,0 г/т и больше.

Полученные сплавы далее анализируют обычным порядком; золотые корточки от них взвешивают вначале отдельно, чтобы убедиться в соответствующей воспроизводимости параллельных определений, а затем все корточки взвешивают вместе и полученную массу относят к сумме всех проплавленных навесок. Сумма проплавленных навесок в этом случае будет являться в своем роде расчетной навеской.

Изложенные принципы позволяют в каждом отдельном случае правильно подойти к разработке техничеcки обоснованных норм допустимых расхождений в пробирных анализах на золото и серебро для большинства видов товарной продукции, реализуемой предприятиями цветной металлургии.

§ 156. Точность определения золота и серебра в сырье и область применения пробирного анализа

Содержание золота и серебра в анализируемых материалах рассчитывают обычно по формуле

$$G = \frac{q}{n} \cdot 10^3, \quad (1)$$

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

$$G_{\max} = \frac{v}{p} \cdot 10^3, \quad (2)$$

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 может быть выражена следующей формулой:

$$S = \frac{v}{n} \cdot 10^3. \quad (3)$$

Откуда величина навески для анализа в граммах будет составлять

$$n = \frac{v}{S} \cdot 10^3. \quad (4)$$

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 (1) значение величины n из формулы (4) и приняв $G_{\max}$ вместо G из формулы (2), получим

$$\begin{aligned} G_{\max} &= \frac{v \cdot 10^2}{p} : \frac{v \cdot 10^3}{S} = \\ &= \frac{v \cdot S \cdot 10^3 \cdot 10^2}{pv \cdot 10^3} = \frac{S}{p} \cdot 10^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Величину навески материала, необходимую для пробирного анализа, вычисляем по формуле (4), принимая при этом, что точность пробирного анализа определяется чувствительностью корольковых 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 $S_{\text{Au}} = 0,2$ г/т и сделав соответствующие подстановки в формуле (4), получим

$$n = \frac{0,01}{0,2} \cdot 10^3 = 50 \text{ г}. \quad (6)$$

Для определения границы применения пробирного анализа при определении благородных металлов в анализируемом материале можно также воспользоваться формулой (5); при этом, однако, следует задаться величиной возможной потери золота в шлаках и капелях, получаемой в процессе пробирного анализа.

О величине этих потерь при различных условиях плавки можно судить по данным табл. 77.

Приняв среднее значение поправки по золоту равным 0,5% и оставляя по-прежнему значение $S_{\text{Au}} = 0,2$ г/т, из формулы (5) будем иметь

$$G_{\max}^{\text{Au}} = \frac{S_{\text{Au}}}{p_{\text{Au}}} \cdot 10^2 = \frac{0,2 \cdot 10^2}{0,5} = 40 \text{ г/т}.$$

Следовательно, при навеске исходной пробы 50 г и содержании золота до 40 г/т при пользовании магнезитовыми капелями определения золота будут достаточно точными без дополнительных поправок.

Таблица 77

Величины потерь золота в шлаках и капелях при различных условиях плавки

Номер опыта	Всего найдено золота, мг	Потери золота, %			Отношение серебра к золоту по массе
		в тигельных шлаках	в капелях	полная потеря золота	

Цементные капели

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

Магнезитовые капели

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

Для содержаний золота свыше 40 г/т потери, естественно, будут возрастать и потребуются вводить поправку на опробование шлаков и капелей или же применять непробирные методы анализа.

Точность определения золота в зависимости от величины навески для анализа при практической точности взвешивания на корольковых весах иллюстрируется табл. 78.

Таблица 78

Точность определения золота в зависимости от величины навески

Величина навески, г	Точность весового определения золота		Величина навески, г	Точность весового определения золота	
	г/т	%		г/т	%
0,25	40	0,004	40,0	0,25	—
0,50	20	0,002	50,0	0,2	0,00002
4,0	10	0,001	100,0	0,1	0,00001
5,0	2,0	—	250,0	0,04	—
10,0	1,0	0,0001	500,0	0,02	—
25,0	0,4	—			

Точность определения серебра S_{Ag} в сырье для условий свинцовоплавильных заводов может быть принята в пределах 20 г/т.

Для определения предельного содержания серебра, при котором его потери можно не принимать во внимание, необходимо задаться допустимой величиной потерь серебра при пробирных определениях p_{Ag} . При массе корольков до 50 мг потери серебра в шлаках и капелях ориентировочно мож-

но принять в пределах 2%, тогда из формулы (5) получим

$$G_{\max}^{\text{Ag}} = \frac{S_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag}}} \cdot 10^2 = \frac{20 \cdot 10^2}{2} = 1000 \text{ г/т.}$$

Из формулы (3) определяем предел необходимой точности практического взвешивания серебра в рассматриваемых условиях:

$$\nu_{\text{Ag}} = \frac{50 \cdot 20}{1000} = 1,0 \text{ мг,}$$

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).

Следовательно, для концентратов, черного свинца, медных товарных штейнов и прочих подобных продуктов определение золота и серебра следует производить с соблюдением следующих условий:

1) навеску для анализа брать не менее 50 г (при меньшем количестве увеличивать число навесок);

2) золото в сырье определять с точностью 0,2 г/т и серебро до 20 г/т;

3) золото взвешивать на корольковых весах, а серебро — на аналитических.

При содержании золота в продукте 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.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОБИРНОМ КАМНЕ

§ 157. Приборы и реактивы

В приисковых условиях и в практике работы золотоприемочных пунктов чистоту принимаемого металла или изделий нередко определяют с помощью пробирного камня, позволяющего при известном навыке приемщика быстро устанавливать качество принимаемого металла или изделий с точностью до 10—20 проб.

Для этой цели пользуются пробирным камнем, относящимся по своему минералогическому составу к кремнистым сланцам. Хорошие сорта пробирного камня имеют черный цвет и ровное мелкозернистое строение.

Пробирный камень должен быть достаточно твердым и обладать большой химической стойкостью по отношению к минеральным кислотам и их смесям.

Для установления пробы шлихового металла, изделий и сплавов из благородных металлов на пробирном камне применяют пробирные иглы или ключи, приготовленные из сплавов с заранее определенным содержанием золота, серебра или металлов платиновой группы.

Для опробования самородного золота комплекты игл готовят из сплавов золота с серебром, а для приемки бытового золота — из сплавов золота с медью. В табл. 79 и 80 приведены комплекты стандартных золотых и серебряных пробирных игл.

Таблица 79

Комплект золотых игл

Проба	Тип сплава
292, 375, 500, 578, 583, 750, 833, 900, 916, 958,	Золото с серебром
292, 375, 500, 583	Золото с медью

Операцию опробования на пробирном камне осуществляют следующим образом. На подготовленную поверхность пробирного камня наносят испытуемым предметом однородную плотную полоску длиной 15—20 мм и шириной 2—3 мм. Если золото мелкое, черту натирают с помощью деревянной палочки. Если кусочки опробуемых материалов крупные, черту рекомендуется натирать разными частями этих кусочков,

Таблица 80

Комплект серебряных игл для опробования

Проба	Тип сплава	Назначение
500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 875	Серебро с медью	Для слитков
900, 916, 950, 1000	Тот же	То же
740, 750, 790, 800, 850, 860, 856, 916	» »	Для серебряных изделий

предварительно разрезанных на несколько частей.

Рядом с этой чертой наносят такую же полоску пробирной иглой из сплавов золота, серебра или платины, подходящей по составу пробы и одинаковой по цвету.

Нанесенные полоски с помощью стеклянной палочки смачиваются поперек соответствующим реактивом, в результате чего через 15—20 сек 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 на полосках пятна будут одинаковой интенсивности, то считают, что проба сплава, изделия или самородка идентична пробе соответствующего номера пробирной иглы.

Если кислота полностью растворила полоску испытуемого металла, то анализируемый образец считается не содержащим золота.

Для успешного определения золота с помощью пробирного камня рекомендуется иметь следующие реактивы:

1. Раствор хлорного золота для опробования изделий и сплавов с пробой не выше 583. Его получают растворением 23 г соли золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 в 1000 мл дистиллированной воды.

2. Кислотные реактивы для опробования образцов от 375 до 958 пробы.

Состав и концентрацию этих реактивов подбирают по табл. 81.

Для определения серебра применяют следующие реактивы:

1) раствор двуххромовокислого калия для изделий и сплавов не ниже 600 пробы, ко-

Таблица 81

Состав и концентрация реактивов для определения золота с помощью пробирного камня

Проба золота	Количество, мл		
	азотной кислоты (плотность 1,4)	соляной кислоты (плотность 1,19%)	дистиллированной воды
375	59,5	—	40,5
500	100,0	—	—
750	59,3	1,1	39,6
833	68,7	1,3	30,0
900	78,7	1,3	20,0
958	69,2	2,0	28,8

торый готовят растворением 9,4 г двуххромовокислого калия в 100 мл дистиллированной воды с добавлением 6,3 мл серной кислоты (плотность 1,84);

2) растворы азотнокислого серебра различной концентрации, изготавливаемые с учетом соотношений, приведенных в табл. 82.

Таблица 82

Концентрация азотнокислого серебра

Проба серебра	Количество	
	азотнокислого серебра	дистиллированной воды, мл
750	0,45	100
800	0,5	100
875	0,7	100
916	0,75	100

Для опробования высокопробной платины рекомендуется применять:

1) раствор йодистого калия, получаемый растворением 1,0 г этого реагента в 10 мл смеси соляной и азотной кислот (7,5 мл HCl (плотность 1,19) и 2,5 мл HNO₃ (плотность 1,4));

2) кислотный реактив, применяемый для опробования золота 958 пробы при опробовании изделий с чистотой не выше 950 пробы;

3) раствор двуххромовокислого калия для низколегатурных сплавов и изделий (100—200 пробы).

Приготовленные реактивы рекомендуется хранить в чистых склянках с притертыми пробками и периодически проверять их концентрацию с помощью пробирных игл.

Производится это следующим образом. Если пробирная кислота, нанесенная на полоске натира золота от пробирной иглы, ос-

тавляет в течение 15—20 сек дает темноватое пятнышко, еле заметное глазом, а на полосках натира золота от испытуемого образца оставляет более темные пятна, то это указывает, что кислота данной концентрации пригодна для определения золота.

§ 158. Определение пробы самородного золота [104, 105]

Самородное золото, подлежащее приемке, высыпает на лист белой бумаги и тщательно рассматривают под лупой. При этом отбирают крупные частицы золота (самородки) и отдельные металлические включения.

Если оставшееся золото состоит из различных по размеру частиц, его рассеивают для получения двух-трех сортов однородного по крупности металла. Шлиховые включения, присутствующие весьма часто в россыпном золоте, предварительно удаляют с помощью магнита.

Каждый полученный сорт металла после этого тщательно перетирают в металлической ступке (в сухом виде или с водой) для отделения пустой породы и снятия верхнего слоя позолоты (для изделий или сплавов).

Истолченный металл пересыпают в фарфоровую чашку и кипятят с азотной кислотой. При отсутствии выделяющихся пузырьков двуокиси азота нагревание прекращают и золото тщательно промывают водой. Просушенное золото затем поступает на анализ.

Такой способ предварительной обработки металла гарантирует от приемки включений тяжелых металлов и позволяет очистить золото от многих посторонних примесей.

Если имеются примеси, растворимые в азотной кислоте, кипячение рекомендуется проводить 2—3 раза, каждый раз со свежей порцией азотной кислоты. Подготовленное таким образом золото тщательно очищают от оставшихся частиц пустой породы с помощью магнита и отбором посторонних включений под лупой. В дальнейшем золото подвергают отдувке с тщательной переборкой частиц под лупой и опробуют, как указано выше, на пробирном камне.

Золотые изделия и самородки обычно принимают с соблюдением следующих условий. Полые (дутые) изделия после взвешивания разламывают на кусочки и находящийся внутри них медный или иной припой тщательно удаляют. Эмаль или камни, инкрустирующие золотые изделия, также предварительно удаляют; при приемке массивных изделий из золота на них делают глубокие надрезы напильником с последующей обработкой раствором азотной кислоты. В случае обильного выделения газов опробуемое изделие следует разрезать на несколько ча-

стей и вторично обработать азотной кислотой.

Таким же образом поступают и с приносимыми самородками золота.

§ 159. Опробование раствором хлорного золота

Раствор хлорного золота (AuCl_3) принадлежит к числу наиболее чувствительных реактивов при опробовании сплавов до 583 пробы.

Хлорное золото — соединение легко разлагающееся. При действии его на полоски тех или иных сплавов оно образует с серебром и медью хлористые соединения, а золото восстанавливается до металлического порошка черно-бурого цвета. Медь при этом растворяется, а золото вместе с хлористым

серебром образует на нитре 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, нанесенной сплавом, показывает, что испытуемый сплав содержит незначительное количество золота (50—100 пробы).

На полосках из сплава 200—375 пробы быстро образуются пятна темного грязновато-зеленого оттенка. Быстрое образование густого темно-каштанового осадка показывает, что проба сплава ниже 500 и тем

Таблица 83

Цветные оттенки металлов и сплавов

Исследуемый металл (сплав)	Цвет металла (сплава)	Цвет пятна, образующегося на камне от действия раствора хлорного золота	Время образования пятна
Чистое серебро и высокопробные серебряные сплавы	Белый	Густой темно-зеленый	Моментально
Алюминий	»	Желтый (с выделением пузырьков газов), постепенно чернеющий	»
Олово	»	То же	Через 30—40 сек
Платина	Серовато-белый	Пятно не образуется	То же
Цинк	То же	Желтый (с выделением пузырьков газа), быстро чернеющий	Моментально
Свинец	Синевато-серый	Грязно-желтый	»
Чистое золото и его высокопробные сплавы с серебром	Желтый	Пятно не образуется	»
Низкопробные (ниже 583 пробы) сплавы золота с серебром	Бледно-желтый	Каштановый до темного (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
Латунь	Желтый	Черный (чернильный)	Моментально
Низкопробный сплав серебра с медью	Беловато-желтый	Черный	»
Низкопробный сплав серебра с медью	»	»	»
Высокопробный сплав (выше 583 пробы) золота с медью	Красный	Пятно не образуется	»
Низкопробный сплав золота с медью	»	Золотистый до каштанового (в зависимости от пробы золота)	Довольно быстро
Медь	»	Черный (чернильный)	Моментально

ниже, чем темнее осадок. Это объясняется, тем, что бедные по золоту сплавы, содержащие значительное количество серебра, при разложении хлорного золота образуют густой объемистый осадок хлористого серебра, который смешивается с выделившимся металлическим золотом и дает более темный оттенок, чем при высокопробных сплавах.

Вследствие этого опробование низкопробных и высокопробных золотосеребряных сплавов с помощью хлорного золота сопряжено со значительными затруднениями.

Если хлорное золото оставляет на полоске исследуемого сплава светло-коричневое пятно, то проба сплава приближается к 583. В этом случае для уточнения пробы на пробирный камень еще раз наносят полоску испытуемого сплава и рядом полоски от пробирных игл 578 и 583 пробы. Те и другие смачивают раствором хлорного золота. При сравнении полученных оттенков на полосках сплава и пробирных игл можно с достаточной точностью определять пробу золота.

В табл. 83 приведены оттенки различных металлов и сплавов, получаемые при действии растворов хлорного золота на полоски этих металлов на пробирном камне.

При более высокопробных сплавах может случиться, что хлорное золото не окажет действия на полоску такого сплава, тогда на поверхность пробирного камня наносят вторую полоску сплава и рядом с ней полоски пробирных игл более высоких проб, подходящих по цвету. Натиры опробуют соответствующими кислотными реактивами до получения сопоставимого оттенка.

§ 160. Примеры из практики приемки золота

Шлиховое золото, подлежащее приемке, 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 1—2 г, кладут на пробирный камень и натирают полоску при помощи деревянной палочки.

Если полоска имеет несколько разных цветов, например бледный и яркий, рекомендуется рядом с полоской испытуемого образца нанести полоски двумя контрольными пробирными иглами с подходящими цветами оттенков и сравнить их с цветом полоски золотинок.

Таким образом устанавливают диапазон проб, характеризующих золото, подлежащее сдаче.

В дальнейшем в пробе визуальным образом устанавливают возможный процент присутствия тех или иных проб золотинок и вычисляют затем среднюю пробу.

Правильность установленной пробы проверяют смачиванием растворами пробирных кислот отдельных полосок, нанесенных кусочками золота различных проб.

При пробе шлихового металла в интервале 583—666 проб поверхность пробирного камня в середине натирают золотом и двумя стандартными иглами этих проб по краям. Все три полоски смачивают раствором хлорного золота и по истечении 15—20 сек кислоту удаляют фильтровальной бумагой. На месте действия кислоты остаются при этом пятна различных оттенков; на полоске испытуемого образца золота — мало заметного темноватого цвета, на полоске пробирной иглы 583 — пробы хорошо заметного темноватого цвета и на полоске иглы 666 пробы — еле заметного тоже темноватого цвета. Поскольку игл промежуточного набора нет, среднюю пробу металла определяют из расчета среднеарифметического значения двух крайних значений этих проб, т. е. контролируемый металл

$$\text{принимают по пробе } \frac{583 + 666}{2} = 625.$$

При отсутствии на приемном пункте 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 крепости кислотами. Одну полоску, например, смачивают кислотой, определяющей 900 пробу, а вторую — кислотой, применяемой для 883 пробы; через 15—20 сек кислоту одновременно снимают с полосок кусочком фильтровальной бумаги. Если на полоске, смоченной кислотой, определяющей 883 пробу, пятна не появляются, а на полоске более высокой пробы (900) осталось едва заметное черное пятнышко, считают, что испытуемый образец 900 пробы.

При отсутствии кислот пробу золота определяют по цветовым оттенкам полосок, натираемых анализируемым образцом и соответствующими эталонами пробирных игл.

При этом, разумеется, оператор-приемщик должен быть достаточно опытным и хорошо разбираться в цветовых оттенках золота разных проб.

§ 161. Опробование серебра и платины на пробирном камне

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 желтее (влияние меди). Отсюда опробование серебра на пробирном камне можно производить и без применения реактивов, пользуясь только пробирными иглами. Однако цвет полосок натира указывает на идентичность определяемых проб; при жел-

том оттенке 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 серебра чаще всего применяют следующие реактивы:

1. Раствор двуххромовокислого калия только для качественного определения серебра, имеющего пробу не ниже 600. Раствор этого реагента оставляет на пробирном камне темно-красное пятно после 2—3 капель. Яркость пятна возрастает с повышением пробы.

2. Раствор азотнокислого серебра для качественного и количественного определения серебра в интервалах проб 750—916. При действии азотнокислого серебра на полосу, натертую сплавом серебра, образуется серовато-белый налет, густота которого по мере снижения пробы серебра усиливается до серо-пепельного цвета.

§ 162. Опробование серебряных изделий и сплавов с применением железистосинеродистого калия

Сущность метода определения серебра, разработанного пробирной инспекцией г. Москвы¹, состоит в следующем. Специально подготовленный раствор железистосинеродистого калия, подкисленный серной кислотой, образует на натирках серебряных сплавов на пробирном камне характерные цветные осадки (светло-оранжевый для феррицианида серебра $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и грязно-зеленоватый для феррицианида меди $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Для высокопробных сплавов (в пределах 945—1000 проб) характерен осадок зеленоватого оттенка с незначительной желтизной; для сплавов (200—600 проб) — коричневый.

Для опробования пользуются насыщенным раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (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 различных проб (в пределах от 1000 до 600) однородные плотные полосы длиной 15—20 мм и шириной 4—5 мм. Полоски затем смачивают поперек раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Контакт раствора с полоской натира выдерживают в течение 10 сек, избыток раствора снимают фильтровальной бумагой. Затем выполняют ту же операцию и на черте в другом месте и выдерживают

реактив на натирках в течение 20 сек. После этого сравнивают окраску осадков с целью установления визуальной разницы в пределах 5 проб.

Для установки пробы изделия рекомендуется работать с ремедиумными иглами, например изделия 875 пробы опробовать с иглами 870—860 проб, изделия 960 пробы — с иглой 945 и т. д.

Раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ весьма чувствителен к изменению лигатурного состава серебряных сплавов и позволяет определить содержание серебра в изделиях с точностью до 5 проб. При работе с азотнокислым серебром это изменение в лигатуре обнаружить труднее, и результаты определения в большинстве случаев получаются завышенными.

Присутствие серебра в низкопробных сплавах (до 600 пробы) может быть установлено капельной реакцией. При действии на поверхность сплава раствором царской водки образуется белый творожистый осадок хлористого серебра AgCl , растворимый в избытке аммиака.

Опробование платиновых изделий на пробирном камне производят с помощью тех же кислотных реактивов, какие применяют при опробовании высокопробных изделий и сплавов. На пробирный камень наносят полосу испытуемым платиновым изделием или сплавом и рядом — пробирной иглой. Полоски смачивают поперек кислотным реактивом (для пробы золота 958), после чего камень нагревают на асбестовой сетке до появления заметного действия реактива на полосы сплава.

В дальнейшем камень снимают с сетки, избыток реактива удаляют фильтровальной бумагой и сравнивают полученные оттенки. Чем сильнее подействовал реактив, тем ниже проба анализируемого сплава. Ювелирные платиновые изделия чаще всего изготавливают из сплава 950 пробы.

§ 163. Методы опробования палладиевых сплавов и изделий

Рост применения палладия и его сплавов в технике и ювелирной промышленности, наметившийся за последние годы, поставил многих аналитиков перед необходимостью изыскания новых методов быстрого определения этого компонента в изделиях и сплавах на пробирном камне.

Работами М. С. Ружникова и К. С. Шейна было установлено, что при действии реактива, состоящего из царской водки и 10%-ного йодистого калия, на полосу 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.

Для получения красного осадка хлоропалладата калия на натирке палладия мож-

¹ Методика разработана М. С. Ружниковым и М. А. Лупаковой.

но применять также царскую водку, содержащую KCl или NH_4Cl . В последнем случае образуется хлоропалладат аммония красного цвета, нерастворимый в избытке реактива.

Точность определения палладия по этому методу оценивается в пределах 10 проб.

Опробование низкопробных сплавов

На подготовленную поверхность пробирного камня испытуемыми изделиями или сплавами наносят соответствующую полоску, рядом с которой располагают полоску эталонного сплава с меньшим содержанием палладия (на 10 проб).

Полоски смачивают реактивом «йодистый калий» и сравнивают по оттенкам.

На полоске от эталонного сплава осадок получается темнее.

Опробование палладиевых высокопробных сплавов

Для определения палладия в высокопробных палладиевых сплавах рекомендуется

применять вышеуказанный реактив более слабой концентрации (4:1). Техника опробования та же. Полоски в местах соприкосновения с реактивом приобретают светло-коричневый оттенок, при этом на полоске с большим содержанием палладия появляется более интенсивный цвет, чем на полоске с меньшим содержанием палладия.

Реакция образования хлоропалладата калия на пробирном камне с применением реактива «йодистый калий» позволяет достаточно быстро и без повреждений определять пробу палладиевых изделий и сплавов.

Разработанные в настоящее время селективно действующие органические реагенты позволяют во многих случаях получать весьма чувствительные реакции при определении благородных металлов в сплавах и изделиях и открывают широкие возможности использования простых и достаточно быстрых методов визуального определения этих металлов.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И САНИТАРИЯ В ПРОБИРНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

§ 164. Характеристика токсических веществ

Химические вещества, применяемые в пробирно-аналитических лабораториях, по их основным свойствам можно условно разбить на три группы:

- 1) огнеопасные и взрывоопасные;
- 2) ядовитые и токсические;
- 3) вызывающие химический ожог.

В пробирной практике токсическими веществами являются: свинец и его соединения в виде паров и пыли; пары ртути, мышьяка, сурьмы, рудная пыль, минеральные кислоты, некоторые сыпучие химикаты и т. п.

Свинец в лаборатории применяется в виде металла и в больших количествах — в виде глета. Свинец и особенно глет — вещества летучие при высоких температурах.

В организм человека свинец проникает главным образом через органы дыхания и через кожу.

В пылевидном состоянии свинец может проникать в пищеварительный тракт, особенно при приеме пищи загрязненными руками и курении.

Длительное соприкосновение с парами свинца при невыполнении правил и инструкций по технике безопасности может привести к появлению хронической болезни, переходящей в свинцовое отравление.

Предельно допустимая концентрация свинца в воздухе по действующим санитарным нормам составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$ (предельно допустимой концентрацией называется такое содержание токсических веществ в единице объема воздуха, при котором не происходит сколько-нибудь значительных изменений в организме).

Для обеспечения нормальных условий работы в пробирной лаборатории необходимо соблюдать следующие профилактические мероприятия:

1) проводить регулярно опробование воздушной среды на загрязнение свинцовыми выделениями;

2) для выявления профзаболеваний в ранней стадии все работники пробирных лабораторий должны периодически проходить медосмотр (1—2 раза в год);

3) в помещении лаборатории должна быть осуществлена эффективная приточно-вытяжная вентиляция;

4) сотрудники лаборатории обязаны соблюдать правила личной гигиены.

Особенно много паров свинца и других

металлов выделяется в процессе разлива расплава по изложницам, в связи с чем у места разлива рекомендуется ставить дополнительный боковой отсос для удаления выделяющихся паров и газов.

Металлическая ртуть интенсивно испаряется при комнатной температуре. Все соединения ее ядовиты, кроме киновари. Отравление металлической ртутью происходит в основном при вдыхании ее паров.

Металлическая ртуть и ее пары обладают способностью широко разноситься в помещениях потоками воздуха и переносятся на ногах 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 допустимой концентрацией паров ртути в воздухе считается $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Мышьяк и его соединения — мышьяковидный и мышьяковистый ангидриды, мышьяковая и мышьяковистая кислоты, мышьяковистый водород и др. — 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 $0,5 \text{ м/сек}$; при работах, связанных с выделением соединений мышьяка, сурьмы, ртути, цианистых соединений, окиси углерода и других сильноядовитых веществ, не менее 1 м/сек .

Предельно допустимые концентрации ядовитых паров и газов в воздухе рабочей зоны производственных помещений не должны превышать установленных норм.

Предельно допустимые концентрации ядовитых газов и паров в воздухе, мг/л , приведены ниже.

Аммиак	0,02
Ацетон	0,2
Мышьяковистый ангидрид	0,0003
Мышьяк и его соединения (в пересчете на мышьяк)	0,0003
Окислы азота (в пересчете на N_2O_5)	0,005
Оксид цинка	0,005
Оксид углерода	0,02

Ртуть металлическая	0,00001
Свинец и его соединения	0,00001
Серная кислота и серный ангидрид	0,0012
Сернистый газ	0,01
Сероводород	0,01
Фтористый водород и соли фтора	0,0005
Хлористый водород и соляная кислота	0,010
Хлор	0,001
Цианистый водород	0,0003

§ 165. Меры предупреждения заболеваний

Для предупреждения возможных отравлений от разного рода химических реагентов необходимо соблюдать следующие правила:

1. Все процессы и операции, связанные с выделением токсичных газов и паров, должны производиться в вытяжном шкафу. Вытяжные шкафы современной конструкции оборудуются вытяжкой как из верхней,

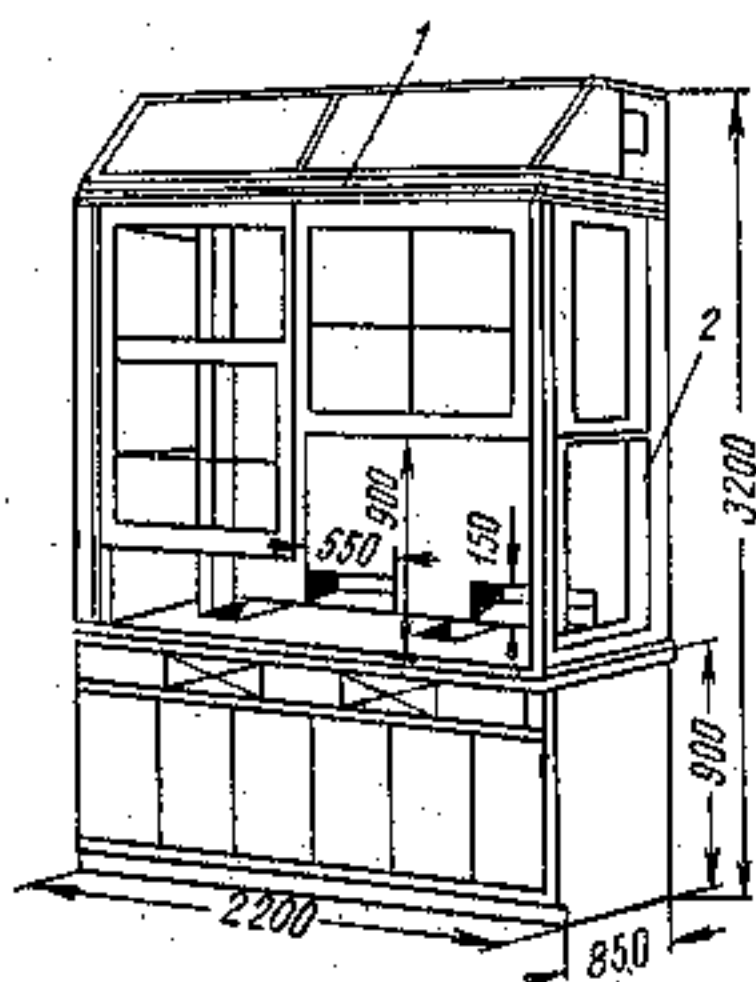


Рис. 180. Вытяжной шкаф с вытяжкой из верхней и из нижней зоны:

1 — верхнее вытяжное отверстие;
2 — канал нижней вытяжки

так и из нижней зоны и являются наиболее эффективными. Конструкция такого шкафа приведена на рис. 180. В случае невозможности установки оборудования в вытяжном шкафу над плавильными, тигельными, муфельными, обжиговыми, сушильными печами, в местах шихтования проб, навешивания глета и разваривания корольков должны быть установлены колпаки или зонты с эффективной вентиляцией.

2. В помещениях, где работают с ядовитыми и токсическими веществами, запрещается принимать пищу, курить.

3. Лица, работающие в лаборатории, должны систематически пользоваться установленной спецодеждой.

К веществам, вызывающим химический ожог, относятся концентрированные кислоты (азотная, соляная, серная, фтористоводородная и хромовый ангидрид), сухие щелочи и их концентрированные растворы, а также концентрированные растворы аммиака.

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 жидкости, поступающие со склада в бутылках, в лабораторию переносятся двумя лицами или перевозятся на тележке в специальных металлических приспособлениях с двумя ручками.

Лица, переносящие 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.

Бутылки с крепкими кислотами, аммиаком следует хранить в специально отведенной комнате с вытяжкой; они должны иметь надписи.

При разведении кислоты и щелочи необходимо последние приливать в воду небольшими порциями при перемешивании, пользуясь стеклянными сифонами с нагнетательными приспособлениями. Набирать едкие вещества в пипетки категорически запрещается.

В местах переливания кислот, щелочей должны быть установлены гидранты или сосуды с чистой водой для смывания в случае попадания кислот или щелочей на спецодежду или тело работающего.

При работе с минеральными кислотами, кроме вышеизложенных мер предосторожности, необходимо соблюдать правила личной гигиены: тщательно чистить зубы ежедневно до и после работы; смазывать руки вазелином или глицерином и т. д.

Пробирная лаборатория оборудована печами для тигельной плавки, муфелями, плитками и т. д. Ко всем этим приборам предъявляются определенные требования, обеспечивающие безопасность работ.

Инструкция по технике безопасности является основным руководством при работе на вышеуказанном оборудовании.

Каждый работающий должен помнить, что поражение током может повлечь за собой смертельный случай.

Для предупреждения поражения электрическим током необходимо выполнять следующие правила:

1) подключать электроприборы разрешается только электромонтеру или другому лицу, имеющему соответствующее удостоверение;

2) неисправное электрооборудование включать нельзя;

3) электропровода должны быть заключены в резиновые трубки, шланги.

При работе на печах необходимо пользоваться темными защитными очками, рукавицами.

В качестве спецодежды работники лаборатории обеспечиваются хлопчатобумажными халатами и костюмами с огнестойкой пропиткой при выполнении плавов.

Рудная пыль вообще, а кварцевая пыль особенно вредны для организма. Кварцевая пыль вызывает профессиональное заболевание — силикоз. Предельно допустимая концентрация кварцевой пыли в воздухе 2 мг/м^3 , для остальных пылей — не более 10 мг/м^3 .

В дробильно-измельчительных помещениях лабораторий при появлении запыленности необходимо пользоваться индивидуальными средствами защиты (респираторы, марлевые повязки и т. д.).

Лица, работающие в дробильно-измельчительных отделениях, обязаны строго соблюдать установленные правила безопасной работы на дробильно-измельчительном оборудовании.

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, пожарный инструмент и т. д.

При пользовании в лаборатории газом 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 при помощи 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.

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 раствором марганцевокислого калия, подсушить, смазать каким-либо жиром и забинтовать.

После оказания первой помощи на месте необходимо в серьезных случаях тотчас же обратиться к врачу. При появлении признаков отравления пострадавшего следует вывести на свежий воздух. Вызвать врачебную

помощь. При необходимости организовать подачу кислорода для дыхания. При отравлениях свинцовыми, медными, ртутными солями давать большое количество молока и яичный белок. При поражении электрическим током нельзя прикасаться голыми руками к человеку, находящемуся под током и нуждающемуся в помощи. Чтобы прекратить прохождение тока через организм пострадавшего, если нельзя быстро выключить рубильник, 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, дать нюхать нашатырный спирт.

Если состояние пострадавшего не улучшится, вызвать скорую помощь.

Большое внимание следует уделять пропаганде вопросов техники безопасности путем обязательного:

1) индивидуального ознакомления всех работающих в лаборатории сотрудников с правилами, обеспечивающими безопасность работы (раз в полугодие);

2) вывешивания на рабочих местах инструкций о мерах безопасности при работе с ядовитыми, токсичными, огнеопасными и взрывчатыми веществами, а также нагревательными приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырокомский В. С., Снопов Е. В. Минеральное сырье и его переработка, 1926, № 7—8, с. 558—567.
2. Книпович Ю. Н., Калмыкова Г. Н. Бюллетень ВИМС, 1948, № 8, с. 1.
3. Маренков Е. А. Справочник пробирера. Госфиниздат, 1953.
4. Корсунский М. И. Атомное ядро. ОГИЗ, 1949.
5. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Metallurgizdat, 1943.
6. Хан Г. А. Опробование и контроль на обогатительных фабриках. Metallurgizdat, 1939.
7. Хан Г. А., Анфимова Е. А. Опробование сырья и продуктов промышленности. Госхимиздат, 1953.
8. Мостович В. Я. Пробирное искусство. ГОНТИ, 1934.
9. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ, Metallurgizdat, 1947.
10. Пожарицкий К. Л. Теоретические основы отбора (сокращения) проб. Труды

Всесоюзной конференции по аналитической химии т. II. Изд-во АН СССР, 1943, с. 5—25.

11. Пожарицкий Г. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота, Металлургиздат, 1947.

12. Барышев Н. В. Методика забойного опробования руды и добытой рудной массы. Изд. Горного ВНИТО, 1940.

13. Крейтер В. М. Поиски и разведка полезных ископаемых. Госгеолиздат, 1940, с. 294.

14. Барышев Н. В., Белов П. С. Краткое руководство по опробованию золоторудных месторождений. Металлургиздат, 1943.

15. Барышев Н. В., Громов Л. В. Труды МГРИ, 1936, т. 1, с. 242.

16. Барышев Н. В., Красников В. И. Труды МГРИ, 1936, т. 2, с. 188.

17. Каллистов П. Л. Советская геология, 1938, т. VIII, № 10, с. 82.

18. Каллистов П. Л. Технологическое опробование золоторудных месторождений. ОБТИ Главспеццветмета, 1953.

19. Барышев Н. В., Каллистов П. Л. Цветные металлы, 1938, № 12, с. 3.

20. Барышев Н. В. и др. Цветные металлы, 1937, № 3, с. 17.

21. Руководство по методам разведки и подсчету запасов золоторудных месторождений. ОНТИ Нигризолото, 1956.

22. Александров А. И. К вопросу о причинах погрешности анализа золотосодержащих руд. ОБТИ Главспеццветмета, 1948, вып. 8.

23. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматиздат, 1960.

24. Барышев Н. В. Точность анализа проб, используемых для подсчета запасов. Материалы по методам разведки и подсчету запасов, вып. 1. Госгеолиздат, 1948.

25. Соловьев П. П. Разработка положений и инструктивных указаний по отбору представительных проб для испытания на обогатимость. Госгеолтехиздат, 1954.

26. Белов П. С. и др. Временная инструкция по опробованию добытых руд. ОБТИ Главспецметмета, 1948.

27. Инструкция по применению классификации запасов к коренным месторождениям золота. Госгеолтехиздат, 1953.

28. Бэйбн Э. Пробирное искусство. ОНТИ, 1937.

29. Попова Н. Н. Условия поставки золотосодержащих флюсовых руд, концентратов, огарков, шихтовых шихтов и методы их опробования и анализа. ОБТИ Главзолото, 1957.

30. Локонов М. Ф. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии т. II. Изд-во АН СССР, 1943, с. 41—75.

31. Локонов М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках. Госгортехиздат, 1961.

32. Куршаков И. В. Цветные металлы, 1961, № 3, с. 47.

33. Малкин С. З. Цветные металлы, 1956, № 8, с. 73.

34. Рудаловский С. Н. Механизация и автоматизация производства, 1963, № 1, с. 33.

35. Мостович В. Я. Сборник трудов. Главзолото ОНТИ—НКТП СССР, 1936.

36. Преловский С. А. Труды 6-го Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов. Цветметинформация, 1965, с. 227.

37. Митрофанов С. И. Исследование руд на обогатимость. Металлургиздат, 1950.

38. Войтович А. К. Краткое руководство по опробованию россыпей на золото и редкие металлы. Госгеолиздат, 1941.

39. Инструкция по контролю обогатительных процессов при разработке золото-платиновых россыпей, ОБТИ Главзолото, 1955.

40. Лившиц А. И. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОБТИ Главзолото, 1956, вып. 50, с. 56.

41. Мацуев Л. П. Расчет и эксплуатация промывочных приборов. Магадан. ОТИ СНХ Магаданского экономического района, 1952.

42. Мелик-Степанов Ю. Г. К вопросу контроля обогатительных процессов при разработке россыпей. ОБТИ Главзолото, 1953.

43. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. Изд-во АН СССР, 1941.

44. Невский Б. В. Обогащение россыпей. Металлургиздат, 1947.

45. Дроздов Г. И. Колыма, 1953, № 11, с. 32.

46. Цобарь Л. И. Заводская лаборатория, 1946, т. 12, № 4—6, с. 506.

47. Инструкция по технической документации проб, ОБТИ Главзолото, 1953.

48. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1953.

49. Плаксин И. Н., Воскресенская М. М. Сборник научных трудов Минцветметзолото, 1947, № 16, с. 73.

50. Алимарин И. П. Заводская лаборатория, 1940, № 9, с. 983.

51. Гаврилов Ф. М. Пробирное искусство. Научное химико-техническое издательство ИТО ВСНХ, 1925.

52. Мостович В. Я., Ниссенсон Г. Краткое руководство по анализу руд и продуктов металлургических производств (кроме железа) мокрым и сухим путем. Томск, Типолиграфия Сибирского товарищества печатного дела, 1910.

53. Фридман И. Д. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1958, № 5, с. 81.

54. Фридман И. Д. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 6, с. 87.

55. Плаксин И. Н. Маренков Е. А. ЖПХ, 1938, № 6, с. 844.

56. Ненадкевич К. А., Салтыкова В. С. Труды Института геологических наук, АН СССР, 1943, вып. 53, с. 258.
57. Анисимов С. М. Цветные металлы, 1941, № 10—11, с. 33; № 12, с. 55.
58. Масленицкий И. Н., Полиевский А. В. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1951, № 5, с. 139.
59. Агеев В. Г., Сорокин И. П. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОБТИ Главзолото, 1951, вып. 18, с. 57.
60. Плаксин И. Н. и др. Колыма, 1952, № 6, с. 42.
61. Плаксин И. Н. и др. Сборник научных трудов Московского института цветных металлов и золота, 1955, № 25, с. 71.
62. Агеев В. Г., Свистунов Н. В., Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОБТИ Главзолото, 1954, вып. 34, с. 23.
63. Галанкина Е. А., Бугрова В. И. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки (Гинцветмет). Сборник научных трудов, № 12. Металлургиздат, 1956, с. 45.
64. Сафронов Н. И. Комплексный химико-адсорбционный спектральный анализ рудных проб на золото. Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, вып. 9. Магадан, 1955.
65. Сафронов Н. И. и др. Спектрозолотометрическая съемка, как метод поисков золоторудных месторождений, не сопровождаемых механическими ореолами (россыпями). БНТИ Всесоюзного научно-исследовательского института методики и техники разведки (ВИТР), 1957.
66. Шабарин С. К., Фридман И. Д. Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина. Сборник научных трудов № 22. Металлургиздат, 1952, с. 83.
67. Мостович В. Я., Плетнев В. Сборник трудов проф. В. Я. Мостовича. Главзолото ОНТИ НКТП СССР, 1936, с. 185.
68. Плаксин И. Н., Брехстедт А. Ю. ЖПХ, 1938, № 12, с. 1556.
69. Плаксин И. П. Изв. АН СССР, ОТН, 1942, № 11—12, с. 19.
70. Плаксин И. Н. Труды Уральского индустриального института, вып. 18. Свердловск, 1944, с. 111.
71. Шабарин С. К., Фридман И. Д. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, ОБТИ Главспеццветмета 1952, вып. 23—24, с. 69.
72. Фридман И. Д. и др. Труды института Нигризолото, 1957, вып. 24, с. 112.
73. Фридман И. Д. Изв. вузов Цветная металлургия, 1958, № 5, с. 81.
74. Плаксин И. Н., Кожухова М. А. Советская золотопромышленность, 1934, № 6—7, с. 38.
75. Барышников И. Ф., Попова Н. Н. Цветная металлургия. ЦИИН ЦМ, 1962, № 9—10, с. 39—44.
76. Гинзбург В. Л. Анализ благородных металлов. Цветметинформация, 1963.
77. Бухарин А. Ф. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии. Сборник трудов ВНИИцветмета, 1959, № 5, с. 209.
78. Черников Ю. А., Бирюкова Е. А. Аналитические методы (Гиредмет). Сборник научных трудов, 1959, т. 2, с. 230.
79. Руководство по пробоотбиранию. НКТП, Главзолото, Цветметшлам, 1935.
80. Агеев В. Г. и др. Советская золотопромышленность, 1934, № 9—10, с. 33.
81. Избранные методы для арбитражных анализов. ГНТИ, Ленхимсектор, 1931.
82. Звягинцев О. Е. Золотая промышленность, 1939, № 3, с. 36.
83. Маренков Е. А. и др. Советская золотопромышленность, 1936, № 3, с. 47.
84. Маренков Е. А. Золотая промышленность, 1939, № 7, с. 30.
85. Плаксин И. Н., Кожухова М. И. Цветные металлы, 1936, № 1, с. 35.
86. Плаксин И. Н., Пухова В. А. Советская золотопромышленность, 1936, № 1, с. 44.
87. Анисимов С. М. и др. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Металлургиздат, 1960, с. 33.
88. Судилковская Е. М. Заводская лаборатория 1950, № 11, с. 1312.
89. Агеев В. Г., Петренко В. И. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОБТИ Главзолото, 1955, вып. 44—45, с. 32.
90. Каковский И. Л. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, ОБТИ Главзолото, 1955, вып. 39, с. 35.
91. Агеев В. Г. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОБТИ Главспеццветмета, 1947, вып. 2, с. 26.
92. Попова Н. Н., Полторыхина А. К. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, ОБТИ Главспеццветмета, 1952, вып. 25, с. 84.
93. Попова Н. Н., Фридман И. Д. Применение радиоактивных изотопов в цветной металлургии. ЦИИН ЦМ, 1956, с. 112.
94. Попова Н. Н., Фридман И. Д. Труды института Нигризолото, 1957, вып. 23, с. 105.
95. Фридман И. Д. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. ОТИ ЦНИГРИ, 1958, вып. 57, с. 50.
96. Фридман И. Д. Материалы совещания по применению ионного обмена в

цветной металлургии. ЦИИН ЦМ, 1957, с. 88.

97. Смирнов В. К. Методика исследования золотосодержащих руд и концентратов, ОБТИ Главспеццветмета, 1947.

98. Пшеницын Н. К. и др. ЖАХ, 1959, т. XIV, вып. 4, с. 466.

99. Даванков А. В., Лауфер В. М., Заводская лаборатория, 1956, т. 28, № 7, с. 788.

100. Анисимов С. М. Журнал русского металлургического общества, 1927, № 1, с. 199—222.

101. Анисимов С. М. Известия Сибирского технологического института, 1926, вып. 1, т. I (47), с. 75.

102. Попова Н. Н., Фридман И. Д. Труды института Нигризолото, 1957, вып. 22, с. 169.

103. Барышников И. Ф. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, ОБТИ Главспеццветмета, 1949, вып. 9, с. 57.

104. Ошаров В. И. Руководство по приемке старательского и вольнопрносительного золота, ОБТИ Главзолото, 1942.

105. Барышников И. Ф., Попова Н. Н. Руководство по приемке золота, ОТИ ЦНИГРИ, 1958.

106. Ружников М. С., Шейна К. С. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959, с. 184.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА¹

ГЛАВА XXII

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 166. Потенциометрический метод

В лабораторной практике последних лет потенциометрический метод анализа серебрянозолотых сплавов получил широкое применение.

Переход на прямой метод определения серебра в сплавах и продуктах металлургического производства позволил значительно повысить точность его определения, сократить число повторных анализов и примерно на 35% уменьшить продолжительность их выполнения по сравнению с пробирным методом.

Потенциометрическое титрование основано на резком изменении величины электрического потенциала индикаторного электрода вблизи эквивалентной точки, в связи с чем к выбору индикаторного электрода, обеспечивающего в каждом конкретном случае титрования наиболее резкий скачок потенциала, предъявляются высокие требования.

В качестве индикаторных электродов обычно применяют металлы, потенциал которых зависит от концентрации ионов этих металлов в растворе. Такие электроды называются электродами первого рода. Металлические же электроды, покрытые труднорастворимой солью этого металла называются электродами второго рода. В лабораторной практике для этого чаще всего применяют насыщенный каломельный электрод, состоящий из ртути, покрытой осадком каломели Hg_2Cl_2 и раствора хлорида калия.

При потенциометрическом титровании в растворе должно быть два электрода. Один из них (индикаторный электрод) реагирует на изменение концентрации титруемого иона, другой электрод индифферентен по отношению к титруемым ионам и служит для определения потенциала индикаторного электрода. Этот электрод назы-

вается электродом сравнения. Одной из разновидностей потенциометрического метода определения металлов является электрометрический метод, впервые проверенный и предложенный А. А. Быковой [1] для определения серебра в серебряных сплавах.

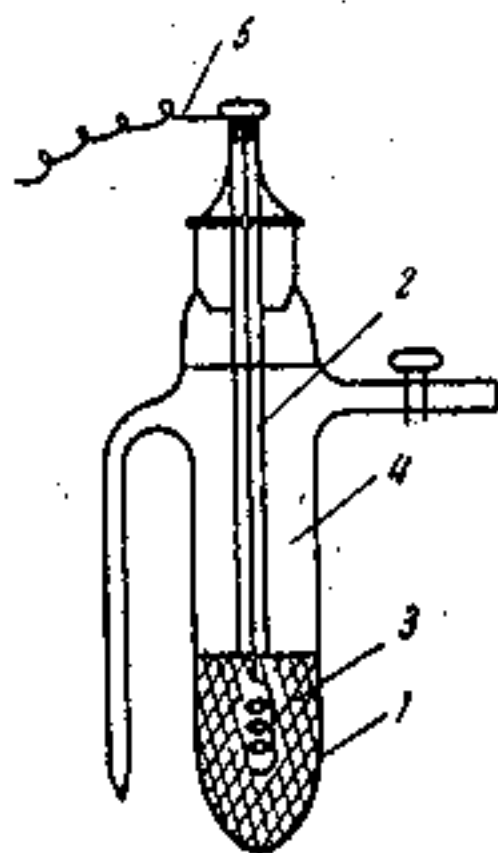


Рис. 181. Схема устройства стандартного электрода:

1 — стеклянный сосуд; 2 — серебряный проводник; 3 — насыщенный раствор AgNO_3 на агар-агаровом геле; 4 — агар-агаровый гель; 5 — медный проводник

Этот метод в настоящее время весьма распространен в практике работы заводских лабораторий.

Электрометрический метод определения серебра основан на некомпенсационном титровании растворов азотнокислого серебра раствором хлористого натрия в слабой азотнокислой среде с использованием индикаторного и стандартного электродов (рис. 181). В качестве индикаторного электрода применяют серебряную хорошо

¹ Автор инж. В. А. Оробинская.

амальгированную проволоку толщиной 1,5 мм.

При определении серебра конец титрования наступает при одном и том же значении потенциала индикаторного электрода, равном 320—330 мв.

Стандартный электрод, применяющийся при определении серебра, — хроматосеребряный с потенциалом 330 мв.

С помощью указанной электродной пары титрование серебра ведут непосредственно по гальванометру до нулевой разности потенциалов.

Метод рекомендуется для определения содержания серебра в лигатурных серебряных сплавах с содержанием лигатуры до

2,0% и для анализа серебрянозолотых сплавов с содержанием золота до 4,0% и лигатуры до 1,0%. Предельная ошибка метода 0,03—0,1%.

В табл. 84 приведены данные по определению серебра в лигатурных серебряных сплавах в сравнении со стандартным методом Гей-Люссака.

Для анализа навеску сплава 0,5 г растворяют в стакане емкостью 250 мл в 10—15 мл х. ч. (плотность 1,20 г/см³) азотной кислоты при умеренном нагревании. По окончании растворения стенки стакана осторожно обмывают водой и объем раствора доводят до 75—80 мл. После охлаждения стакан помещают на электрометрическую

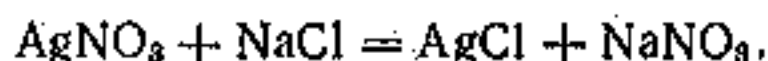
Таблица 84

Сравнительные данные по определению серебра в лигатурных серебряных сплавах различными методами, %

Номер опыта	Электрометрический метод		Метод Гей-Люссака		Расхождение между анализами
	найдено серебра	относительная погрешность	найдено серебра	относительная погрешность	
1	98,36	—0,01	98,45	+0,01	
	98,38	+0,01	98,43	—0,01	
	98,37	0,00	98,43	—0,01	
Среднее	98,37	0,00	98,44	0,01	—0,07
2	98,37	0,00	98,39	+0,01	
	98,37	0,00	98,42	+0,04	
	98,37	0,00	98,35	—0,03	
Среднее	98,37	0,00	98,38	±0,03	—0,01
3	98,32	—0,01	98,35	+0,02	
	98,36	+0,03	98,32	—0,01	
	98,32	—0,01	98,32	—0,01	
Среднее	98,33	0,02	98,33	0,01	0,00
4	98,47	—0,02	98,43	+0,02	
	98,47	—0,02	98,37	—0,04	
	98,53	+0,04	98,43	+0,02	
Среднее	98,49	±0,03	98,41	0,02	+0,08
5	98,29	0,00	98,24	+0,01	
	98,28	—0,01	98,26	+0,01	
	98,29	0,00	98,24	—0,01	
Среднее	98,29	0,00	98,25	±0,01	+0,04

установку, опускают электроды, включают мешалку и титруют крепким (0,1-н.) раствором хлористого натрия (раствор А).

Титрование растворов проходит по реакции



Вблизи эквивалентной точки раствор дотитровывают слабым ($\sim 0,01$ -н.) раствором хлористого натрия (раствор Б) до нулевого показания гальванометра.

Содержание серебра, %, вычисляют по формуле

$$\text{Ag} = \frac{VT \cdot 100}{a},$$

где V — общее количество хлористого натрия (раствора А и Б), израсходованного на титрование, мл;

T — титр хлористого натрия г/мл;

a — навеска сплава, г.

§ 167. Определение золота и серебра в серебрянозолотых сплавах с содержанием золота до 4%

Серебро в чистых серебрянозолотых сплавах с содержанием золота до 4% и лигатуры до 1,0% определяют электрометрическим методом. Схема установки для электрометрического определения серебра показана на рис. 182.

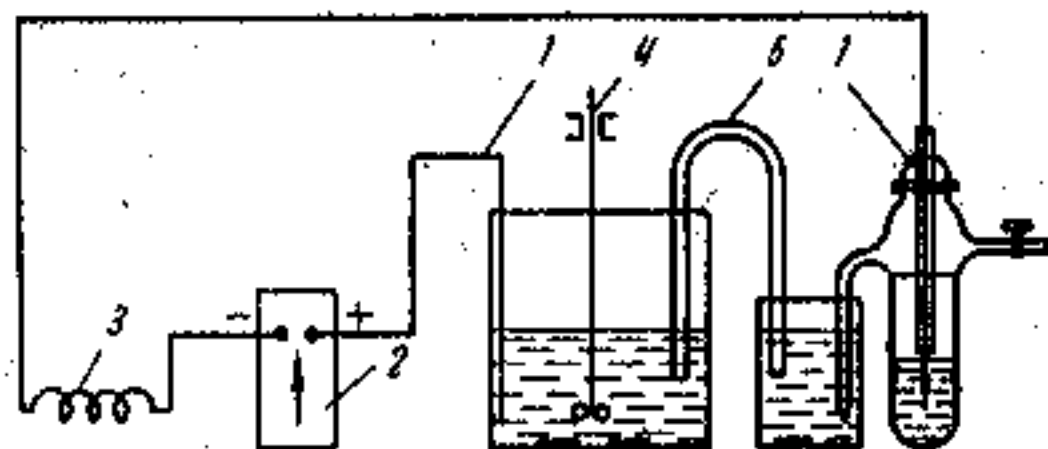


Рис. 182. Схема установки для электрометрического определения серебра:

1 — электродная пара; 2 — гальванометр; 3 — магазин сопротивлений на 110 000 ом; 4 — механическая мешалка; 5 — соляной мостик

Золото в сплаве определяют в виде металлического из нерастворимого в азотной кислоте остатка после прокаливания последнего.

Для выполнения анализа навеску сплава 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл и растворяют в 10—15 мл азотной кислоты (плотность 20 г/см³), не содержащей ионов хлора, при умеренном нагревании под часовым стеклом. По окончании растворения часовое стекло обмывают небольшим количеством воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Остаток на фильтре промывают 2—3 раза горячей азотной кислотой (1:2),

а затем горячей водой до полного исчезновения в фильтрате ионов серебра. Фильтр с осадком золота переносят в фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при 600—700° С. По охлаждении золото взвешивают на пробирных весах. Для контроля рекомендуется проводить анализ с глухой (нулевой) пробой.

Титрование серебра производят электрометрическим способом.

§ 168. Определение серебра в азотнокислых растворах, не содержащих платиноидов

Для определения берут 1—2 мл раствора, переносят в предварительно взвешенную колбу и взвешивают на аналитических весах. Затем раствор количественно переносят в стакан для электрометрического титрования. Доводят объем до 40—50 мл дистиллированной водой и титруют, как описано выше.

Содержание серебра в граммах на килограмм раствора рассчитывают по формуле

$$\text{Ag} = \frac{VT \cdot 100}{a},$$

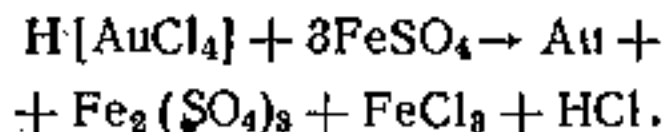
где V — общее количество раствора А и Б, израсходованного на титрование, мл;

a — масса 1—2 мл раствора азотнокислого серебра, г;

T — титр хлористого натрия, г/мл.

§ 169. Электрометрический метод определения золота в золотых сплавах

Электрометрический некомпенсационный метод определения золота основан на реакции восстановления трехвалентного золота сульфатом двухвалентного железа в кислой среде при комнатной температуре:



В качестве индикаторного электрода применяют золотую проволочку, в качестве вспомогательного — сульфатно-медный электрод [2]. В схеме компенсационного титрования золота электроды замыкают через сопротивление $\sim 20\,000$ ом. Последовательно в цепь включают гальванометр.

Величины разности потенциалов замкнутых электродов (золотого) e_k и (вспомогательного) e_a и сила поляризационного тока находятся по закону Ома в зависимости от величины внешнего сопротивления сети R и внутреннего сопротивления r :

$$I = (e_k - e_a) (R - r).$$

При $R > 1000$ величина r мала, ею можно пренебречь, тогда указанную зависимость можно представить уравнением

$$I = (e_k - e_a) R.$$

При титровании растворов измеряют гальванометром поляризационный ток I , который по закону Ома является функцией разности потенциалов Δe .

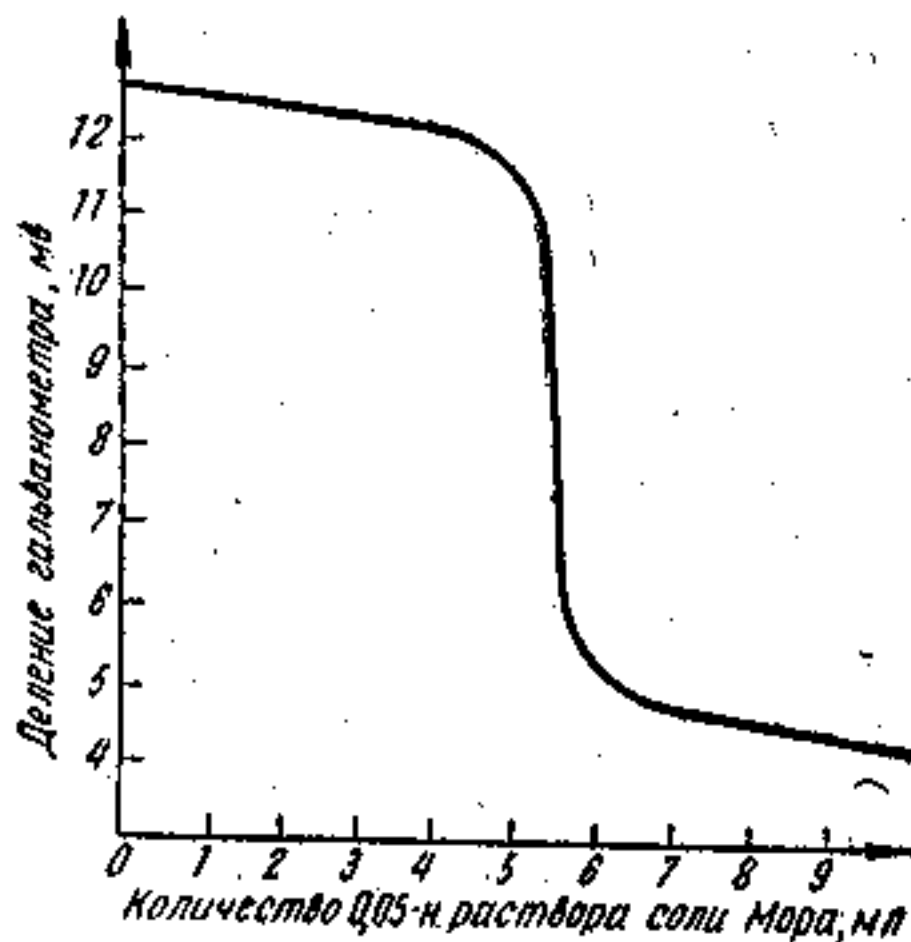


Рис. 183. Кривая титрования золота

Ввиду того что в процессе титрования на изменение состава титруемого раствора реагирует только золотой электрод, величина поляризационного тока будет зависеть только от потенциала золотого электрода. Полученные при этом кривые титрования отражают ход изменения потенциала индикаторного электрода. На рис. 183 изображена кривая титрования растворов золота. Общий вид установки для электрометрического определения золота приведен на рис. 184.

Метод разработан для анализа ювелирных сплавов, содержащих, кроме золота, серебро и медь.

Для анализа навеску сплава 250 мг взвешивают на пробирных весах и растворяют в 15 мл смеси HCl и HNO_3 (3:1). После растворения добавляют 5 мл 10%-ного раствора NaOH до начала выделения чер-

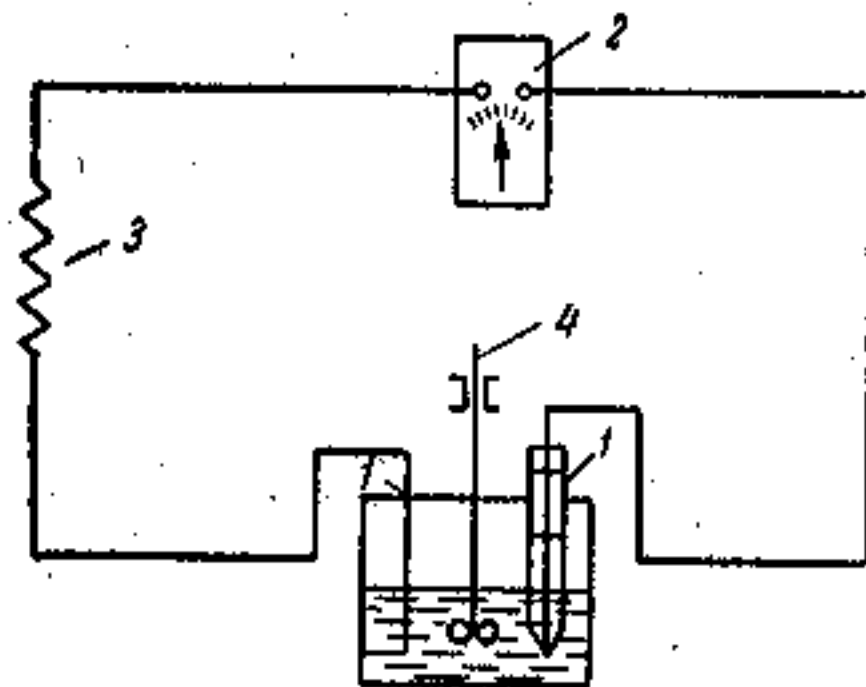


Рис. 184. Схема установки для электрометрического определения золота:

1 — электродная пара; 2 — гальванометр; 3 — магазин сопротивления; 4 — мешалка

ного осадка (Ag_2O). Для растворения осадка и создания кислой среды добавляют 5 мл 80%-ной H_3PO_4 и титруют раствором соли Мора. Расход соли Мора определяют по кривым титрования. Расчет содержания золота, %, производят по формуле

$$\text{Au} = \frac{VT \cdot 100}{a},$$

где V — количество раствора соли Мора, израсходованного на титрование, мл;

T — титр раствора соли Мора по золоту, г/мл;

a — навеска сплава, г.

ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 170. Определение золота и серебра в сплавах с содержанием платиноидов до 0,1%

Пробирный анализ указанных сплавов вследствие неизбежных потерь серебра в процессе купелирования и сложности анализа контрольных проб, отвечающих по содержанию составу анализируемого сплава, не дает удовлетворительных результатов.

Золото и серебро в этих сплавах определяют химическим методом с конечным определением серебра и золота в растворах потенциометрическим или весовым методами. Сущность весового метода состоит в том, что навеску испытуемого сплава растворяют в разбавленной азотной кислоте. Нерастворимый остаток состоит из золота с незначительной примесью металлов платиновой группы, которые растворяют в царской водке. Золото из этих растворов выделяют гидрохиноном и определяют в виде металлического. Серебро из азотнокислых растворов осаждают в виде хлористого. Полученный хлорид серебра сушат до постоянной массы, взвешивают и в нем расчетным путем определяют металлическое серебро.

Ход анализа

Для выполнения анализа навеску серебра 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и растворяют в азотной кислоте (плотность 1,20 г/см³), не содержащей ионов хлора. Растворение ведут при медленном нагревании под часовым стеклом. Реакция протекает по уравнению



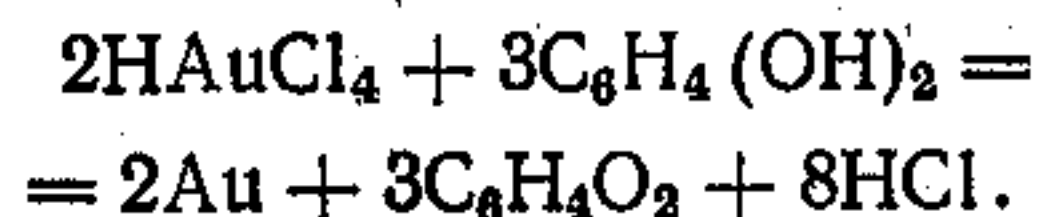
Полученный раствор азотнокислых солей разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды и отфильтровывают нерастворившийся в азотной кислоте остаток.

Определение золота. Фильтр с нерастворимым в азотной кислоте остатком осторожно сжигают и остаток растворяют разбавленной смесью азотной и соляной кислот ($\text{HNO}_3 : 3\text{HCl} : 4\text{H}_2\text{O}$).

Растворение ведут под часовым стеклом на водяной бане. По окончании операции раствор выпаривают до сиропообразного состояния и переводят в хлориды трехкратным выпариванием с соляной кислотой. Раствор разбавляют водой и оставляют на 4—6 ч для коагуляции хлорида серебра. Хлорид серебра отфильтровывают и промывают 1 %-ным раствором соляной кислоты.

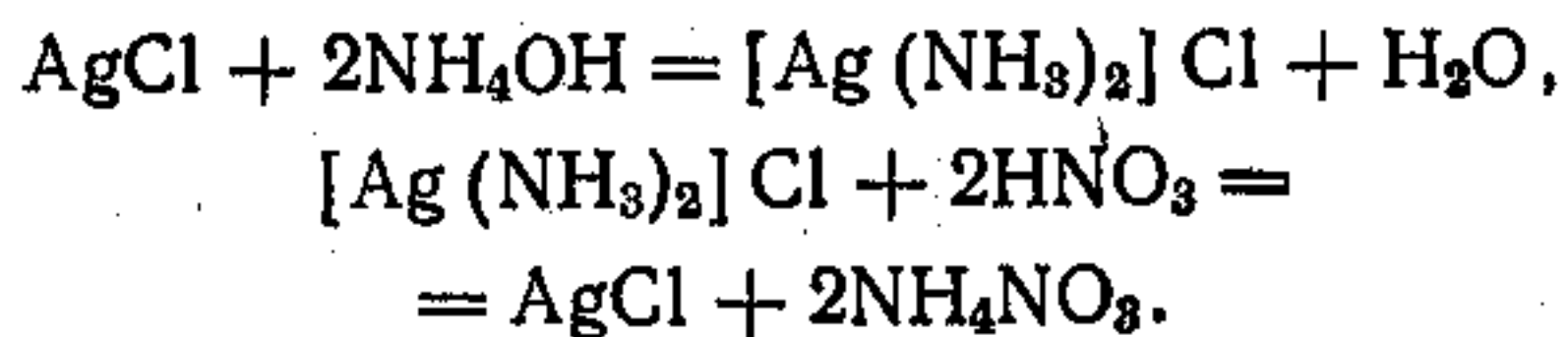
Для предупреждения восстановления золота фильтр смачивают и промывают хлорной водой. Хлорид серебра растворяют на фильтре раствором аммиака, повторно осаждают его из аммиачного раствора азотной кислотой (1:1) и присоединяют к основному осадку хлорида серебра.

Из подогретых до 60—80° С солянокислых растворов с кислотностью по соляной кислоте 10% золото осаждают 2%-ным раствором гидрохинона. Осаждение идет по реакции



Раствор нагревают до полной коагуляции осадка золота и через 4—6 ч фильтруют через беззольный фильтр. Осадок золота промывают сначала водой, подкисленной соляной кислотой, а затем дистиллированной водой. Осадок помещают в фарфоровый тигель, фильтр осторожно озоляют, прокаленный осадок золота взвешивают на пробирных весах.

Определение серебра. Серебро из азотнокислого раствора осаждают соляной кислотой, предварительно разбавив раствор водой до 200—300 мл; хлорид серебра осаждают из подогретого до 60—80° С раствора. После отстаивания в течение 4—6 ч хлорид серебра отфильтровывают, обрабатывают на фильтре раствором аммиака и снова осаждают азотной кислотой (1:1). Переосаждение хлорида серебра проходит по реакциям



Осадку хлорида серебра дают отстояться, затем фильтруют через тарированный стеклянный тигель № 4 под вакуумом. Осадок хлорида серебра промывают 1%-ной азотной кислотой. Тигель с содержимым сушат вначале при 100° С, а затем при 125—150° С охлаждают в эксикаторе и взвешивают осадок в виде AgCl . Высушивание повторяют до постоянной массы. Содержание полученного серебра, %, вычисляют по формуле

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot 75,26}{b},$$

где a — масса хлористого серебра, г;
75,26 — переводной коэффициент от хлорида серебра к серебру;
 b — навеска сплава, г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 171. Колориметрическое определение платины и палладия в изделиях и бедных материалах

В основе определения платины колориметрическим способом лежит реакция взаимодействия платинохлористоводородной кислоты с хлоридом олова. Получаемая в результате реакции платинистохлористоводородная кислота извлекается эфиром, образуя платиновый пурпур, окрашенный в желтый цвет.

Колориметрическое определение палладия основано на реакции взаимодействия растворов хлористого палладия с раствором хлористого олова в присутствии хлорной меди. Окрашенное соединение палладия извлекается в тех же условиях, что и окрашенное соединение платины. При визуальном колориметрировании в случае определения платины окраска палладия может быть погашена добавлением гипофосфита натрия.

Для анализа серебряный королек, полученный после купелирования свинцовосеребряного сплава (продукта тигельной плавки навески бедных материалов), растворяют последовательно в азотной кислоте разной концентрации (плотность 1,18 и 1,28 г/см³) в стакане емкостью 50 мл.

Азотнокислые растворы после растворения в каждой из кислот осторожно декантируют в мерную колбу емкостью 50 мл, тщательно промывают нерастворимый остаток горячей водой. Азотнокислый раствор в колбе доводят до метки водой.

Аликвотную часть раствора до 5 мл помещают в цилиндр емкостью 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 10 мл крепкой соляной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора хлорной меди, 20 мл 10%-ного раствора хлорида олова и 15 мл диэтилового эфира. Раствор тщательно перемешивают, при этом платина и палладий извлекаются в эфирный слой.

Вначале определяют платину. В раствор вводят 3—4 кристаллика гипофосфита натрия и тщательно взбалтывают. Гипофосфит натрия добавляют до полного разрушения окраски палладиевого пурпура. Для колориметрического определения платины готовят шкалу стандартов с интервалом между стандартами 0,1 мл. Шкалу стандартов готовят из растворов платины с титром 0,00005 г/мл в тех же условиях, что и основные пробы.

После определения содержания платины определяют палладий. Для этого в цилиндр для колориметрирования вводят аликвотную часть испытуемого раствора и добавляют реактивы в том же порядке и количестве, что и при определении платины. Шкалу стандартов для колориметрического определения палладия готовят с учетом содержания платины в данном образце.

§ 172. Определение содержания платины и палладия в эталонах для спектрального анализа сплавов

Состав эталонов для спектрального анализа контролируют, как правило, химическими методами.

Метод определения платины и палладия в эталонах для анализа лигатурного серебра представляет собой сочетание фотоколориметрического определения платины и экстракционного микротитрования палладия.

Для определения платины и палладия серебряный королек, полученный после купелирования исследуемого сплава серебра, растворяют в азотной кислоте и после выделения хлористого серебра и перевода раствора в хлориды из раствора выделяют концентрат платины и палладия. Далее из концентрата отделяют палладий экстракцией глиоксимином палладия хлороформом. Затем определяют платину и палладий отдельно из солянокислых растворов.

Палладий определяют микротитрованием раствором диэтилдитиокарбамата натрия, основанном на том, что палладий после восстановления хлористым оловом реагирует с диэтилдитиокарбаматом натрия, образуя комплексное соединение, легко извлекаемое бензолом [3]. Платину определяют фотоколориметрическим методом с применением хлорида олова.

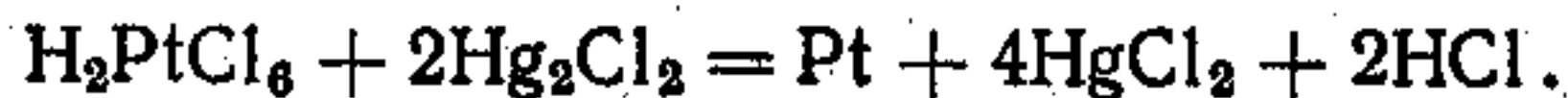
Ход анализа.

Навеску сплава 0,25—2,0 г купелируют с присадкой 3—10 г свинца при 900—950° С. Серебряный королек растворяют в 20—30 мл азотной кислоты (1:3). Растворы выпаривают до начала кристаллизации, разбавляют водой до 25—30 мл. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей разбавленной азотной кислотой (1:3) и водой.

Из азотнокислого раствора серебро осаждают соляной кислотой. Раствор с осадком

серебра нагревают до полной коагуляции и после охлаждения декантируют через плотный фильтр. Затем осадок хлорида серебра трижды обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Солянокислые растворы с осадком нагревают на водяной бане, разбавляют водой и после охлаждения декантируют через тот же фильтр. Нерастворимый в азотной кислоте остаток растворяют в царской водке, переводят в хлориды и извлекают золото из них диэтиловым эфиром. Водную фазу объединяют с основными растворами, полученными после отделения хлорида серебра. Объединенный раствор выпаривают досуха и соли переводят в хлориды. Раствор разбавляют и в случае выпадения небольшого осадка хлорида серебра последний отфильтровывают и обрабатывают дважды крепкой соляной кислотой. Раствор после обработки хлорида серебра объединяют с основным раствором.

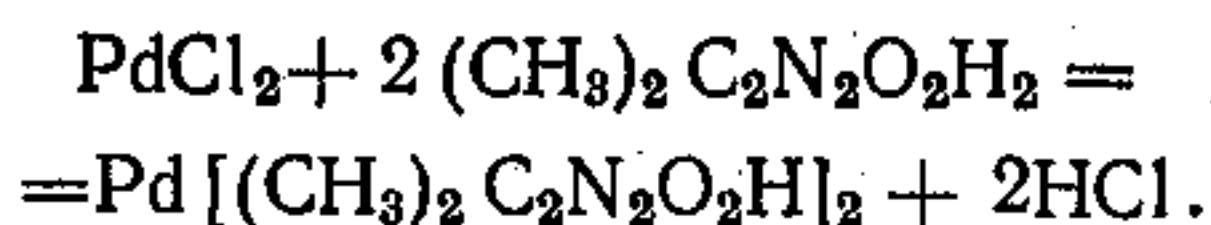
Из объединенного раствора выделяют платину и палладий однохлористой ртутью. Реакция идет по уравнению



Осадок платины и палладия сушат, прокаливают и обрабатывают винной кислотой с целью освобождения осадка от теллура.

Осадок платины и палладия растворяют в царской водке и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой.

Сухой остаток растворяют в 2—3%-ном (по объему) растворе соляной кислоты, переводят раствор в делительную воронку, прибавляют к нему 2—4 мл спиртного раствора диметилглиоксима. Реакция идет по уравнению



Содержимое воронки перемешивают и через 10—15 мин извлекают глиоксими́н палладия хлороформом. Операцию извлечения повторяют трижды. Объединенный раствор глиоксими́на палладия в хлороформе выпаривают, обрабатывают царской водкой, удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой и хлористым натрием. Раствор упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в минимальном количестве однонормального раствора соляной кислоты и раствор переводят в пробирку с притертой пробкой.

Определение платины. Раствор платины после отделения палладия помещают в стаканчик, обрабатывают царской водкой, удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой. Сухой остаток растворяют в 5 мл соляной кислоты (1:10), раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой.

В зависимости от содержания платины большую или меньшую аликвотную часть раствора переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют раствор соляной кислоты (1:10) в таком количестве, чтобы общее содержание кислоты (1:10) в растворе было не более 5 мл, после чего добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлористого олова и разбавляют до метки водой. Раствор перемешивают и переводят в кювету фотоколориметра. Определение производят с синим светофильтром.

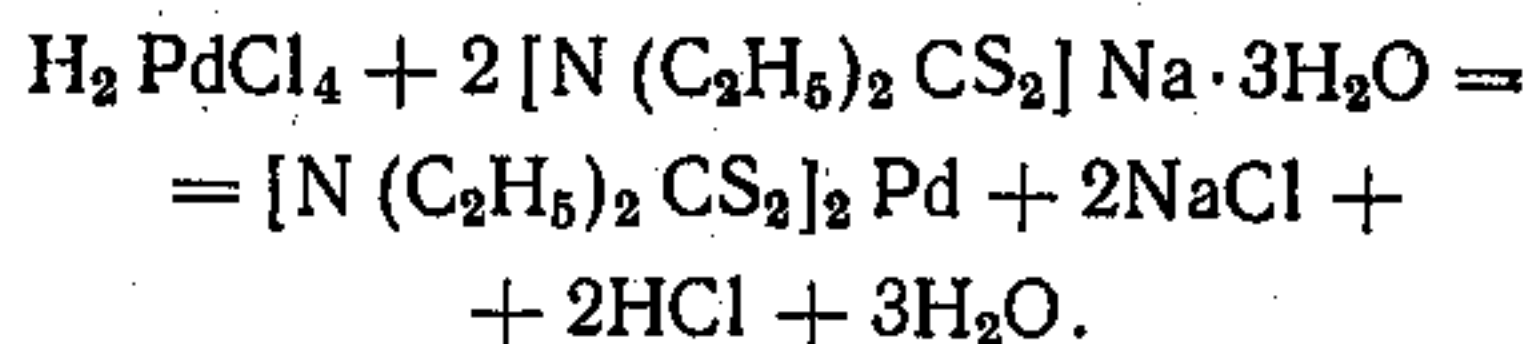
Определение палладия. Необходимый раствор диэтилдитиокарбамата натрия $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2]\text{Na}$ готовят растворением 0,2112 г препарата в воде в мерной колбе емкостью 500 мл и доводят до метки водой.

Титр раствора диэтилдитиокарбамата натрия устанавливают по стандартному раствору палладия в тех же условиях, что и анализируемые пробы.

Стандартный раствор палладия готовят растворением 0,100 г навески палладия в царской водке. Растворение ведут с добавлением хлористого натрия.

Азотную кислоту удаляют из растворов повторным выпариванием с соляной кислотой. Полученный раствор сливают в колбу емкостью 1000 мл и разбавляют до метки 50%-ным раствором (по объему) соляной кислоты.

К раствору палладия в пробирке с притертой пробкой прибавляют 1 мл 10%-ного раствора хлористого олова и 5 мл бензола. Раствор взбалтывают. Нижний солянокислый слой окрашен сначала в темно-коричневый цвет, окраска его постепенно светлеет и приобретает желто-зеленый оттенок. При титровании образуется соединение с карбаматом, переходящее при встряхивании в бензольный слой. Титрование проходит по реакции



По мере титрования окраска нижнего слоя бледнеет. Для усиления окраски в конце титрования добавляют несколько капель раствора двуххлористой ртути. Титрование считают законченным, когда после прибавления капли карбамата водный слой остается бесцветным, его окраску сравнивают с раствором контрольного опыта.

§ 173. Определение состава эталонов для анализа аффинированного золота

Метод определения примесей серебра, меди и железа в эталонах для анализа аффинированного золота (99,95—99,99% Au) представляет собой комбинацию полярографического метода (для определения меди,

железа, свинца и висмута), экстракционно-го микротитрования серебра и фотоколориметрического определения сурьмы [4].

Первый этап анализа эталонов — растворение золота в царской водке и одновременное осаждение хлористого серебра.

Хлористое серебро затем растворяют в концентрированной соляной кислоте и в этом растворе серебро определяют титрованием дитизоном при $pH=4,8 \div 5,0$.

Следующая операция — двукратное осаждение золота сернистым газом и полярографическое определение меди и железа в фильтрате после отделения золота. Фоном для полярографического определения меди и железа служит раствор (0,5-м. этилендиамингидрата, 0,5-м. винной кислоты и 0,1-м. пирогосфата натрия) при $pH=5,6$, позволяющий получить отдельные и хорошо образованные волны меди и железа (для меди $E_{1/2} = -0,17$ в; для железа $E_{1/2} = -0,40$ в).

В случае отсутствия раствора этилендиамингидрата полярографирование меди производят на аммиачно-аммонийном фоне. Железо определяют фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Необходимые реактивы

1. Раствор дитизона $[(C_6H_5)_2(NH)_2N_2CS]$ в четыреххлористом углероде. Для очистки дитизона берут 0,25 г продажного дитизона, растворяют в 50 мл четыреххлористого углерода в делительной воронке. Затем добавляют 200—300 мл воды и 1—2 мл раствора аммиака и сильно встряхивают. При этом дитизон переходит в водоаммиачный слой. Слой четыреххлористого углерода удаляют, а дитизоновый раствор смешивают с 100 мл чистого перегнанного четыреххлористого углерода и несколькими каплями серной кислоты. Энергичным встряхиванием переводят дитизон в слой четыреххлористого углерода, отделяют этот слой от водного, промывают его дважды водой и фильтруют через сухой фильтр в темную склянку. Полученный раствор дитизона служит запасным. Разбавляя его в 4—5 раз четыреххлористым углеродом, готовят рабочий раствор дитизона. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору $AgNO_3$ с титром 0,0001 г/л.

Четыреххлористый углерод предварительно очищают встряхиванием с 2%-ным раствором солянокислого гидроксиламина и водой, а затем перегоняют.

2. Этилендиаминтартратпирогосфатный фон (в 500 мл воды 67,5 мл этилендиамингидрата (плотность 1,45 $см^3$), 37,8 г винной кислоты, 13,3 г пирогосфата натрия).

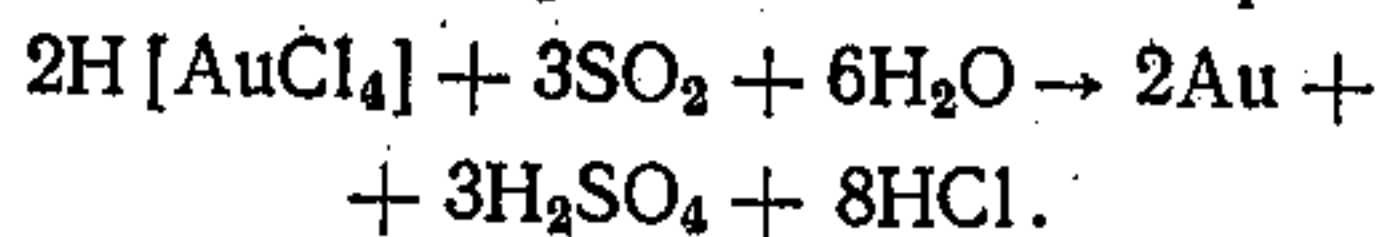
3. Аммиачноаммонийный фон (в 1 л раствора 100 г NH_4Cl и 200 мл 20%-ного раствора NH_4OH).

4. Стандартные растворы меди, железа и серебра с титром 0,0001 г/мл по железу и меди и 0,001 г/мл по серебру.

Ход анализа

Навеску золота 5—20 г обрабатывают раствором соляной кислоты (1:1) при нагревании для растворения внешней окисленной пленки. Раствор сливают и золото промывают 2—3 раза декантацией водой. Золото растворяют в смеси кислот азотной и соляной (1:3) при нагревании. Полученный раствор дважды упаривают на водяной бане до минимального объема с соляной кислотой. Во избежание восстановления золота при выпаривании вводят 2—3 мл хлорной воды. Упаренный раствор разбавляют до 200—250 мл и оставляют на 4—6 ч, после чего отфильтровывают хлористое серебро с фильтробумажной массой через плотный фильтр и промывают осадок водой, подкисленной соляной кислотой. Хлористое серебро растворяют на фильтре теплой концентрированной соляной кислотой и полученный раствор сохраняют для определения серебра.

Из фильтрата после отделения серебра золото осаждают сернистым газом по реакции



Через 4—6 ч осторожно отстаившийся раствор декантируют через фильтр, стараясь не переносить на фильтр золото. Осадок золота тщательно промывают водой, подкисленной соляной кислотой, повторно растворяют в царской водке и повторяют те же операции. Солянокислые растворы после повторного осаждения золота присоединяют к ранее полученному раствору.

Объединенные растворы выпаривают досуха. Под конец упаривания добавляют несколько капель перекиси водорода. Сухой остаток растворяют в 1—2 мл крепкой соляной кислоты при нагревании, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В полученном фильтрате медь и железо определяют полярографическим или колориметрическим методами.

Определение серебра. Аликвотную часть раствора (0,5—1,0 мл) переносят в стаканчик емкостью 25 мл и прибавлением раствора аммиака и соляной кислоты по возможности точно создают среду $pH=4,8 \div 5,0$ (по нафтилроту). Раствор вначале нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до изменения окраски индикатора до желтой, затем прибавляют несколько капель соляной кислоты (1:9) до перехода окраски в красную и снова нейтрализуют избыток кислоты разбавленным (1:25) раствором аммиака до перехода окраски в желтую. Нейтрализованный раствор переносят в делительную воронку емкостью 25 мл.

Объем раствора не должен превышать 10 мл, после чего его титруют раствором дитизона из микробюретки. Дитизон прибавляют небольшими порциями по 0,1—0,2 мл. После добавления каждой порции дитизона раствор встряхивают 5—6 раз, образующийся при этом дитизонат серебра желтого цвета сливают. По мере титрования окраска дитизонового слоя изменяется от красной к розовой. Титрование заканчивают, когда раствор дитизона приобретает свой первоначальный зеленый цвет.

Определение меди и железа. Медь и железо в ранее полученном растворе могут быть определены двумя способами:

1) полярографированием железа и меди на этилендиаминтартратнопирофосфатном фоне;

2) полярографированием меди на аммиачноаммонийном фоне и колориметрированием железа. В этом случае медь и железо определяют из аликвотных частей.

При полярографировании меди и железа фильтрат, содержащий медь и железо, выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл концентрированной соляной кислоты при нагревании. К раствору добавляют 1 каплю метилроta и нейтрализуют 10%-ным раствором едкого кали до перехода окраски из розовой в желтую ($pH=6$). Затем добавляют 10 мл этилендиаминтартратнопирофосфатного фона и пропускают в течение 5—7 мин водород или азот. После этого раствор переливают в электролизер и снимают полярограмму в интервале напряжений от 0 до $-0,7$ в (отн. н. к. э.). Для меди $E_{1/2} = -0,17$ в, для железа $E_{1/2} = -0,40$ в.

При полярографическом определении меди на аммиачноаммонийном фоне фильтрат, содержащий медь и железо, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Для определения меди отбирают аликвотную часть (20 мл). Раствор выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 10 мл аммиачноаммонийного фона, 2 капли 1%-ного раствора желатин и 0,1 г сульфата натрия. Снимают полярограмму меди в интервале 0,2—0,6 в.

При фотоколориметрическом определении железа к отобранной для определения железа порции раствора 5 мл прибавляют 4—5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и раствор аммиака до слабого запаха. Окрашенный раствор переносят в кювету фотоколориметра и колориметрируют с синим светофильтром.

Определение сурьмы. Сурьму в эталонах аффинированного золота определяют следующим образом.

Навеску сплава 1—2 г растворяют в 5—10 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). По окончании растворения в раствор прибавляют несколько капель перекиси

водорода и выпаривают дважды на водяной бане до мокрых солей с соляной кислотой.

Соли растворяют в 20 мл соляной кислоты (плотностью $1,19$ г/см³), прибавляют 30 мл воды и осаждают золото сернистым газом. Через 4—6 ч раствор декантируют через плотный фильтр, хорошо промывают водой, подкисленной серной кислотой. Осадок золота в колбах обрабатывают крепкой серной кислотой при нагревании в течение 5—10 мин. После охлаждения содержимое колбы разбавляют водой (из соотношения 1:2 или 1:3) и раствор фильтруют через тот же фильтр.

Осадок промывают водой, подкисленной серной кислотой. Фильтрат кипятят для удаления избытка сернистого ангидрида, после чего раствор разбавляют водой до 150 мл, прибавляют 1—2 капли 5%-ного раствора хлорного железа и осторожно нейтрализуют раствором аммиака до появления мути, которую растворяют серной кислотой (1:2), избегая избытка последней. Затем в раствор приливают 2 мл 10%-ного раствора сернокислого марганца и 20 капель 4%-ного раствора перманганата калия и нагревают до коагуляции осадка, избегая сильного перегрева. Раствор с осадком фильтруют через плотный фильтр, осадок тщательно промывают горячей водой.

Фильтры вместе с осадками переносят в колбы, в которых ранее производили осаждение, и растворяют в подогретой серной кислоте (1:5) с добавлением нескольких капель перекиси водорода.

Раствор отфильтровывают от фильтробумажной массы, осадок промывают горячей водой. Фильтраты упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл соляной кислоты (1:1), прибавляют 2 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины, 50 мл воды и 10 капель 0,2%-ного раствора метилвиолета $CON[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$. После добавления каждого из перечисленных выше реагентов растворы тщательно перемешивают, затем переносят в делительную воронку и экстрагируют комплексное соединение сурьмы с метилвиолетом 15 мл толуола. Экстрагирование повторяют дважды. Толуольные слои объединяют, помещают в кювету фотоколориметра и колориметрируют с красным светофильтром.

Определение свинца и висмута. Свинец и висмут в эталонах для анализа аффинированного золота определяют полярографическим методом из осадков гидроокисей металлов, выделенных из растворов после отделения золота сернистым газом. Полярографирование производится на тартратном фоне.

Для анализа навеску 5—10 г аффинированного золота помещают в колбу емко-

стью 250 мл и растворяют в 30—45 мл смеси азотной и соляной кислот (1:3) при умеренном нагреве под часовым стеклом. По окончании растворения раствор дважды выпаривают с соляной кислотой. Во избежание восстановления золота в раствор при упаривании вводят 2—3 мл хлорной воды. Упаренный раствор разбавляют водой до 10 мл, добавляют 0,4—0,5 г уксуснокислого натрия и 2 мл уксусной кислоты и осаждают золото сернистым газом. Через 4—6 ч осадок золота отфильтровывают через плотный фильтр и промывают декантацией 3—4 раза горячей соляной кислотой (1:1), затем горячей водой. Полученный фильтрат упаривают досуха. Сухой остаток при нагревании растворяют в 15—20 мл соляной кислоты (1:1). В солянокислый раствор прибавляют 2—3 капли 5%-ного раствора хлорного железа и нейтрализуют раствором аммиака до слабого запаха. Раствор с осадком гидроокисей нагревают до коагуляции и фильтруют. Осадок на фильтрате промывают раствором аммиака (1:1), затем растворяют в горячей соляной кислоте (1:1).

Солянокислый раствор выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток растворяют 1—1,5 мл соляной кислоты (1:1), добавляют 1—2 капли 22%-ного раствора тартрата натрия и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 20 мл 22%-ного раствора тартрата натрия, 1 мл уксусной кислоты (1:2), переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки водой. Раствор заливают в электролизер, прибавляют желатину с таким расчетом, чтобы концентрация последней составляла около 0,01%. Тщательно удаляют растворенный кислород пропусканием в течение 20—30 мин водорода или азота. Снимают полярограмму в пределах от 0 до —0,9 в. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ для висмута составляет —0,25 в; для свинца $E_{1/2} = -0,60$ в.

§ 174. Определение состава эталонов для спектрального анализа аффинированного серебра

Методика определения примесей в эталонах для аффинированного серебра представляет собой сочетание полярографического метода определения меди, висмута, свинца, алюминия и теллура [3] с экстракционным методом микротитрования платины и палладия и фотоколориметрическим определением золота и железа [4]. По данной методике медь, висмут, свинец, платину, палладий определяют из одной навески, алюминий, теллур и железо — каждый из отдельной навески.

При определении меди, висмута, свинца, платины и палладия серебро выделяют

осаждением соляной кислотой с соблюдением некоторых особых условий во избежание потерь определяемых элементов. Благородные металлы восстанавливают каломелью и из фильтратов полярографически определяют неблагородные примеси.

Ход анализа

Навеску аффинированного серебра 2—10 г растворяют в разбавленной азотной кислоте (1:3), не содержащей хлора. Полученный раствор выпаривают до начала кристаллизации, после чего разбавляют водой до 25—30 мл. Нерастворимый остаток переносят на фильтр, промывают горячей азотной кислотой (1:3) и водой. К раствору азотнокислого серебра (объем 100—150 мл) прибавляют по каплям при помешивании крепкую соляную кислоту до полного выделения хлорида серебра. Раствор с осадком хлористого серебра нагревают на водяной бане в течение 30—40 мин и по охлаждении декантируют через плотный фильтр. Затем осадок хлористого серебра обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Солянокислый раствор с осадком нагревают на водяной бане, разбавляют водой и декантируют через тот же фильтр. Операцию повторяют 2—3 раза, после чего осадок хлористого серебра переносят на фильтр и промывают водой. Фильтраты объединяют с основным, содержащим платину, палладий и неблагородные металлы. Сюда же прибавляют растворы после обработки остатка, нерастворимого в азотной кислоте.

Полученный раствор упаривают досуха, сухой остаток обрабатывают соляной кислотой и водой. Выделившийся при этом незначительный осадок хлористого серебра отфильтровывают, промывают и обрабатывают при нагревании небольшим количеством соляной кислоты. Полученный фильтрат присоединяют к основному раствору. Из объединенного раствора выделяют платину и палладий восстановлением каломелью. После выделения осадка платины и палладия в фильтрате определяют неблагородные металлы.

Осадок платины и палладия высушивают, фильтр сжигают, осадок прокаливают и обрабатывают винной кислотой для перевода двуокиси теллура в раствор. С этой целью к прокаленному осадку приливают несколько миллилитров концентрированного раствора винной кислоты (100 г винной кислоты в 100 мл воды). Раствор слегка нагревают на водяной бане и осторожно декантируют через фильтр. Эту операцию повторяют дважды. Тигель и фильтр промывают водой, после чего осадок высушивают, озоляют и прокаливают.

Осадок платины и палладия растворяют в царской водке и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной

кислотой. Сухой остаток растворяют в 2—3%-ной (по объему) соляной кислоте. Солянокислый раствор переносят в делительную воронку; добавляют 1—2 мл спиртового раствора диметилглиоксима. Содержимое воронки перемешивают и через 10—15 мин извлекают глиоксими́н палладия хлороформом. Операцию извлечения повторяют 2 раза, добавляя каждый раз по 5 мл хлороформа. Объединенный раствор глиоксими́на палладия в хлороформе выпаривают, обрабатывают царской водкой и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой. Упаривание проводят с добавлением хлористого натрия.

Полученный сухой остаток растворяют в малом количестве 6-н. соляной кислоты и переносят в пробирку с пришлифованной пробкой. Окончательный объем раствора в пробирке не должен превышать 6 мл. После этого палладий определяют методом микротитрования. Водный раствор из делительной воронки после отделения палладия сливают в стаканчик, выпаривают досуха, обрабатывают царской водкой и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой. Сухой остаток растворяют в 6-н. соляной кислоте, переносят в пробирку с пришлифованной пробкой и определяют платину методом микротитрования.

Определение платины и палладия методом микротитрования раствором диэтилдитиокарбамата натрия основано на том, что платина и палладий после восстановления хлористым оловом реагируют с диэтилдитиокарбаматом натрия, образуя комплексные соединения, извлекаемые бензолом.

Для определения платины готовят раствор, содержащий 0,1154 г карбамата, и для определения палладия 0,2112 г карбамата в колбах емкостью 500 мл.

Титр карбамата устанавливают по стандартному раствору платины и палладия с титром 0,0001 г/см³.

Для приготовления стандартных растворов платины и палладия берут 0,1 г металлических платины или палладия и растворяют в царской водке. К раствору добавляют хлористый натрий. Азотную кислоту удаляют из раствора повторным выпариванием с соляной кислотой. Полученные растворы переносят в мерные колбы емкостью 1000 мл и разбавляют 50%-ной соляной кислотой до метки.

Определение платины. К раствору платины в пробирке с пришлифованной пробкой прибавляют 1 мл раствора хлористого олова. Затем в пробирку прибавляют 5 мл бензола и определяют платину титрованием раствором диэтилдитиокарбамата натрия из микробюретки. В начале титрования после прибавления раствора образуется белый осадок, который при перемешивании становится зеленым. При встряхивании зеленое соединение переходит в бензольный

слой, окрашивая его в желтый цвет. Титрование заканчивают, когда солянокислый слой после прибавления карбамата становится бесцветным. Окраску сравнивают с контрольным опытом.

Определение палладия. К раствору в пробирке с пришлифованной пробкой прибавляют 1 мл раствора хлористого олова и 5 мл бензола. Раствор встряхивают и титруют, как описано выше. Для придания устойчивости окраски палладия в раствор добавляют несколько капель 0,01%-ного раствора двуххлористой ртути.

Определение золота. Нерастворимый в азотной кислоте остаток, содержащий золото и незначительное количество платиновых, растворяют в царской водке на фильтре. К раствору добавляют хлористый натрий и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой. Сухой остаток растворяют в 12%-ной (по объему) соляной кислоте и переносят в делительную воронку; общее количество соляной кислоты должно равняться 5 мл.

К полученному раствору прибавляют 10 мл этилового эфира и извлекают золото. Раствор, содержащий незначительное количество платины и палладия, присоединяют к основному раствору платины, палладия и неблагородных металлов после осаждения серебра. Эфирную вытяжку переносят в стаканчик и выпаривают на водяной бане. Сухой остаток обрабатывают царской водкой, прибавляют 0,03 г хлористого натрия (в растворе) и удаляют азотную кислоту повторным выпариванием с соляной кислотой. Золото определяют колориметрически с хлористым оловом.

Определение меди, висмута и свинца. Оставшийся после выделения серебра и концентрата платины и палладия фильтрат, содержащий неблагородные металлы и ртуть, выпаривают досуха. Для удаления соединений ртути остаток смачивают водой и прибавляют раствор аммиака до появления запаха. Кашеобразную массу высушивают на водяной бане, затем прокалывают до прекращения выделения аммиака. Остаток растворяют в соляной кислоте и несколько раз выпаривают с соляной кислотой досуха для удаления теллура.

Сухой остаток растворяют в соляной кислоте и раствор разбавляют водой, к полученному раствору или аликвотной части его прибавляют несколько капель 0,5-м. раствора винной кислоты или тартрата натрия и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в буферном растворе (фон) следующего состава: 5 г винной кислоты и 7,5 г ацетата аммония или натрия в 100 мл воды. Раствор переносят в мерную колбу на 25 или 50 мл и добавляют до метки этим раствором. Полученным раствором заполняют электролитическую ячейку. Добавляют раствор желатины с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе состав-

ляла 0,01%. Из раствора удаляют растворенный кислород пропусканием тока водорода или азота в течение 20—30 мин, снимают полярограмму в пределах от 0 до 0,8 в. Для меди $\varepsilon_{1/2}$ составляет —0,17 в, для висмута $\varepsilon_{1/2} = -0,25$ в, для свинца $\varepsilon_{1/2}$ около —0,6 в.

Определение железа, теллура и алюминия. Навеску серебра (около 20 г) растворяют при нагревании в перегнанной азотной кислоте, разбавленной водой (1:3). Раствор упаривают до начала кристаллизации нитрата серебра, разбавляют водой до 100—150 мл и фильтруют через плотный фильтр для отделения нерастворимого в азотной кислоте остатка. Фильтр с осадком промывают водой, подкисленной азотной кислотой. Фильтрат разбавляют водой до большого объема (около 2 л). Раствор нагревают почти до кипения и осаждают серебро соляной кислотой обычным способом. На следующий день раствор фильтруют, промывают водой, подкисленной азотной кислотой. Фильтрат выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2—3 мл соляной кислоты, разбавляют водой, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают до метки водой. Для определения железа, теллура и алюминия употребляют отдельные аликвотные части приготовленного раствора.

К отобранной для определения железа порции раствора добавляют 5—10 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, прибавляют раствор аммиака до появления слабого запаха. Раствор окрашивается в желтый цвет. Раствор колориметрируют при помощи фотоколориметра с применением синего светофильтра. Анализ проводят с контрольным опытом.

В аликвотной части раствора, взятого для определения теллура, доводят содержание соляной кислоты до 2%, прибавляют 0,5 г солянокислого гидразина и насыщают раствор сернистым газом в течение 1,2—2 ч сначала на холоду, затем при нагревании до 70°С, наконец, снова на холоду. Раствор оставляют до следующего дня, после чего осадок теллура отфильтровывают через плотный фильтр с бумажной массой и промывают 2%-ным раствором соляной кислоты. Промытый осадок помещают вместе с фильтром в стакан емкостью 50 мл, приливают 10 мл соляной кислоты и 3 капли азотной кислоты. Разрывают фильтр па-

лочкой и нагревают на слабокипящей бане до растворения теллура. К раствору добавляют 5 мл воды, отфильтровывают волокна фильтра и промывают их несколько раз водой. К фильтрату прибавляют 5—10 капель азотной кислоты, 2,5—3 мл серной кислоты и упаривают до появления паров серного ангидрида. Раствор охлаждают, приливают 2—3 мл воды и повторяют упаривание до паров серного ангидрида. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 0,1 г пиррофосфата натрия, 1—2 капли фенолового красного и по каплям раствор аммиака до перехода окраски из желтой в малиновую. Разбавляют содержимое колбы до метки водой. Часть раствора отливают в электролизер, добавляют 5 капель 0,5%-ного раствора желатины и 0,2 г сульфита натрия. Полярографирование теллура производят в интервале напряжений от 0,3 до 0,8 в.

Аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, прибавляют 1 мл 32%-ного раствора роданида калия и взбалтывают. Образовавшийся роданид железа извлекают изоамиловым спиртом. Извлечение железа свежими порциями изоамилового спирта повторяют до тех пор, пока спиртовый слой не перестанет окрашиваться.

Раствор соли алюминия выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл разбавленной соляной кислоты (1:9) и 5—4 мл воды. Если раствор мутнеет, его фильтруют. Объем раствора доводят до 10 мл, прибавляют 1 мл 0,2%-ного (водного) раствора алюминона ($C_{22}H_{23}O_9N_3$), перемешивают, добавляют 5 мл 10%-ного раствора ацетата аммония, переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки. Через 30 мин раствор колориметрируют при помощи фотоколориметра, пользуясь зеленым светофильтром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быкова А. А. Заводская лаборатория, 1953, т. 19, с. 659.
2. Чирков С. К. ЖАХ, 1959, т. 15, с. 198.
3. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959, с. 75.
4. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. Изд-во «Наука», 1965, с. 299.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ИХ СПЛАВОВ¹

ГЛАВА XXV

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА И АППАРАТУРА

Химические методы анализа серебра, золота и их сплавов на примеси трудоемки и связаны с расходом большого количества дорогостоящих и дефицитных реактивов и материалов. Кроме того, при определении малых концентраций примесей химические методы дают большую погрешность в результатах анализа, а в случае анализа золота и серебра высокой чистоты эти методы практически не позволяют надежно контролировать их качество.

В настоящее время 90—95% всех анализов, при производстве чистых благородных металлов выполняются с помощью методов спектрального анализа.

При применении методов спектрального анализа к золотым и серебряным сплавам нужно иметь в виду следующее:

1. Определение благородных металлов связывается с необходимостью взятия их на металлургический баланс, и поэтому точность спектрального метода не должна уступать точности определения их химическими методами.

2. При сопоставлении точности спектрального и химического методов необходимо учитывать также стоимость выполняемых анализов. В некоторых случаях спектральный метод несколько уступает по точности пробирному или химическому методам анализа при определении таких компонентов, как серебро и золото, однако с повышением количества параллельных определений спектральным методом можно добиться повышения его точности, приближающейся к химическому методу анализа. Особенно это относится к таким материалам, как шлаки, илы, хвосты обогащения.

3. С повышением концентрации примесей платины и палладия (более 1—2%) предпочтительнее использовать химические методы, так как точность химических методов анализа с повышением концентрации примесей увеличивается, в то время как точность спектрального метода, начиная с кон-

центрации указанных примесей от 0,01% и более, практически остается постоянной величиной [1].

При определении больших концентраций примесей спектральным методом можно добиться высокой точности лишь при условии, если анализируемые сплавы постоянны по своему качественному и количественному составу. Иначе в результате спектрального анализа вкрадываются систематические ошибки, вносимые изменением состава анализируемого материала за счет влияния других составляющих компонентов.

4. При определении рутения, иридия, родия и осмия точность химических методов обычно невысока, и поэтому спектральный метод может с успехом конкурировать с ними даже в случае больших концентраций указанных примесей.

§ 175. Аппаратура для регистрации спектра и источники возбуждения

Серебро, золото и их сплавы (за исключением сплавов золота, содержащих значительные количества железа и иридия) имеют относительно бедный спектр, и поэтому для регистрации их спектров чаще всего применяют призмные спектральные аппараты средней дисперсии (Q-24; ИСП-22, 28, 30; Е-316) [1—6]. Характер спектра сплавов металлов платиновой группы сложнее, в связи с чем в этом случае рекомендуется использовать призмные спектральные аппараты с большой дисперсией (КСА-1) или аппараты с дифракционной решеткой (ДФС-13).

Расшифровку спектра лучше всего производить на двойном спектропроекторе с использованием контрольной фотопластинки, на которую через диафрагму Гартмана сфотографированы спектр железа и спектр основных линий большого числа других элементов, располагающихся над и под спектром железа.

Контрольную фотопластинку со спектро-

¹ Автор инж. В. П. Храпай.

граммой железа и линий других элементов получают следующим образом. Через диафрагму Гартмана, помещенную на щель спектрального аппарата, фотографируют спектр железа (экспозиция 10 сек, ширина щели 0,005 мм), после чего диафрагму перемещают и фотографируют спектры других элементов. Фотографирование спектра основного металла длится 0,5—1,0 сек, в результате чего в спектре появляются только его основные линии. Затем на это же место фотопластины накладывают спектр от второго, третьего и других элементов с той же короткой экспозицией. Получается спектрограмма, состоящая только из основных линий большинства элементов. Спектрограмму с помощью спектра железа расшифровывают, при этом отмечают принадлежность линии тому или иному элементу. В дальнейшем эту контрольную фотопластинку используют для качественного анализа с применением двойного спектропроектора.

В качестве источника возбуждения при фотографических методах количественного спектрального анализа серебра, золота и их сплавов применяют дугу переменного тока (ПС-39, ДГ-1, ДГ-2) и искру (ИГ-2, ИГ-3) [6]. При определении серебра и золота в шлаках вместо дуги переменного тока можно использовать дугу постоянного тока.

Дуга переменного тока — наиболее распространенный источник возбуждения спектров, обеспечивает чувствительность определения примерно $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4} \%$ (по массе) и используется при определении низких и высоких концентраций примесей в сплавах серебра, а также низких концентраций примесей в золоте и в золотосеребряных сплавах. При использовании дуги переменного тока в качестве источника возбуждения необходимо иметь в виду, что ее воздействие на поверхность электродов носит непрерывный характер и вызывает бурное испарение пробы в зону разряда. В процессе такого испарения резко разогреваются электроды, что приводит к изменению скорости поступления легко- и труднолетучих элементов, может создавать значительные погрешности в анализе и плохую воспроизводимость получаемых результатов. В связи с этим в практике спектрального анализа прибегают к принудительному охлаждению электродов с помощью спектральных держателей с водяным охлаждением. При этом скорость протекания воды через зажимы держателей следует контролировать.

Для определения больших концентраций примесей в золоте и его сплавах, а также металлов и сплавов платиновой группы чаще всего в качестве источника возбуждения применяют искровой разряд.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 176. Анализ серебряных сплавов

В процессе производства серебряных сплавов, содержащих в своем составе теллур, платину, палладий и другие легирующие металлы, чаще всего применяется метод спектрального анализа.

При имеющемся разнообразии серебряных сплавов по составу успешное определение примесей в них спектральным методом в значительной степени может быть осложнено наличием третьих составляющих, влияющих в конечном счете на правильность получаемых результатов.

Так например, на характер получаемых при спектральном анализе градуировочных графиков в значительной мере сказывается изменение концентрации меди, золота и таких агрессивных примесей, какими являются свинец, теллур, олово, висмут. Если в качестве эталонов на платину и палладий использовать сплавы серебра с содержанием 3% меди и 8% золота, то повышение концентрации меди до 6—8% уже сказывается на поведении градуировочных графиков платины, палладия, теллура.

То же самое наблюдается при повышении концентрации золота более 20%. При этом градуировочные графики для различных элементов смещаются параллельно и неодинаково. Наибольший сдвиг графиков наблюдается для палладия, в меньшей степени — для платины, теллура и еще меньше — для родия. При различии в составе анализируемых серебряных сплавов и эталонов такое поведение градуировочных графиков дает возможность вести определение платины, палладия, родия и теллура методом контрольного эталона [2].

Присутствие в серебряном сплаве более 2% свинца или теллура резко сказывается на абсолютной и относительной интенсивности спектрально-аналитических линий и приводит к искажению результатов анализа [7, с. 128]. При анализе серебряных сплавов пятой группы невозможно определять платину и палладий методом контрольного эталона, так как они содержат самые разнообразные концентрации меди, золота, а также примеси свинца, теллура и т. д., что затрудняет подбор контрольного эталона, близкого по составу к анализируемым пробам. Чтобы проанализировать такие сплавы на примеси платины и палладия по эталонам, приготовленным для первой группы сплавов, их необходимо разбавлять

в 5—10 раз сплавом (92% серебра, 8% золота). При таком разбавлении удастся довести концентрацию меди до 1—3%, а золота до 8—12%, теллура до 0,5—0,8% и свинца до 0,2—0,5%, т. е. до таких концентраций, при которых не сказывается влияние других примесей на поведении градуировочных графиков платины, палладия, теллура. Такие сплавы разбавляют простым сплавлением одной части по массе анализируемого сплава с 4 или 9 частями (коэффициент разбавления 5 или 10) серебряно-золотого сплава (92% Ag и 8% Au). Масса разбавленного сплава не должна превышать 250—500 мг. Сплавление ведут в графитовых стаканчиках, изготовленных из 10-мм угольных электродов, с диаметром отверстия 7 мм и глубиной 12 мм. В качестве нагревателя берут стандартный испаритель.

Ход анализа

Источником возбуждения служит дуга переменного тока, одинаково пригодная для определения как малых, так и средних концентраций примесей (не более 1,0%).

Фотографирование спектров производят на кварцевом спектрографе ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения щели.

Условия съемки спектров: напряжение 220 в, сила тока 5,5—6 а, расстояние между электродами 1,75 мм, предварительный обжиг 15 сек, экспозиция 15—30 сек (в зависимости от чувствительности фотопластинок), ширина щели 0,015 мм, фотопластинки СП-2. Спектры пробы и эталонов фотографируют дважды; второй спектр получают простым передвижением кассеты, не прерывая горения дуги. Эталоны и пробы имеют вид литых стержней цилиндрической формы длиной 20—25 мм и диаметром 6 мм и служат электродами. Пробу сплава отбирают отливом огненно-жидкой массы в специальную стальную изложницу — кокиль (рис. 185). От слитка отбирают стружку на химический и пробирный анализ для определения серебра, золота. Метод отбора пробы на спектральный анализ в форме цилиндрических стержней применяется для сплавов первой и четвертой групп и может быть рекомендован и для других сплавов, имеющих более или менее постоянный состав и не содержащих агрессивные примеси (свинец, висмут, теллур и т. д.). Для пятой группы сплавов ог-

ненно-жидкую пробу отливают в изложницу малого размера и от слитка отбирают стружку.

Навеску стружки (50 мг), взятую на аналитических весах, сплавляют с 200 мг серебрянозолотого сплава. Полученный се-

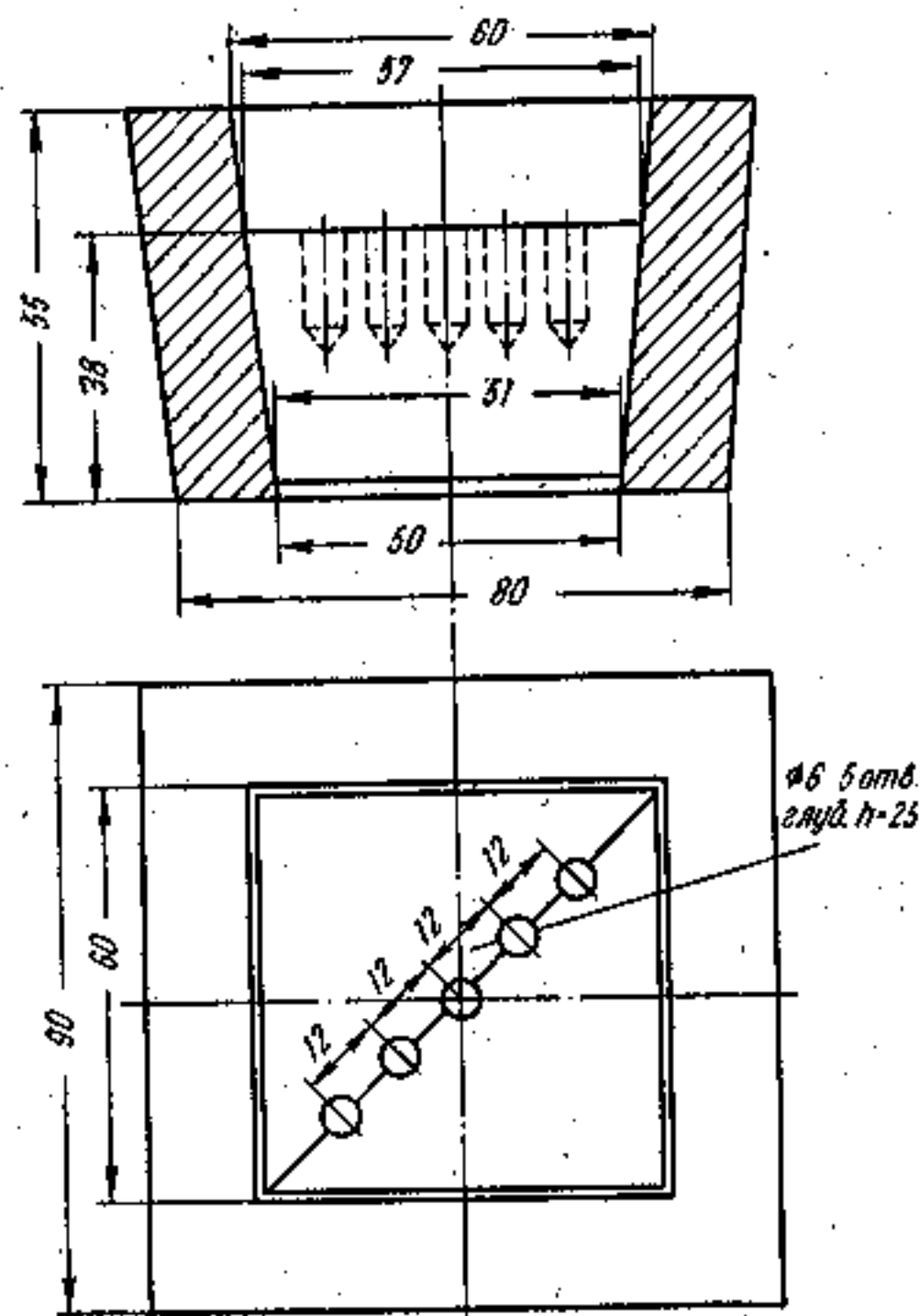


Рис. 185. Кокиль для отливки электродов

ребряный королёк помещают на нижний угольный электрод диаметром 10 мм в лунку глубиной 1 мм. Вторым подставным электродом служит цилиндрический стержень из аффинированного серебра диамет-

ром 6 мм, заточенный на шаровую поверхность. Расстояние между королём и подставным электродом устанавливают в пределах 2 мм, после чего зажигают дугу. Продолжительность экспозиции 15 сек без обжига, сила тока 4—5 а. От одного королька получают один спектр. Эталоны для анализа этой группы сплавов служат образцы, подготовленные для первой группы сплавов, в виде корольков без разбавления.

Платину, палладий, теллур определяют методом трех эталонов. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$, где ΔS — разность почернения линий примеси и линий сравнения, C — концентрация примеси, %. Как правило, на фотопластинку вместе с пробами фотографируют 5—6 эталонов. Для метода разбавления полученные результаты умножают на коэффициент разбавления 5. В качестве эталонов применяют как синтетические сплавы, так и сплавы серебра, отобранные из отдельных партий каждой группы, многократно анализируемые различными химическими методами. Использование эталонов, приготовленных из сплавов, поступающих на обычное аффинирование, предпочтительнее, так как они ближе по своим свойствам к анализируемым образцам, тогда как синтетические сплавы эталонов сложного состава затрудняют получение однородных (по составу) образцов, что может повлиять на результаты спектрального анализа.

В табл. 85 приведен состав одной из групп эталонов лигатурного серебра на содержание платины, палладия, теллура и родия. Средняя арифметическая ошибка метода составляет по платине 4,5%, по палладию 5,1%, по родию 3,8% и по теллуру 6,5% [8].

В табл. 86 приведены аналитические пары линий, применяемые при анализе серебряных сплавов для определения платины, палладия, родия, теллура.

Таблица 85

Состав эталонов лигатурного серебра, %

Номер эталонов	Содержание компонентов						Лигатура*
	Pt	Pd	Rh	Te	Au	Ag	
01	0,01	0,02	0,001	0,05	8,81	89,74	1,369
02	0,04	0,05	0,002	0,03	8,96	88,74	2,128
03	0,03	0,07	0,004	0,12	9,60	88,53	1,646
04	0,05	0,10	0,01	0,06	7,40	90,79	1,59
05	0,16	0,35	—	0,2	2,71	86,56	10,02
06	0,08	0,16	—	0,16	7,56	86,98	5,06
07	0,12	0,20	—	0,27	7,24	86,16	6,01
Л-1	0,005	0,012	0,02	—	8,01	89,37	2,583
Л-8	0,02	0,14	—	—	8,8	84,35	6,69

* В состав лигатуры в основном входит медь (90—98%) и в небольших концентрациях висмут, свинец, олово, селен, сурьма и другие примеси.

§ 177. Анализ золотосеребряномедных сплавов

Золотосеребряномедные сплавы спектральным методом анализируют на примеси платины, палладия и свинца.

В отличие от серебра, сплавы золота, поступающие на спектральный анализ, характеризуются еще большим многообразием как по составу основных компонентов, так и по числу примесей и их концентрации.

Большое разнообразие сплавов золота по составу практически делает невозможным

точное определение свинца и других примесей по одной или двум группам эталонов. В связи с тем, что для технологического процесса аффинажа часто требуется ориентировочная оценка содержания свинца в различных продуктах, приводимая ниже экспресс-методика предусматривает определение свинца во всех сплавах золота по двум сериям эталонов.

Эталонные сплавы готовят синтетическим сплавлением основы и примесей по расчету. Концентрация основы и каждой примеси (за исключением свинца) для данной группы эта-

Таблица 86

Аналитические пары спектральных линий, применяемые при анализе сплавов серебра на платину, палладий, теллур и родий

Определяемый элемент	Длина волны, нм (А)		Определяемый интервал концентраций примеси % (по массе)
	аналитическая линия	линия внутреннего стандарта	
Платина	265,95(2659,45) 265,09(2650,86) 264,69(2646,89) 270,24(2702,39) 306,47(3064,71)	272,18 (2721,77) 272,18 (2721,77) 272,18 (2721,77) 272,18 (2721,77) 313,00 (3130,00)	0,003—0,1 0,08 —0,20 0,10 —0,50 0,05 —0,40 0,003—0,20
Палладий	276,31 (2763,09) 355,31 (3553,08) 311,40 (3114,04) 311,40 (3114,04) 314,28 (3142,81)*	272,18 (2721,77) 354,21 (3542,1) 313,00 (3130,0) Фон в коротковолновую часть	0,03 —0,40 0,004—0,05 0,02 —0,20 0,01 —0,20 0,15 —1,00
Теллур	238,58 (2385,78)	Фон в сторону линии серебра 237,50 (2375,0)	0,05—1,00
Родий	343,49 (3434,9)	Фон в коротковолновую часть	0,002—0,02

* Пригодна для определения палладия в сплавах IV группы.

лонов является среднеарифметической величиной из всех групп сплавов, которые анализируют по данной серии эталонов. Так, если по первой серии эталонов анализируют сплавы первой, третьей, пятой и шестой групп (при содержании серебра в среднем 83,5; 97; 98 и 77,5%), содержание серебра в эталонах должно быть среднеарифметической величиной из этих четырех чисел. Эталонные сплавы после сплавления отливают в изложницу (кокиль) и анализируют химическим методом на свинец.

При определении платины и палладия в сплавах золота для каждой группы сплавов, содержащих указанные примеси, гото-

вят свою серию эталонов. Эталонные сплавы готовят отбором производственных проб с различной концентрацией платины и палладия из соответствующих групп сплавов, которые тщательно и многократно анализировались надежными химическими методами. Для уменьшения вредного влияния свинца на определение платины и палладия в сплавах золота в качестве источника возбуждения лучше всего использовать конденсированную искру.

При концентрации платины менее 0,05—0,07% вследствие малой чувствительности искрового разряда в качестве источника возбуждения используют дугу.

Ход анализа
золотосеребряных сплавов
при определении платины и палладия

Определение свинца
в сплавах золота
фотоэлектрическим методом

Фотографирование спектров ведут на кварцевом спектрографе ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения щели. Условия съемки спектра: источники возбуждения — искра по сложной схеме, напряжение 12,5—15 кВ, сила тока 2,5 А, самоиндукция 0,05 Гн, емкость 0,01 мкФ, задающий промежуток 3 мм, аналитический 2,5 мм. Продолжительность обжигания 15 сек, экспозиция 50—60 сек, ширина щели 0,015 мм, фотопластинки СП-2. Эталонные и пробы — цилиндрические стержни диаметром 8 мм, заточенные на полусферу и служащие электродами. Полученные спектрограммы просматривают визуально в лупу и пробы, в спектрах которых линии платины имеют исчезающе малые почернения, отбраковывают и направляют на повторную съемку спектров, но уже в дуге переменного тока.

Условия съемки спектра в дуге переменного тока: напряжение 220 В, сила тока 6 А, обжиг 15 сек, экспозиция 15 сек, расстояние между электродами 1,75—2 мм. Анализ сплавов золота на свинец ведут в дуге переменного тока, условия фотографирования спектров те же, что и при определении малых концентраций платины. Анализ ведут по методу трех эталонов. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$.

В табл. 87 приведены аналитические линии, которые используют при определении платины, палладия, свинца.

Фотографические методы количественного спектрального анализа сплавов золота на свинец относительно длительны и не удовлетворяют технологическим требованиям по продолжительности анализа. В целях ускорения анализа сплавов золота на свинец можно рекомендовать пользоваться фотоэлектрическим методом, основанным на абсолютном измерении интенсивности аналитической линии свинца. Фотоэлектрическая установка для данного случая собрана на базе монохроматора УМ-2 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1 с самописцем (рис. 186). Во избежание влияния фона от близлежащих линий примесей и основы на интенсивность аналитических линий свинца входную щель монохроматора берут достаточно узкой, что позволяет одновременно уменьшить общую интенсивность излучения, падающего на поверхность катода, и предохраняет выход прибора из строя вследствие его повышенной чувствительности.

Установка имеет одну выходную щель, и поэтому измеряют только абсолютную интенсивность линий свинца (без линии сравнения). В этом случае для получения удовлетворительных результатов необходимо иметь достаточно стабильный источник возбуждения. В качестве такого источника возбуждения взята низковольтная искра. Однако выбор стабильного источника еще не обеспечивает получения надежных результатов, так как интенсивность спектра

Таблица 87
Аналитические пары спектральных линий, применяемые при анализе сплавов золота на платину, палладий и свинец

Определяемый элемент	Длина волны, нм (Å)		Источник возбуждения	Определяемый интервал концентраций, % (по массе)
	аналитическая линия	линия внутреннего стандарта		
Платина	265,95 (2659,45) 265,09 (2650,86) 265,95 (2659,45)	264,15 (2641,49) 264,15 (2641,49) 264,15 (2641,49)	Искра » Дуга	0,07—1,8 1,0—2,5 0,005—0,10
Палладий	342,12 (3421,24) 311,40 (3114,04)	Фон »	Искра »	0,005—0,2 0,2—1,5
Свинец	266,31 (2663,06) 363,96 (3639,58)	264,15 (2641,49) Без линии сравнения	Дуга Дуга в искровом режиме	0,05—1,2 0,05—3,0

будет зависеть, кроме того, и от яркости источника возбуждения, которая в свою очередь определяется не только температурой источника, но и характером примесей, входящих в состав сплава. Так, например,

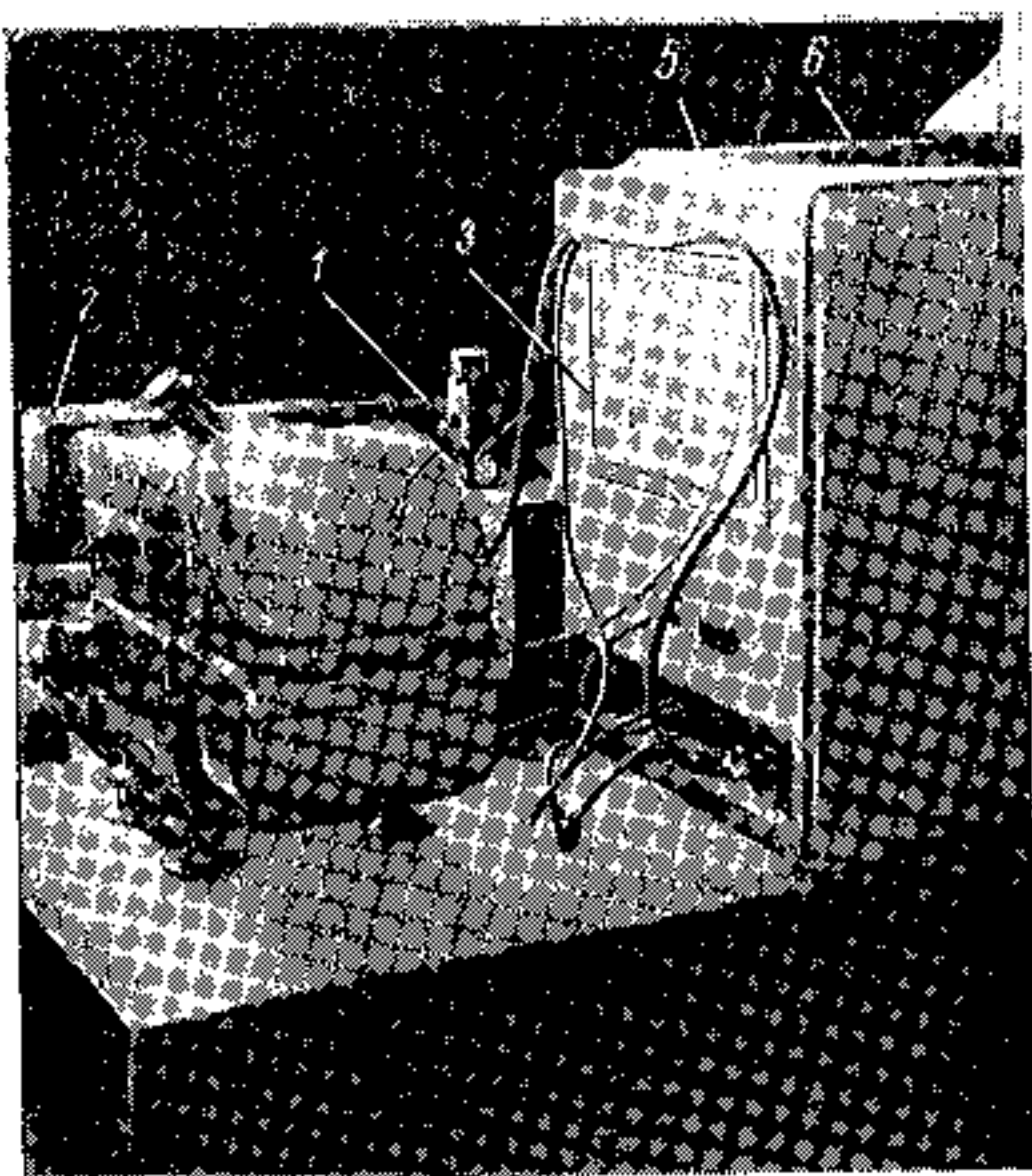


Рис. 186. Фотоэлектрическая установка:

1 — фотоэлектрическая приставка ФЭП-1; 2 — монохроматор УМ-2; 3 — фотозатвор; 4 — лампа подставки; 5 — потенциометр с самописцем ЭПС-157; 6 — камера экранирования со штативом держателей электродов

в присутствии больших количеств меди общая интенсивность спектра золотосеребряномедного сплава меньше, чем при содержании в сплаве больших количеств серебра, и т. п. Метод определения свинца по измерению абсолютной интенсивности дает достаточно надежные и воспроизводимые результаты при одинаковом составе проб и эталонов (первая серия эталонов), но не обеспечивает удовлетворительных результатов для сплавов, анализируемых по второй группе эталонов. Для уменьшения такого влияния состава пробы на результаты анализа необходимо добиться равного излучения по общей интенсивности спектра в той области, в которой находятся линии свинца. Для этого используют второй подставной серебряный электрод. В видимой области спектр серебра богат сильными спектральными линиями и в области спектральных линий свинца интенсивность фона будет определяться интенсивностью спектра серебра, так как в составе излучающего облака содержание серебра составляет более 50%. Ниже описывается ход анализа сплавов золота на свинец фотоэлектрическим методом. Источник — дуга в искровом ре-

жиме, блокировочная емкость 12 мкф, сила тока 4 а, расстояние между пробой и подставным серебряным электродом 3,5 мм. Ширина входной щели монохроматора 0,01 мм, выходной 0,025 мм.

Прибор включают за 20—30 мин до начала работы для прогрева высоковольтного и низковольтного стабилизаторов. Затем включают лампу подсветки фотоумножителя (которая находится перед входной щелью монохроматора) и устанавливают барабан поворота призмы в положение, соответствующее выходу линии свинца 363,96 нм (3639,58 Å) на выходную щель монохроматора (положение линии свинца контролируют визуально через окуляр микроскопа, а также по стрелке прибора). Регулятором «установка нуля» стрелку прибора выводят на 0,5 мв, а ручку «регулятор чувствительности» — в положение «0».

После установки электродов в штативе держателей электродов включают искру. Обжиг и экспозиция контролируются автоматически с помощью электромеханического реле времени. При открывании фотозатвора лампа подсветки автоматически гасится и по окончании экспозиции загорается. Через 15—20 сек после начала горения искры стрелка прибора устанавливается в максимальном положении, которое и записывается.

При концентрациях свинца в эталонах и пробе до 0,5% измерение интенсивности ведут при средней и высшей чувствительности прибора (регулятор чувствительности

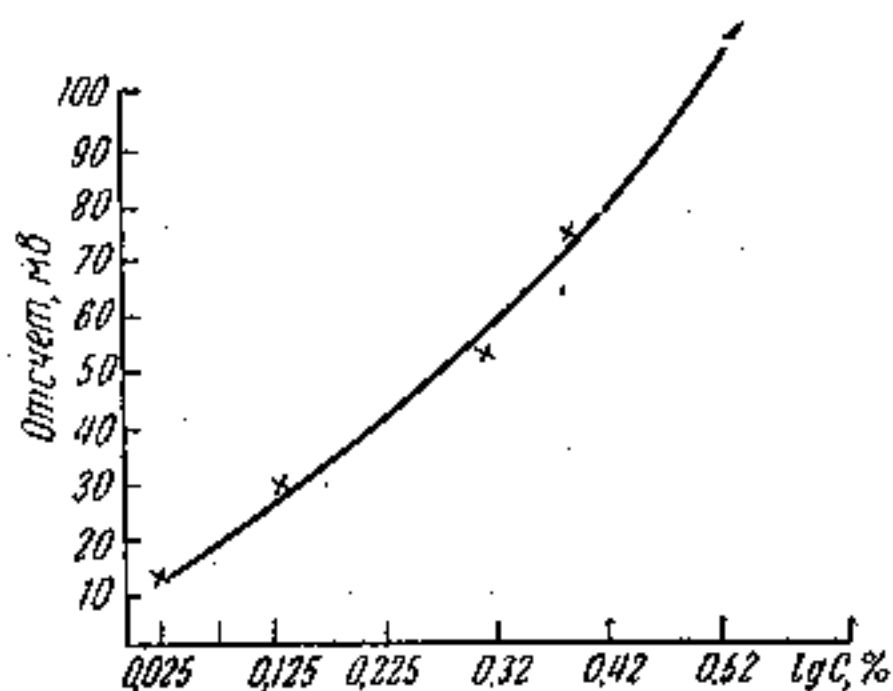


Рис. 187. Градуировочный график

находится в положении 3—7). При малых и средних концентрациях свинца (не более 1,2%) положение стрелки прибора устойчивое, а при больших концентрациях колеблется; это связано с тем, что прибор вследствие своей высокой чувствительности реагирует на отдельные выбросы вещества в зону разряда. При этом записывается средняя точка, около которой колеблется стрелка прибора.

Градуировочные графики строят в координатах: отсчет по шкале в милливольт-

тах — концентрация вещества в процентах (рис. 187).

При работе на фотоэлектрической приставке ФЭП-1 с построением градуировочных графиков по измерению абсолютных интенсивностей линий необходимы следующие условия:

- 1) устойчивость получения яркости (интенсивности) спектра в изучаемой области;
- 2) полное исключение влияния внешних электрических полей на самописец с потенциометром, для этого необходимо, чтобы все генераторы были снабжены сетевыми фильтрами, а питание измерительных приборов осуществлялось через разделительный трансформатор.

Фотоэлектрический метод дает величину ошибки анализа, равную фотографическому.

§ 178. Анализ растворов на золото, платину, палладий и серебро

В процессе получения золота и серебра в отдельных его стадиях контролируют технологические растворы (как рабочие, так и сбросовые) на серебро, медь, золото, платину, палладий. Этот контроль осуществляют как химическими, так и спектральными методами [9, с. 35, 171, 218, 233]. По содержанию благородных металлов рабочие растворы можно подразделить на две группы:

- а) богатые растворы (электролиты);
- б) бедные растворы (сбросовые воды в канализацию).

Систематическому контролю спектральным методом подвергают вторую группу растворов и реже анализируют первую. Первую группу анализируют спектрально на платину, палладий и на родий только в том случае, когда он присутствует в них в заметных количествах, мешающих колориметрическому определению платины и палладия. Концентрация драгоценных металлов в бедных растворах составляет 10^{-7} — $10^{-5}\%$. Анализ таких растворов на благородные металлы спектральным методом требует предварительного обогащения. В этом случае благородные металлы концентрируют химическим или пробирным методами и далее подвергают спектральному анализу. Спектральному анализу подвергают растворы двух типов:

- 1) азотнокислые растворы с содержанием до 0,5 г/л меди, до 10 г/л железа и др. примесей; концентрация благородных металлов в растворах в сумме не превышает 0,2—1,0 мг/л;

- 2) солянокислые растворы с содержанием до 5—10 г/л железа, до 1 г/л меди и других примесей; концентрация благородных металлов достигает до 2 мг/л (за счет серебра).

Анализ электролита (раствор азотнокислого серебра)

Определение платины, палладия и родия. В зависимости от концентрации указанных примесей берут 0,5—2,5 мл раствора (по 2—4 параллельных) и пробу упаривают до суха в свинцовой чашке массой 15—20 г; чашку плотно закрывают и купелируют при температуре 900°C . Добиваются более или менее полного удаления свинца выдерживанием капли в муфеле в течение 5—10 мин после окончания процесса купелирования, так как присутствие свинца в серебряных корольках заметно сказывается на результатах спектрального анализа.

Эталонами служат стандартные растворы платины, палладия и родия, которые упаривают с определенным количеством азотнокислого серебра (250—300 мг). Этот метод очень прост, удобен и достаточно надежен. Чувствительность определения высокая (0,4 мг/л).

Серебряный корольек идет на спектральный анализ. Условия съемки спектра: дуга переменного тока, напряжение 220 в, сила тока 5 а, экспозиция 15 сек без обжига. На одно и то же место фотопластины накладывают два спектра от двух параллельных проб. Корольек помещают на графитовую подложку с углублением, вторым подставным электродом служит серебряный стержень (6 мм) из аффинированного серебра.

Определение серебра и меди. Концентрация серебра в электролите достигает 200 г/л и меди 100 г/л. Их определяют прямым спектральным анализом с использованием в качестве источника возбуждения дуги в искровом режиме. Раствор вводят в межэлектродное пространство в виде тумана с помощью двух распылителей (рис. 188), расположенных один против другого по горизонтали с обеих сторон излучающего облака. Electroдами служат графитовые стержни диаметром 10 мм, заточенные на конус с диаметром площадки 5 мм и установленные с расстоянием между ними 5 мм. Для анализа берут 0,5—5 мл электролита, который разбавляют дистиллированной водой до объема 20 мл. Раствор разливают в два фарфоровых тигля емкостью 10 мл. Последние устанавливают в специальные держатели и в них погружают трубку инжектора от распылителей. При давлении воздуха $10,66 \text{ кн/м}^2$ (80 мм рт. ст.) включают искру. Съемку спектра продолжают 30—60 сек в зависимости от чувствительности фотопластинок. В качестве стандартов используют растворы азотнокислого серебра в интервале концентраций 0,5—10 г/л и меди 0,1—1 г/л. Серебро определяют по линиям 328,07 (3280,68) и 338,29 (3382,89) и меди — по линиям 324,76 (3247,55) и 327,40 мм (3273,96 Å); в качестве внутреннего стандарта используют фон.

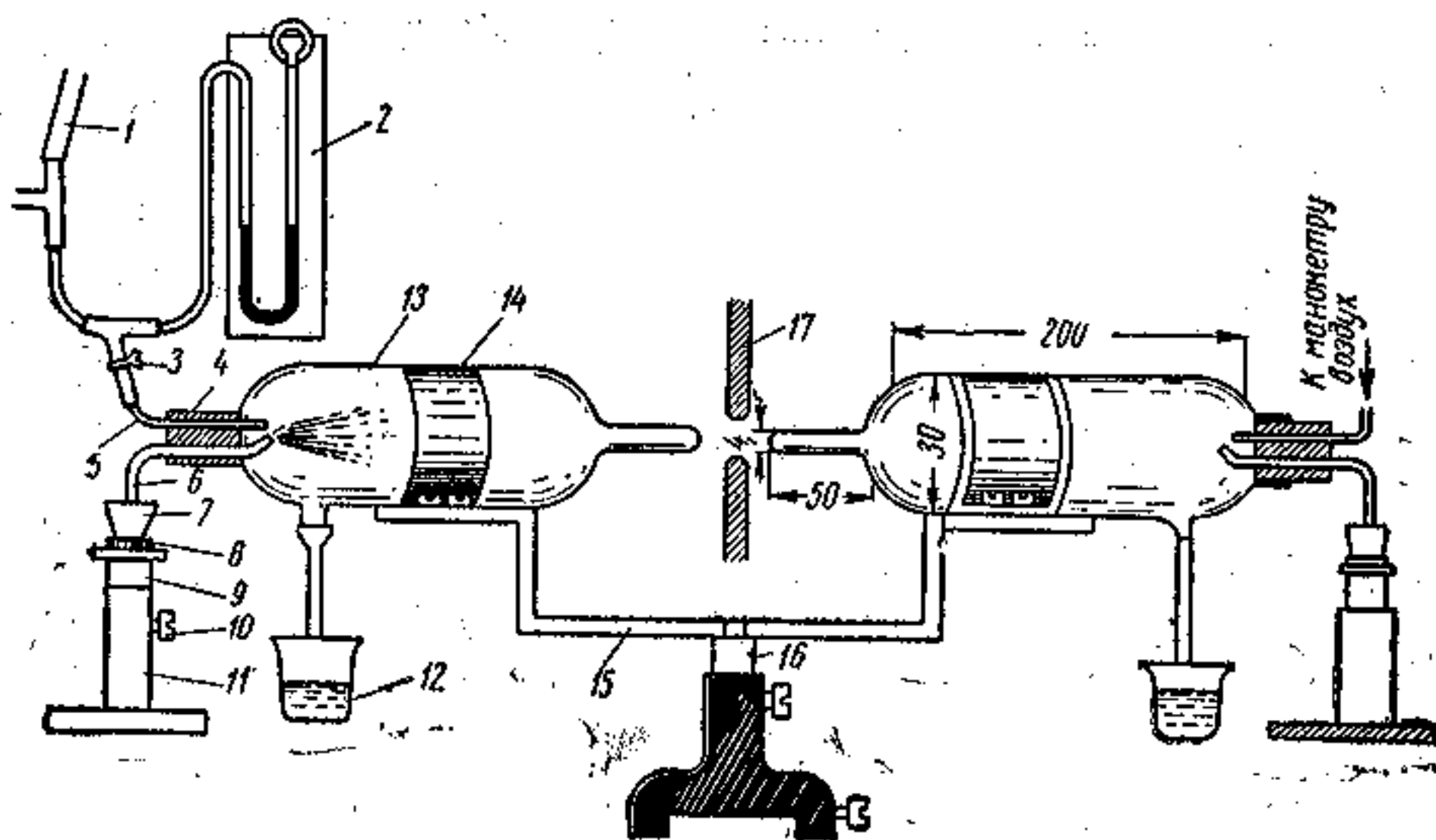


Рис. 188. Схема распылителя раствора азотнокислого серебра:

1 — трубка подачи воздуха на второй распылитель; 2 — ртутный манометр для измерения давления воздуха; 3 — зажим регулировки подачи воздуха; 4 — пробка из оргстекла для крепления инжектора распылителя; 5 — трубка для подачи воздуха; 6 — трубка для подачи раствора; 7 — тигелек с анализируемым раствором; 8 — гнезда для установки тигелька с раствором; 9 — подвижная часть стойки держателя с анализируемым раствором; 10 — стопорный винт для крепления подвижной части; 11 — неподвижная часть стойки держателя; 12 — сборник для крупных капель раствора; 13 — камера распылителя; 14 — металлическая накладка для крепления камер в станине; 15 — станина из винипласта для крепления камер распылителей; 16 — подвижная часть стойки держателя станины; 17 — угольные электроды

Определение платины, палладия, серебра, золота, родия в бедных растворах

Анализ таких растворов ведут спектральным методом после предварительной их подготовки. В практике применяют три способа подготовки растворов:

- химический метод;
- пробирный метод;
- метод ионного обмена.

Химический метод. Метод состоит в выделении благородных металлов из растворов цинковой пылью с применением коллектора (меди). Медную губку, полученную в процессе цементации, вместе с благородными металлами сплавляют и медный королек направляют на спектральный анализ. Метод дает удовлетворительные результаты при определении золота, серебра, палладия и несколько заниженные для платины и родия, что объясняется неполнотой выделения этих металлов вследствие большой устойчивости их комплексных соединений. Метод используют в качестве экспрессного для контроля бедных растворов, поступающих на цементацию меди перед сбросом.

Для анализа берут 100 мл раствора, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл 1%-ного раствора медного купороса и нагревают до 70—90°С на элек-

троплитке. При энергичном помешивании электромеханической мешалкой к раствору добавляют отдельными порциями цинковую пыль до обесцвечивания раствора. По окончании реакции добавляют избыток цинковой пыли, перемешивают раствор в течение 5—10 мин и быстро фильтруют через сетчатую фарфоровую воронку под вакуумом. Для удаления цинка и его солей осадок промывают водой, подкисленной 1%-ной соляной кислотой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигелек и сушат. Высушенный осадок меди и обеззолненный фильтр сплавляют в графитовом тигельке на медный королек, который и анализируют спектральным методом.

Условия съемки спектра: дуга переменного тока, сила тока 5 а, экспозиция 15 сек без обжига. На спектр первого королька накладывают спектр второго королька. Второй подставной электрод — медный стержень, заточенный на полусферу. Королек помещают на угольный электрод с углублением и между ним и подставным электродом устанавливают расстояние 2 мм. При определении серебра спектр снимают в искре, при этом королек обжимают на прессе для придания ему плоской поверхности.

Эталоны готовят синтетически — сплавлением электролитической меди с определенными навесками серебра, золота, платины,

палладия и родия. Вначале готовят концентрированный сплав, который в дальнейшем разбавляют чистой медью. Анализировать такие эталоны химическим методом не рекомендуется, так как при сплавлении благородных металлов мало вероятности их потерь за счет окисления и дистилляции. Возможны только механические потери при плавке. Для контроля потерь благородных металлов при их сплавлении параллельно первому концентрированному сплаву готовят второй сплав. Совпадение градуировочных графиков эталонов, приготовленных разбавлением первого концентрированного сплава, с градуировочными графиками эталонов, приготовленных из второго сплава, подтверждает надежность эталонов.

Пробирный метод. Подготовка раствора по этому методу состоит в упаривании его до сухих солей, последующем прокаливании металлов и проведении восстановительной плавки на свинцовый сплав, который анализируют на серебро купелированием с добавкой серебра. Полученный серебряный королек подвергают спектральному анализу.

Метод служит контрольным для анализа сбросовых вод.

Для анализа берут 3 л раствора (четыре параллельных пробы), разливают в три фарфоровые чашки емкостью 1,5 л каждая и упаривают досуха. Полученные соли металлов тщательно собирают, переносят в малые фарфоровые чашки и прокаливают в муфельной печи вначале при температуре 300, а затем при 450—500° С. Полученные окислы металлов тщательно смешивают с шихтой и подвергают восстановительной плавке в силиковой печи при 1100—1200° С. В две параллельные пробы, из которых определяют золото, платину, палладий и родий, добавляют по 300 мг хлористого серебра в качестве коллектора. На 5—10 г прокаленного осадка берут 50 г глета, 25 г соды, 10 г буры, 5 г стекла, 3 г муки.

По окончании плавки сплав отливают в стальную изложницу. Сплавы с добавкой хлористого серебра сокращают с помощью шерберной плавки, затем купелируют, а свинцовые сплавы без добавки серебра взвешивают, очищают и направляют на спектральный анализ для определения серебра. Серебряный королек от купелирования свинцового сплава (с добавкой серебра) идет на определение золота, платины и палладия. Условия съемки спектра свинцового сплава: источник — искра по сложной схеме, напряжение 12,5 кВ, сила тока 2 а, самоиндукция 0,5 гн, емкость 0,1 мкф, задающий промежуток 3 мм, аналитический промежуток 2,5 мм, обыскривание 15 сек, экспозиция 50 сек. Нижним электродом служит свинцовый сплав, заточенный на плоскую поверхность, а верхним — угольный электрод, заточенный на полусферу. Анализ

выполняют по методу трех эталонов. Вместе со спектрами проб фотографируют спектры эталонов. В качестве эталонов используют синтетические сплавы серебра со свинцом. Концентрации примесей в растворах рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{PC\%}{100V},$$

где C_x — концентрация примеси, мг/л;
 P — масса свинцового сплава, или королька, мг;
 $C\%$ — содержание примеси в сплаве, найденное по градуировочному графику, %;
 V — объем анализируемого раствора, л.

Метод ионного обмена, так же как и пробирный метод, может служить контрольным методом для анализа сбросовых растворов на благородные металлы. Анализ ведут следующим образом: сточные воды заливают в фарфоровый бак и при интенсивном перемешивании сжатым воздухом от них отбирают в фарфоровые стаканы 4 параллельные пробы по 3 л каждая. В каждую пробу добавляют 10 г катионита КУ-2 и 10 г анионита ЭДЭ-10п и перемешивают механической мешалкой в течение 2 ч. Смолы КУ-2 и ЭДЭ-10п перед употреблением замачиваются водой в течение 4—5 ч для набухания зерен. После окончания перемешивания раствору дают отстояться в течение получаса и фильтруют через двойной фильтр.

Осадок переносят в фарфоровый тигель, подсушивают на плитке и осторожно озоляют в муфельной печи при 250—300° С. Затем смешивают с пробирным свинцом, смесь завертывают в свинцовую фольгу (20 г) и помещают в предварительно глазурованный шербер. При этом к двум параллельным пробам добавляют хлористое серебро с таким расчетом, чтобы получить серебряные корольки 200—250 мг, две другие пробы шерберуют без добавки. Свинцовые сплавы с добавкой хлористого серебра купелируют и серебряный королек анализируют на платину, палладий, золото и родий. Свинцовые сплавы без добавки хлористого серебра анализируют на серебро. Условия съемки спектров те же, что для пробирно-спектрального метода. В табл. 88 приведены аналитические пары линий, применяемые при анализе растворов.

§ 179. Анализ чистых серебра и золота

Чистое серебро и золото обычно содержат 0,01—0,02% примесей и как исключение 0,03—0,04%. Основными примесями для серебра являются: палладий, платина, золото, свинец, сурьма, железо, теллур, медь, висмут, алюминий, олово; для золота: се-

ребро, медь, железо. При определении примесей в этих металлах спектральным методом встречается ряд трудностей, из которых необходимо отметить:

1) бедность спектров серебра и золота спектральными линиями, а отсюда трудность подбора внутреннего стандарта для аналитических пар;

2) при малых концентрациях примесей их аналитические линии отличаются очень слабой интенсивностью и получаемые почернения при малых экспозициях (15—30 сек) лежат в области недодержек по характеристической кривой, что требует фотографирования дополнительного числа эталонов для надежного построения градуировочного графика.

Для получения нормальных почернений линий примесей с фоном приходится прибегать к увеличению времени экспозиции фотографирования спектров до 45—60 сек, что позволяет уменьшить число эталонов, а также использовать в качестве внутреннего стандарта непрерывный фон основы.

При использовании фона в качестве внутреннего стандарта необходимы следующие условия:

1) величина фона должна быть в пределах 0,3—0,7;

2) величина фона в спектрах проб не должна отличаться от средней величины фона в спектрах эталонов более чем на 20%. Например, если почернение фона в эталонах составляет 0,4, то фон в спектрах

Таблица 38

Аналитические пары линий, применяемые для определения платины, палладия, серебра, золота и родия в растворах после их подготовки

Определяемый элемент	Длина волны, nm ($\text{\AA}$)		Источник возбуждения	Основа, из которой ведут определение	Определяемый интервал концентраций, % (по массе)
	аналитическая линия	линия сравнения			
Платина	265,95 (2659,45)	Фон	Дуга	Серебро (королек)	0,003—0,05
Палладий	355,31 (3553,07)	Ag 355,84 (3558,4)	Дуга	Серебро (королек)	0,002—0,02
	276,31 (2763,07)	Фон	»	То же	0,010—0,10
Золото	267,60 (2675,95)	Фон	Дуга	Серебро (королек)	0,001—0,05
	242,80 (2427,96)	»	»	То же	0,005—0,08
	312,28 (3122,78)	»	»	» »	0,03—0,15
Родий	343,39 (3434,89)	Фон	Дуга	Серебро (королек)	0,001—0,02
Серебро	328,07 (3280,68)	Фон	Искра	Свинец	0,002—0,08
Родий	343,43 (3434,89)	Cu 347,60 (3476,0)	Дуга	Медь	0,0005—0,01
	332,31 (3323,09)	Фон	»	»	0,01—0,1
Палладий	355,31 (3553,07)	Cu 353,04 (3530,38)	Дуга	Медь	0,005—0,05
Платина	265,95 (2659,45)	Cu 272,50 (2724,95)	»	»	0,008—0,08
Золото	267,60 (2675,95)	Cu 272,40 (2723,95)	Дуга	Медь	0,002—0,06
Серебро	338,29 (3382,89)	Cu 334,93 (3349,29)	Искра	»	0,005—0,3

проб должен быть не менее чем 0,36 и не более 0,44, иначе погрешность анализа увеличивается.

Для достижения полной воспроизводимости величины фона в спектрах проб с величиной фона в эталонах необходимо, кроме того, исключить разогрев металлических стержней (электродов), что достигается охлаждением проб и эталонов за счет отвода части тепла через специальные массив-

лизах это несколько неудобно, так как уменьшает число фотографируемых спектров на фотопластинку в два раза, что приводит к дополнительному расходованию эталонов, фотоматериалов и удлиняет время анализа. Чтобы исключить фотографирование спектра серебра через ступенчатый ослабитель, в кассетную часть спектрографа в области 315—331 нм (3150—3310 Å)

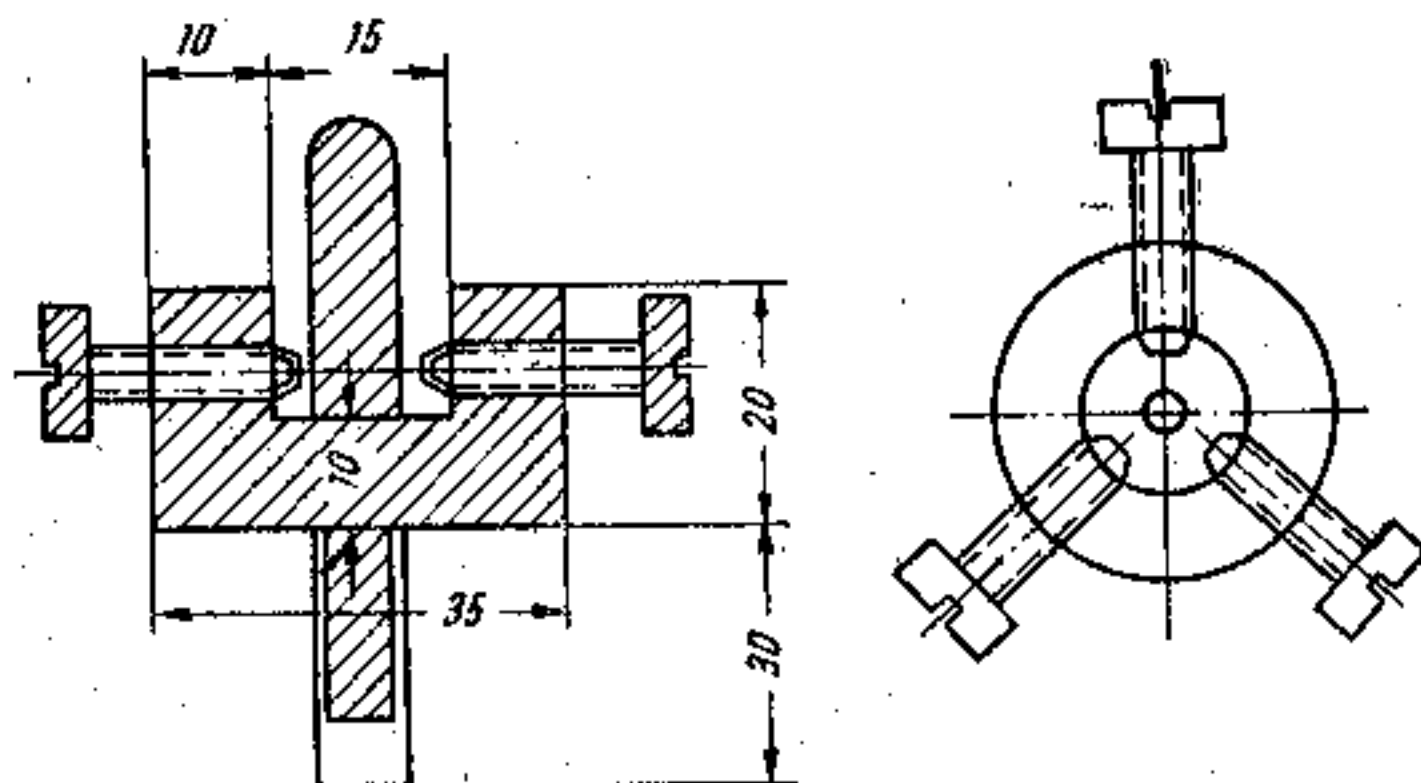


Рис. 189. Держатели электродов

ные держатели (рис. 189). В табл. 89 даны аналитические линии и условия проведения анализа аффинированного серебра на примеси меди, платины, палладия, сурьмы, железа, золота, теллура, висмута и свинца. Спектры проб и эталонов фотографируют на фотопластинки СП-2 и СП-1. Для этих целей в кассету вставляют две фотопластинки СП-2 в области от 250 нм (2500 Å) и выше, а СП-1 — в области от 250 нм (2500 Å) и ниже, что позволяет получить почернение фона непрерывного спектра в области, соответствующей нижней части прямолинейного участка характеристической кривой ($S=0,3 \div 0,4$) для всех длин волн, в том числе и для линии теллура 238,58 нм (2385,78 Å), лежащей около сильной диффузионной линии серебра 237,51 нм (2375,06 Å). Медь определяют по линиям 324,76 (3247,55) и 327,40 нм (3273,96 Å), которые имеют почернения, лежащие в области передержек по характеристической кривой (другие линии меди малочувствительны). При анализе серебра на медь по этим линиям спектр серебра необходимо снимать через двух-трехступенчатый ослабитель. При этом линии меди должны быть ослаблены не менее чем на 80%, а в качестве внутреннего стандарта следует использовать неослабленную серебряную линию 323,28 нм (3232,8 Å). При массовых ана-

устанавливают фотозатвор, связанный с автоматом съемки спектра (электрохимическое реле времени). Фотозатвор состоит из

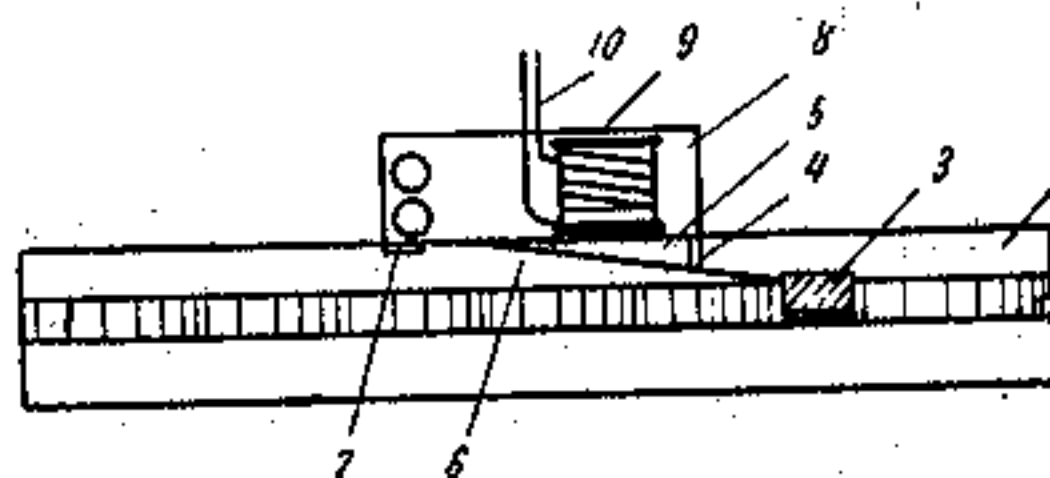


Рис. 190. Схема расположения фотозатвора в кассетной части спектрографа:

- 1 — вырез в кассетной части спектрографа;
- 2 — расположение спектра в кассетной части;
- 3 — зачерненная шторка фотозатвора; 4 — ограничитель движения пластинки из ферросплава;
- 5 — пластинка из ферросплава; 6 — пружинка для возврата пластинки в исходное положение;
- 7 — гнезда для свободного крепления пластинки;
- 8 — колодка для крепления электромагнита;
- 9 — электромагнит; 10 — электропитание катушек, осуществляемое через блок реле времени

электромагнита, пластинки из ферромагнитного сплава и металлической зачерненной шторки, укрепленной на пластинке. При включении электромагнита последний притягивает пластинку со шторкой, и участок спектра становится открытым, а при отключении перекрывается шторкой (рис. 190).

Аналитические пары линий для определения примесей в аффинированном серебре и золоте

Определяемый элемент	Аналитические пары (длины волн), нм (Å)	Определяемый интервал концентрации, % (по массе)
При анализе серебра* ¹		
Палладий	355,37 (3553,07) — фон от линии серебра 355,84 (3558,4) 324,27 (3242,7) — фон от линии серебра 323,28 (3232,8) 363,47 (3634,68) — фон в длинноволновую часть спектра 265,94 (2659,44) — фон в длинноволновую часть спектра	2·10 ⁻³ —2·10 ⁻³ 8·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻³ 2·10 ⁻⁴ —4·10 ⁻³ 1·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻³
Золото	267,60 (2675,95) — фон в коротковолновую часть спектра 312,25 (3122,5) — фон в длинноволновую часть спектра	1·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻² 2·10 ⁻² —5·10 ⁻²
Свинец	283,31 (2833,07) — фон в коротковолновую часть спектра	5·10 ⁻⁴ —2·10 ⁻²
Висмут	306,77 (3067,73) — фон в длинноволновую часть спектра 289,87 (2898,73) — фон в коротковолновую часть спектра	1·10 ⁻⁴ —8·10 ⁻³ 8·10 ⁻³ —6·10 ⁻²
Железо	259,94 (2599,4) — фон в коротковолновую часть спектра	2·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻³
Теллур	238,58 (2385,78) — фон от линии серебра 2375,0	5·10 ⁻³ —8·10 ⁻²
Медь	324,76 (3247,55) — фон от линии серебра 323,28 (3232,8)* ² 327,40 (3273,96) — фон от линии серебра 328,07 (3280,67) 296,12 (2961,16) — фон в коротковолновую часть спектра	2·10 ⁻³ —3·10 ⁻³ 1·10 ⁻³ —2·10 ⁻² 2·10 ⁻² —8·10 ⁻²
Сурьма	259,81 (2598,06) — фон в коротковолновую часть спектра	1·10 ⁻³ —5·10 ⁻²
При анализе золота* ³		
Медь	327,40 (3273,96) — фон в длинноволновую часть спектра 324,76 (3247,55) — фон от линии золота 330,83 (3308,31)**	2·10 ⁻⁴ —8·10 ⁻³ 5·10 ⁻³ —5·10 ⁻²
Железо	259,94 (2599,4) — фон в коротковолновую часть спектра	2·10 ⁻⁴ —2·10 ⁻³
Свинец	405,78 (4057,82) — фон от линии золота 406,10 (4060,99)	5·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²
Олово	317,50 (3175,02) — фон в длинноволновую часть спектра	5·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻³
Сурьма	259,81 (2598,06) — фон в коротковолновую часть спектра	5·10 ⁻⁴ —2·10 ⁻²
Серебро	328,07 (3280,68) — фон от линии золота 330,8 (3308,3)* ⁴	2·10 ⁻³ —5·10 ⁻³

*¹ Фотографирование ведется на кварцевом спектрографе ИСП-22; дуга переменного тока; напряжение 220 в; сила тока 6 а; металлические стержни диаметром 6 мм, длиной 25 мм; расстояние между электродами 1,5—1,75 мм; обжиг 40 сек; экспозиция 45 сек; ширина щели 0,025 мм.

*² Указанную аналитическую пару употреблять в том случае, если спектры фотографируют через ступенчатый ослабитель.

*³ Дуга переменного тока; напряжение 220 в; сила тока 6 а; металлические стержни 8 мм; расстояние между электродами 1,75 мм.

*⁴ Определяют в искре; обжиг 10 сек; экспозиция 30—45 сек; ширина щели 0,015 мм; искра (ИГ-2) по сложной схеме; напряжение 12,5 кВ; задающий промежуток 3 мм, аналитический 2,5 мм.

Фотоэатвор в кассетной части спектрографа дает возможность фотографировать участок спектра, в котором расположены аналитические линии меди, с экспозицией, позволяющей получить нормальные почернения для этих линий. Экспонирование этой области спектра длится 4—5 сек, а остальных участков спектра 45 сек.

Анализ очищенного золота включает следующие операции:

- 1) определение серебра;
- 2) определение висмута, свинца, железа, сурьмы, олова.

После фотографирования спектров проб и эталонов в искровом источнике ИГ-2 (определение серебра) повторно их фотографируют в дуге переменного тока, при этом вторично поверхности электродов не защищают из-за отсутствия окисных пленок. Градуировочные графики строят в координатах $\lg \frac{I_a}{I_f} - \lg C$, где I_a — интенсивность линии примеси без фона; I_f — интенсивность фона; C — концентрация примеси, %.

§ 180. Приготовление эталонов и их контроль

Построением градуировочных графиков по эталонам устанавливают зависимость между интенсивностью (почернением) спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией. В связи с этим от качества изготавливаемых эталонов зависит точность спектрального метода, т. е. воспроизводимость и правильность получаемых результатов. К эталонам и технологии их изготовления предъявляются следующие требования:

- 1) эталоны по химическому составу должны соответствовать анализируемым образцам;
- 2) эталоны должны охватывать более широкий интервал концентраций, чем тот, который может встречаться в пробах;
- 3) при изготовлении эталонов для сплавов сложного состава следует установить возможность влияния третьих составляющих на результаты анализа; особенно следует проверить границу максимальных концентраций составляющих, при которых начинает сказываться такое влияние;
- 4) технология приготовления эталонов золотосеребряных сплавов должна совпадать с технологией изготовления анализируемых объектов; при этом операции плавки и разлива эталонов и анализируемых проб следует проводить в идентичных условиях;
- 5) особое внимание необходимо уделять однородности приготовленных эталонов; в спектральном анализе участвует ничтожное количество вещества, испаряемого из пробы, в связи с чем к однородности распределения примесей в эталонных сплавах предъявляются очень жесткие требования.

Изготовление однородных эталонов аффинированного серебра и золота не представляет трудностей. При плавке эталонов из этих сплавов их необходимо перегреть на 300—400 град выше температуры плавления сплавов, а также подвергать энергичному перемешиванию. Во избежание явления ликвации расплавленные металлы нужно быстро разливать в охлаждать. Быстрого охлаждения расплава можно добиться разливом металла в массивные изложницы с принудительным охлаждением;

6) химический состав эталонов определяют чаще всего химическими методами с контрольным спектральным анализом по синтетическим эталонам;

7) изготовленные эталоны после их анализа химическими методами можно использовать для спектрально-аналитических целей только в том случае, если они дают возможность построить градуировочный график по одному из применяемых фотографических методов спектрального анализа;

8) эталоны, используемые для спектрального анализа, должны иметь форму и массу, тождественные анализируемым образцам; невыполнение этих условий приводит к искажению результатов;

9) при спектральном анализе, когда эталоны используют в виде металлических стержней, последние перегреваются, что может привести к изменению структуры эталонов; структура может измениться и от продолжительного хранения эталонов. При пользовании эталонами необходимо установить срок годности («службы») эталонов. Для эталонов аффинированного серебра и золота этот срок неограничен;

10) проанализированным и откорректированным эталонам присваивают номер, который ставится непосредственно на эталоне (стержень, пруток, лента, слиток), и придают паспорт, в котором указывается срок изготовления, дата выполнения анализа, интервалы концентрации определяемых примесей, а также основных компонентов.

§ 181. Приготовление эталонов для анализа чистого серебра

Приготовление чистой основы

Очищенное серебро, содержащее не более 0,01% примесей, растворяют в дважды перегнанной азотной кислоте (1:1). Раствор азотнокислого серебра упаривают до сухих солей и кристаллы азотнокислого серебра прокалывают при температуре 240—270° С. Плав выщелачивают бидистиллированной водой. Раствор фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат поступает на приготовление электролита. Электролиз ведут при обычных условиях в ваннах из орг-

стекла, которые помещают под стеклянные колпаки. В качестве катода и анода служат пластины аффинированного серебра соответствующих размеров. Часть полученного кристаллического серебра растворяют в азотной кислоте (дважды перегнанной), полученный раствор упаривают до сухих солей, подвергают термическому разложению при температуре $240\text{--}270^\circ\text{C}$, плав выщелачивают дистиллированной водой (бидистиллят) и фильтруют. Раствор идет на приготовление электролита. Другую часть кристаллического серебра направляют на приготовление анодов для вторичного цикла аффинажа, а затем на третий. Полученное таким путем кристаллическое серебро плавят в графитовых тиглях, изготовленных из графита марки Б. После такой очистки удастся получить серебро, свободное от платины, палладия, висмута, свинца, теллура, сурьмы, олова и золота. Содержание меди в нем не превышает $(1\text{--}2) \cdot 10^{-5}$, железа $2 \cdot 10^{-5}$, кремния $2,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Сплавление эталонных сплавов

Из полученного чистого серебра готовят исходный сплав с примесями меди, железа, свинца, висмута, сурьмы, теллура, платины, палладия, золота и олова. Концентрация каждой примеси составляет $0,1\text{--}0,5\%$. Сплавление ведут в высокочастотной печи при температуре $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$. Чистое серебро и вместе с ним расчетные количества золота, платины и сплава палладия с железом загружают в графитовый тигель, выточенный из графита марки Б. Железо для лучшего его растворения в чистом серебре вводят в виде бинарного сплава $\text{Pd}+\text{Fe}$, благодаря чему удастся получить однородный сплав серебра с железом. После расплавления серебро покрывают тонким слоем древесного угля и в расплавленном состоянии металл выдерживают $10\text{--}15$ мин при температуре 1300°C до полного растворения примеси. Затем в расплав вводят навески остальных примесей, которые для предупреждения сильного окисления завертывают в серебряную фольгу и пресуют. После энергичного перемешивания металл выливают в фарфоровую чашку, наполненную дистиллированной водой. Такой способ разлива сплава предохраняет его от возможной ликвации и, кроме того, гранулы позволяют в дальнейшем легко отбирать определенные количества сплава для получения эталонов с различными интервалами концентраций примесей. Для приготовления эталонов исходный сплав серебра разбавляют чистой основой. Образец сплавляют с чистым серебром в тех же условиях, что и при получении исходного сплава. Часть полученного эталонного сплава отливают в специальные кокили для получения электродов, другую — в массивную стальную изложницу. Электроды в дальней-

шем используют в качестве эталонов при спектрально-аналитических работах, а от слитка отбирают пробу в виде стружки на химический анализ. Следует отметить, что при разбавлении концентрированного сплава чистой основой потерь примесей не наблюдается, что подтверждается химическим анализом, а также спектральным — построением градуировочных графиков. Если при построении градуировочных графиков по приготовленным эталонам точки хорошо укладываются на графики, то это будет говорить об отсутствии потерь примесей при сплавлении.

Эталонные сплавы (слитки и электроды) проверяют спектрально на однородность распределения примесей. Для этих целей слиток распиливают на стержни с квадратным сечением 8 мм, которые обтачивают на токарном станке для получения цилиндрических стержней диаметром 6 мм. Сплав считается однородным, если значения ΔS для всех аналитических пар в спектрах от стержней электродов, а также в спектрах от слитка имеют сходные величины, лежащие в пределах величины ошибки спектрального метода. Спектры фотографируют от верхних и нижних концов стержней. После проверки на однородность примесей эталоны направляют на химический анализ.

§ 182. Приготовление синтетических эталонов для анализа чистого серебра

В случае, когда химический метод не позволяет надежно проанализировать рабочие эталоны для спектрального анализа, это можно осуществить спектральным методом по синтетическим эталонам [12]. Синтетические эталоны чистого серебра готовят способом порошковой металлургии. Таким методом удастся получить серебряные эталоны с нужным количеством примесей платины, палладия, золота, железа, сурьмы, висмута, теллура и свинца. Для приготовления эталонов используют металлические порошки, измельченные до $0,07$ мм.

Сетка контрольного сита должна быть хромированной во избежание загрязнения эталонов железом. Все порошки (за исключением серебра и золота) восстанавливают в атмосфере сухого водорода при температуре, равной половине температуры плавления данного элемента. Порошок серебра готовят следующим образом: чистое серебро растворяют в азотной кислоте (дважды перегнанной), после чего с помощью едкого натра из раствора азотнокислого серебра (х. ч.) осаждают окись серебра, которую отфильтровывают, тщательно промывают дистиллированной водой для удаления следов щелочи, а затем сушат при

температуре 80—100°С. Слегка влажную окись серебра протирают через сито 0,29 мм, помещают на серебряный противень тонким слоем и прокалывают при температуре 550°С. Полученный серебряный порошок просеивают через сито 0,07 мм, после чего его используют для приготовления эталонов. Серебряный порошок с навесками порошков других элементов тщательно перемешивают в стеклянном смесителе [13] в течение 8—12 ч, а затем прессуют под давлением 59—98 Мн/м² (0,6—1,0 Т/см²) в матрицах цилиндрической формы диаметром 8—10 мм. Полученные брикеты спекают при температуре 350—400°С в течение 1 ч в токе сухого водорода. После такой обработки брикеты повторно прессуют под давлением 230—290 Мн/м² (2,3—2,9 Т/см²). Затем брикеты проходят операцию вторичного спекания при температуре 600—800°С.

Правильность приготовления эталонов проверяют построением градуировочных графиков, а также определением в них примесей по литым эталонам.

§ 183. Приготовление эталонов для спектрального анализа чистого золота

Приготовление чистой основы

Аффинированное золото растворяют в соляной кислоте под током, и раствор золотохлороводородной кислоты, предварительно доведенной до концентрации золота 100 г/л, и 5%-ной соляной кислоты (по массе), подвергают экстракционной очистке диэтиловым эфиром. Растворы золотохлороводородной кислоты и эфира смешивают в делительной воронке (1 л) в отношении 1:1, осторожно встряхивают и эфирный слой, содержащий золото, отделяют от водной фазы.

Золото из эфирного слоя рекстрагируют 1%-ным раствором NaOH (х. ч.) и осаждают сернистым газом. Осадок золота промывают дистиллированной водой, кипятят в соляной кислоте (1:1), промывают дистиллированной водой, сушат и плавят. Полученное таким образом золото содержит примеси $1 \cdot 10^{-5}\%$ серебра, $1 \cdot 10^{-5}\%$ меди, $1 \cdot 10^{-5}\%$ железа, $2 \cdot 10^{-5}\%$ кремния. Чистоту полученного золота контролируют спектральным методом (глобульная дуга). При приготовлении эталонов аффинированного золота вначале готовят концентрированный сплав, а затем разбавлением его чистой основой получают эталоны с желаемыми интервалами концентрации примесей. Чистое золото загружают в тигель из чистого графита и плавят в высокочастотной печи при температуре 1150—1200°С. Расплав золота покрывают слоем древесного угля и температуру повышают до 1400°С, а затем в него вносят бинарный сплав Cu+Fe

и дают выстоять расплаву 10 мин до полного растворения бинарного сплава. По окончании растворения меди, железа и серебра в расплавленное золото быстро вносят в золотой фольге расчетные количества свинца, сурьмы, висмута и олова. Расплав энергично перемешивают чистым графитовым стержнем и разливают в стальные изложницы. Золото отливают в виде прямоугольной пластины (100×200×20 мм), которую прокатывают в ленту, обрабатывают кислотами (азотной и соляной) и направляют на определение примеси химическим методом. Для приготовления эталонов с необходимыми интервалами концентраций сплав разбавляют чистой основой. В табл. 90 приведены составы эталонов для анализа аффинированных золота и серебра.

§ 184. Анализ золота и серебра высокой чистоты

Прямые методы спектрального анализа, применяемые для определения примесей в золоте и серебре высокой чистоты, не могут быть использованы для анализа этих металлов более высокой степени чистоты, т. е. когда сумма примесей в них не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$. Для определения примесей в металлах высокой чистоты, содержание которых не превышает $1 \cdot 10^{-4}\%$, пользуются способом обогащения пробы с целью повышения чувствительности спектрального метода [14—16].

При анализе золота и серебра высокой чистоты спектральным методом применяют:

- метод испарения;
- химический метод обогащения, связанный с отделением основы от примесей;
- видоизмененный вариант метода глобульной дуги [17, 18].

Анализ золота

Метод испарения. Используется для получения концентрата примесей, пригоден лишь, когда упругость пара основы сильно отличается от упругости паров определяемых примесей. При анализе золота методом испарения можно определять серебро, медь, цинк, висмут и свинец. Анализ ведут по следующей схеме: от каждой пробы берут десять параллельных навесок по 0,2 г. Испарение проводят из графитовых стаканчиков (диаметром 3 и глубиной 6 мм; высота стаканчика 8 мм), сделанных из шести миллиметровых угольных электродов. Конденсирование примесей осуществляется на угольном приемнике с плоской поверхностью диаметром 6 мм, интенсивно охлаждаемом водой (рис. 191). Испарение ведут при температуре 2000°С (температура замеряется оптическим пирометром) в течение 50 сек. Прием конденсата начинается сразу же после включения испарителя. При-

Концентрация примесей в эталонах аффинированных золота и серебра

Содержание примесей, %

Номера эталонов	Cu	Pd	Pt	Sn	Bi	Fe	Ag	Au	Sb	Te	Pb
Основа сплава — золото											
40	0,00018	—	—	0,00002	0,00002	0,00023	0,0005	—	0,000025	—	0,0007
41	0,00028	—	—	0,00005	0,00005	0,00025	0,0010	—	0,000054	—	—
42	0,00050	—	—	0,00010	0,00010	0,00056	0,0027	—	0,00010	—	—
43	0,0010	0,000012	0,0001	0,00025	0,00025	0,0008	0,0045	—	0,00024	—	—
44	0,0019	0,00025	0,00026	0,00050	0,0005	0,0018	0,0090	—	0,00048	—	0,0008
45	0,0032	0,00035	0,00037	0,00068	0,0007	0,0026	0,0140	—	0,00067	—	0,0010
46	0,0048	0,0006	0,0006	0,0011	0,0012	0,0043	0,0245	—	0,0013	—	0,0014
47	0,0101	0,0012	0,0012	0,0023	0,0023	0,0115	0,0495	—	0,0024	—	0,0026
48	0,0201	0,0024	0,0024	0,0042	0,0049	0,0225	0,0994	—	0,0048	—	0,0048

Основа сплава — серебро

1	0,0440	0,0040	0,0025	—	0,0154	0,0040	—	0,0100	—	0,0223	0,0147
100	0,0447	0,0089	0,0098	—	0,0112	0,0004	—	0,0076	—	0,0398	0,0140
101	0,0197	0,0038	0,0042	—	0,0069	0,0008	—	0,0040	—	0,0213	0,0078
102	0,0136	0,0021	0,0024	—	0,0031	0,0004	—	0,0020	—	0,0094	0,0038
103	0,010	0,0008	0,0012	—	0,0015	0,0005	—	0,00095	—	0,0075	0,0022
104	0,0080	0,0003	0,0005	—	0,0010	0,0006	—	0,00045	—	0,0035	0,0018
105	0,0055	0,00015	0,0003	—	0,0006	0,00045	—	0,00034	—	0,0018	0,0012
106	0,0050	0,00008	0,0001	—	0,0004	0,00030	—	0,0002	—	0,0008	0,0006

емник конденсата расположен от стаканчика на расстоянии 1 мм. Перед испарением графитовый стаканчик предварительно прокачивают в течение 50 сек при температуре 2000°C . Чтобы избежать внешних загрязнений поверхности приемника, его обжигают в течение 40 сек в дуге переменного тока, а затем в последующие 40 сек горения дуги его спектр фотографируют. После обжига приемники и угольные электроды вставляют в гнезда, высверленные в пластине из чистого графита или оргстекла, и хранят в эксикаторе (не более 20—24 ч). Приемники, в спектрах которых обнаруживаются спектральные линии определяемых примесей, отбраковывают. Конденсат, полученный в процессе испарения, подвергают в дальнейшем спектральному анализу. Аналогично получают конденсат от эталонов. Перед испарением навески пробы и эталонов обрабатывают в азотной кислоте (1:1), промывают бидистиллированной водой, а затем операцию обработки повторяют в соляной кислоте, снова промывают водой и сушат. Применяемые кислоты и вода дол-

гов, наложенных на одно и то же место фотопластины от пяти параллельных навесок. От каждой анализируемой пробы получают два спектра. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Метод глобульной дуги. При использовании этого метода пробу предварительно сплавляют в королек (глобула) на испарителе [19], а затем фотографируют спектр этой глобулы.

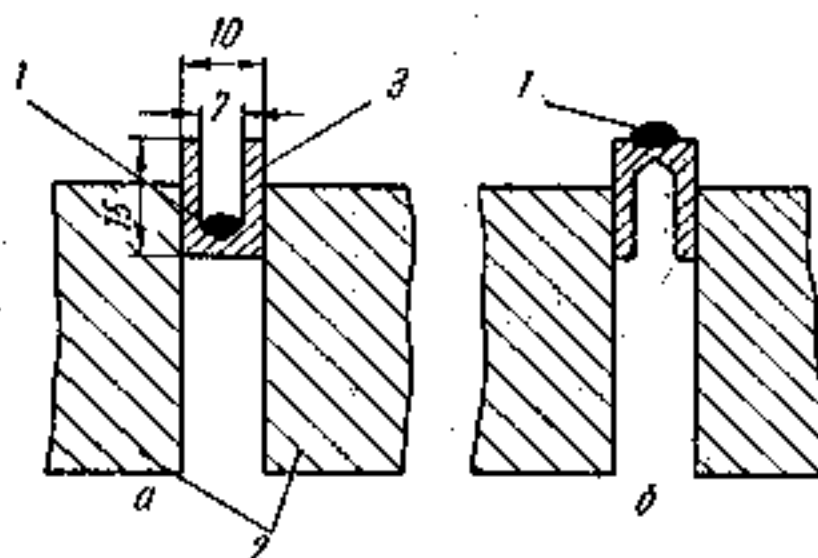


Рис. 192. Способы нагрева проб при окислении:

1 — пробка золота; 2 — графитовые щетки испарителя; 3 — графитовый тигель

Для повышения чувствительности при определении примесей неблагородных металлов указанный вариант предусматривает некоторые изменения в ходе анализа, из которых можно отметить:

1) увеличение массы анализируемого образца (глобулы) до 1,0 г;

2) использование начальной стадии испарения примесей при фотографировании спектра, когда аналитические линии примесей имеют максимальные значения почернения;

3) окисление микропримесей и концентрирование их окислов на поверхности с целью создания обогащенного слоя, подвергающегося испарению при съемке спектров.

Чувствительность определения достигает при этом $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}\%$. Анализ выполняют на спектрографе ИСП-22, в дуге переменного тока ДГ-1 при силе тока 8—9 а.

От каждой пробы анализируемого образца берут 10 навесок по 1,0 г, которые подвергают трехкратному окислению. Первое окисление проводят расплавлением навески, помещенной внутрь тигля (рис. 192, а) при температуре 1100 — 1150°C с поддержанием расплава в течение 1—3 сек (во избежание испарения примесей. При повторном окислении королек помещают на открытую площадку тигля (рис. 192, б) и снова расплавляют. Корольку дают затвердеть и операцию расплавления (окисления) повторяют. При окислении примесей проба в расплавленном состоянии пребывает не более 2—3 сек, так как при затягивании процесса окисления возможны потери легколе-

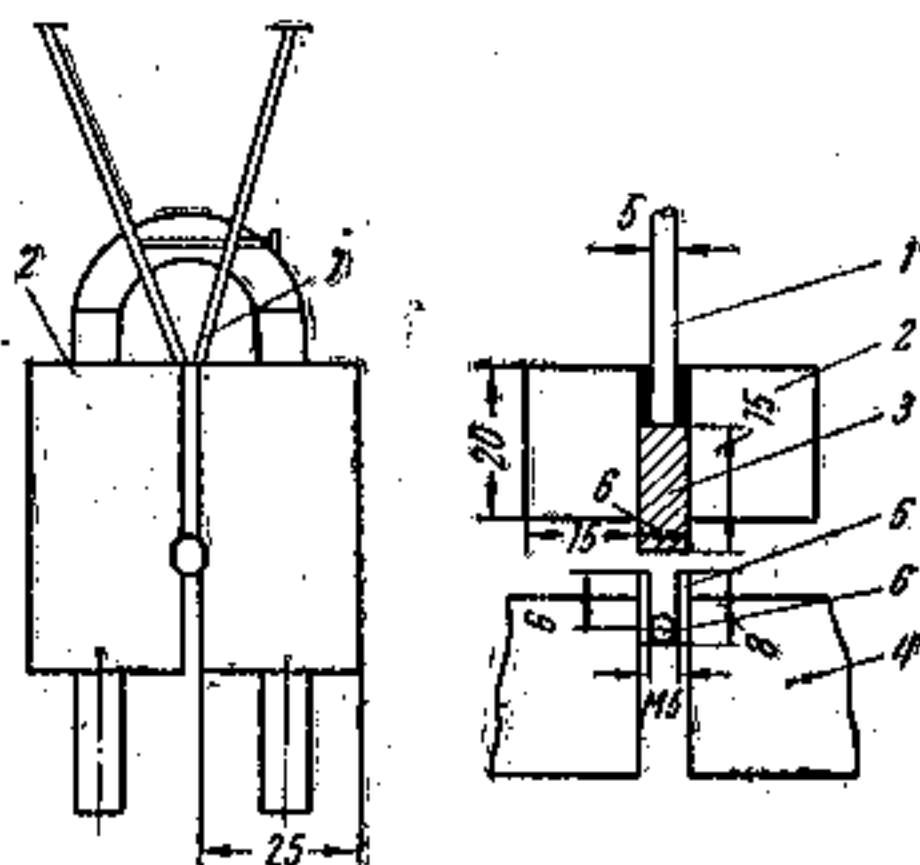


Рис. 191. Схема деталей водоохлаждающих держателей приемника:

1 — стойка для крепления холодильника и его установки; 2 — холодильник для охлаждения приемника конденсата; 3 — графитовый приемник для конденсата; 4 — щетки испарителя; 5 — графитовый стаканчик; 6 — пробка золота

жны быть высокой степени чистоты. Спектр конденсата фотографируют на кварцевом спектрографе ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения щели при следующих условиях: источник возбуждения — дуга переменного тока с напряжением 220 в при силе тока 7 а, экспозиции 20 сек, расстоянии между электродами 1,75 мм, ширине щели 0,015 мм. Вторым подставным электродом служит угольный электрод, заточенный на усеченный конус. Спектр от каждой пробы представляет сумму спект-

Рис. 193. Форма нижнего угольного электрода и приспособления, применяемые для набивки электрода порошком:

1 — пластинка из органического стекла;
2 — угольный электрод; 3 — палочка из органического стекла для уплотнения осадка;
4 — штатив для крепления пластинки; 5 — стопорный винт; 6 — воронка в пластинке; 7 — угольный порошок

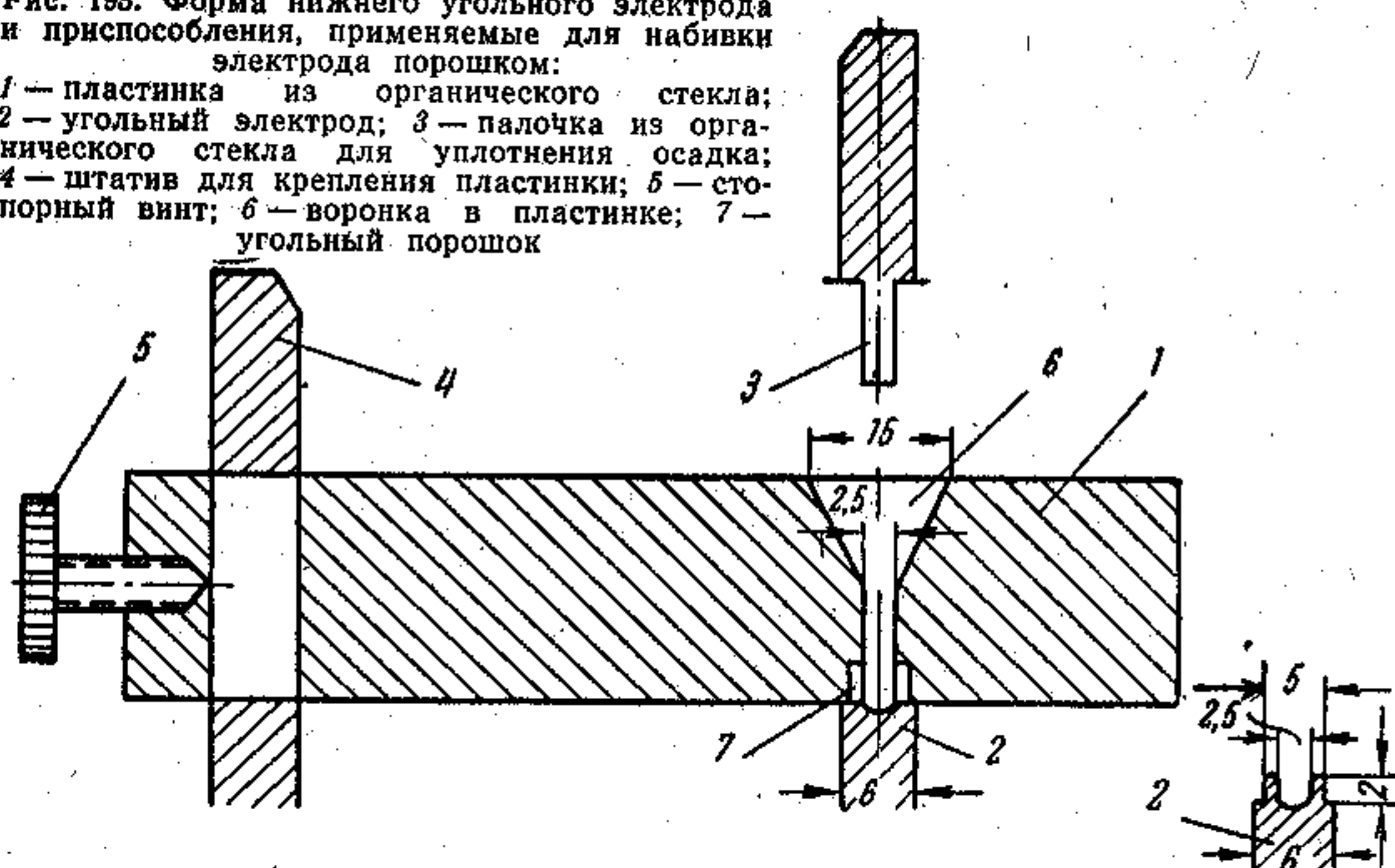


Таблица 91

Аналитические линии для определения примесей в золоте и серебре высокой чистоты

Определяемый элемент	Аналитические линии, нм (Å)	Анализируемый материал	Нижняя граница определения, % по методам		
			испарения	глобульной дуги	спектрохимическому
Серебро	328,07 (3280,67)	Золото	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Медь	324,75 (3247,54)		$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Индий	325,61 (3256,09)		—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Олово	317,50 (3175,01)		—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Висмут	306,77 (3067,73)		$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Галлий	287,42 (2874,24)		—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Свинец	283,31 (2833,07)		$4 \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-6}$
Свинец	261,42 (2614,17)		$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Железо	259,94 (2599,39)	Серебро	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—
Цинк	334,50 (3345,0)	Золото	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Платина	306,47 (3064,71)	Серебро, золото	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$
Платина	265,95 (2659,45)		—	—	$1 \cdot 10^{-6}$
Палладий	324,27 (3242,7)		—	—	$2 \cdot 10^{-6}$
Свинец	283,31 (2833,07)	Серебро	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Висмут	306,78 (3067,78)		—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Теллур	238,58 (2385,78)		—	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Олово	317,50 (3175,0)		—	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Медь	324,85 (3247,54)		—	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Сурьма	259,81 (2598,06)	Серебро, золото	—	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Золото	267,60 (2675,95)	Серебро	$5 \cdot 10^{-5}$ (из металлических стержней)		
Кремний	288,16 (2881,57)	Серебро, золото	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—

тухих окислов (PbO). По окончании операции окисления полученный корольек помещают на графитовую подставку (стержень) диаметром 10 мм, имеющую на верхнем конце лунку с глубиной 1 и диаметром 8 мм. Верхним электродом служит графитовый стержень, заточенный на конус. Перед началом фотографирования электроды предварительно обжигают в дуге переменного тока при силе тока 10 а в течение 30 сек. Расстояние между корольком и верхним электродом устанавливают 2 мм, продолжительность экспозиции 5 сек без предварительного обжига.

Спектры следующих 4 корольков снимают в тех же условиях и накладывают на спектр первого королька. Ширина щели 0,015 мм, фотопластинки СП-1, СП-2.

В кассету вставляют две фотопластинки — одна фотопластинка типа СП-1 размером 9×6 в область от 300 нм (3000 Å) и выше, а вторая СП-2 размером 9×12 в область от 300 нм (3000 Å) и ниже. Количество спектров, фотографируемых на одно и то же место фотопластинок (для получения нормального почернения), будет зависеть от светосилы спектрального аппарата и чувствительности фотопластинок. Анализ ведут по методу 3 эталонов. Эталоны проходят те же операции подготовки к анализу, что и пробы. Градуировочные графики строят в координатах $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}} - \lg C$. Опреде-

ляют примеси серебра, меди, цинка, железа, висмута, олова, сурьмы, свинца, галлия и индия.

Спектрохимический анализ золота состоит из двух операций: химического обогащения пробы для получения концентрата и анализа полученного концентрата спектральным методом. В основу химического обогащения положено отделение золота от примесей из солянокислых растворов экстрагированием его этиловым эфиром [20].

Для анализа навеску золота 2 г растворяют в 10—15 мл смеси азотной и соляной кислот (1 : 3) при умеренном нагревании на водяной бане под часовым стеклом. По окончании растворения стекла обмывают небольшой порцией воды (бидистиллят) и раствор переводят в хлориды трехкратным выпариванием с HCl . Для предупреждения восстановления золота упаривание производят с добавлением хлорной воды. Экстрагирование золота проводят дважды диэтиловым эфиром из 20 мл 5%-ного раствора по HCl при соотношении 1 : 1. Водную фазу упаривают на водяной бане с 25 мг спектрально чистого угольного порошка. Сухой остаток прокалывают при температуре 250—300°С и переносят золотой пластинкой в кратер угольного электрода (рис. 193). От каждого анализируемого образца берут четыре параллельные навески. Концентрат

сжигают в дуге переменного тока ДГ-1 при силе тока 12—15 а в течение 60 сек. На спектр концентрата первой параллельной пробы накладывают спектр второй параллельной.

Синтетические эталоны, приготовленные смешением стандартных растворов в заданных концентрациях, проходят операции подготовки к анализу аналогично пробам. В концентрат от синтетических эталонов добавляют раствор золотохлористоводородной кислоты (20 мг золота). Небольшие количества золота в концентрате в сильной степени стабилизируют поступление вещества в зону разряда. Этим самым достигается хорошая воспроизводимость результатов анализа.

Одновременно ставят холостой опыт для учета примесей, вносимых угольным порошком и реактивами. Определяют примеси серебра, меди, индия, олова, висмута, галлия, цинка, свинца, железа, сурьмы, платины и палладия.

В табл. 91 даны аналитические пары линий, по которым ведут определение примесей в золоте и серебре высокой чистоты.

Анализ серебра

При анализе серебра высокой чистоты (содержание примесей в сумме не более $1 \cdot 10^{-4}\%$) используют метод глобульной дуги, спектрохимический и прямой метод (для определения золота).

Метод глобульной дуги. От каждого анализируемого образца (или эталона) берут 10 навесок по 20 мг, которые подвергают двукратному частичному окислению в условиях, описанных выше. Первое окисление проводят расплавлением навески, помещенной внутрь тигля, при температуре 1000°С и длительности пребывания в расплавленном состоянии 1—2 сек. При повторном окислении корольек помещают на открытую площадку тигля. Затем застывший корольек переносят на графитовую подставку, имеющую на верхнем конце углубление 1 мм. Верхним электродом служит графитовый стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус. Расстояние между корольком и верхним электродом 2 мм, продолжительность экспозиции 5 сек без предварительного обжига. Спектры последующих 4 корольков снимают при тех же условиях и накладывают на спектр первого королька. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе ИСП-22 с однолинзовой системой освещения щели, ширину которой устанавливают 0,01 мм. Сила тока дуги 4,5—5 а. При этом в кассету спектрографа помещают фотопластинки двух сортов. В часть кассеты, соответствующую длинам волн менее 255 нм (2550 Å), помещают фотопластинку типа СП-1, в другую часть [255 нм (более 2550 Å)] закладывают

ют фотопластинку СП-2. Этот прием позволяет получить почернение фона непрерывного спектра, одинаковое для всех длин волн. Определяют примеси висмута, свинца, железа, сурьмы, олова и меди. Чувствительность определения $2 \cdot 10^{-5}$ — $0,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Золото определяют из металлических стержней при условиях, описанных для анализа аффинированного серебра. Металлические стержни имеют диаметр 5 мм, сила тока 7 а. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Спектрохимический метод анализа серебра высокой чистоты основан на отделении серебра от примесей осаждением его в виде хлорида [21]. Схема отделения основы от примесей включает две операции:

1) отделение мелкодисперсного золота от серебра через плотный фильтр с адсорбентом (спектрально чистый угольный порошок) и тщательную отмывку фильтра от серебра;

2) выделение серебра из фильтрата концентрированной соляной кислотой.

Спектрохимический анализ требует применения чистых материалов и реактивов. Применяемые химически чистые кислоты и дистиллированную воду подвергают предварительной очистке от примесей.

Воду готовят при помощи ионного обмена с последующей дистилляцией в кварцевом аппарате.

Азотную кислоту очищают двукратной перегонкой азеотропной смеси (65% HNO_3 и 35% H_2O) в кварцевом аппарате. Первую фракцию (10% от перегоняемого объема) отбрасывают. Вторую фракцию (30% от объема) собирают и повторно перегоняют тем же порядком. Полученная фракция от второй перегонки идет для аналитической работы.

Соляную кислоту очищают перегонкой (1:1) в кварцевом аппарате. Последовательность операций та же, что и для азотной кислоты.

Угольный порошок подвергают специальной очистке. Во избежание попадания внешних загрязнений растворы, воду, угольный порошок хранят в полиэтиленовой посуде под колпаками, а анализируемые пробы — в эксикаторе.

В спектрохимическом анализе в качестве эталонов, как правило, используют синтетические смеси стандартных растворов определяемых элементов. Вначале готовят исходные концентрированные растворы, которые хранят относительно долгое время (1—2 месяца). Из указанных стандартных растворов готовят рабочие стандарты путем разбавления их. Рабочие стандартные растворы могут применяться в течение не более 2—3 дней, иначе их титр может измениться вследствие осаждения примесей на стенках посуды.

Галлий — 0,050 г металлического галлия растворяют при нагревании на водяной

бане в 10 мл соляной кислоты (1:1) с добавлением нескольких капель перекиси водорода. Раствор выпаривают досуха, прибавляют 25 мл 2-м. соляной кислоты, переводят в колбу на 500 мл и доводят до метки кислотой той же концентрации.

Индий — 0,050 г металлического индия растворяют при нагревании в азотной кислоте (1:1) упаривают досуха, прибавляют 5 мл соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 25 мл 2-м. соляной кислоты, переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают до метки той же кислотой.

Медь — 0,050 г металлической меди растворяют при нагревании в 5 мл азотной кислоты, раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки 1%-ным раствором HNO_3 .

Железо — 0,050 г металлического железа растворяют в 5—10 мл азотной кислоты (1:1). Раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки 1%-ным раствором азотной кислоты.

Висмут — 0,050 г металлического висмута растворяют в 10 мл азотной кислоты (1:1). Раствор разбавляют 10%-ным раствором азотной кислоты до 500 мл.

Свинец — 0,050 г металлического свинца растворяют в 10 мл азотной кислоты (1:1) и разбавляют 10%-ным раствором HNO_3 до 500 мл.

Сурьма — 0,050 г металлической сурьмы растворяют в 20 мл крепкой серной кислоты. Раствор разбавляют в 200—300 мл воды, приливают 20 мл серной кислоты и доводят водой до объема 500 мл.

Олово — 0,050 г металлического олова растворяют в 20 мл соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$), прибавляют 50 мл той же кислоты и доводят водой до объема 500 мл.

Цинк — 0,050 г металлического цинка растворяют в 15 мл азотной кислоты (1:1), добавляют 5 мл азотной кислоты (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) и разбавляют водой до 500 мл.

Платина — 0,050 г металлической платины растворяют в 15 мл царской водки (1:3), упаривают трехкратно с соляной кислотой, приливают 50 мл соляной кислоты и разбавляют до объема 500 мл.

Палладий (см. платину).

Для приготовления рабочих стандартов указанные растворы разбавляют в 100 раз.

Для анализа навеску серебра 5 г растворяют при нагревании в 20 мл азотной кислоты (1:1), разбавляют водой до 50 мл и фильтруют через малый плотный фильтр с угольным порошком (25 мг), предварительно обработанным горячей концентрированной азотной кислотой. Фильтр, промытый 1%-ной HNO_3 , вместе с осадком озоляют. К фильтру при энергичном помешивании по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту. Полноту осаждения серебра проверяют по контрольной пробе. Пос-

ле коагуляции AgCl раствор декантируют через фильтр в колбу на 250 мл. Перед фильтрованием фильтр обрабатывают горячей крепкой HNO_3 . В колбу с AgCl приливают 10 мл 1%-ной HNO_3 , нагревают и раствор декантируют через фильтр. Хлорид серебра обрабатывают 10 мл HCl и при умеренном нагревании разбавляют водой до 50 мл, после чего декантируют через фильтр. Операцию обработки соляной кислотой повторяют. Фильтрат, объем которого должен быть не более 150—200 мл, упаривают до объема 20 мл и переносят в стаканчик на 50 мл вместе с озолненным фильтром, содержащим угольный порошок и золото (от первого фильтрования), упаривают досуха и осторожно прокалывают при температуре 350°C . Сухой остаток, представляющий собой смесь металлов и оксидов металлов (Pt , Pd , Au), переносят серебряной пластинкой в углубление угольного электрода и подвергают спектральному анализу. Концентрат сжигают в дуге переменного тока, при силе тока 10 а в течение 1 мин. Фотографирование ведут на кварцевом спектрографе с однолинзовой системой освещения щели при ширине 0,008 мм. На одно место фотопластинки накладывают два спектра от двух параллельных проб. В кассетную часть спектрографа вставляют две фотопластинки СП-2 размером 9×12 мм. В качестве эталонов используют синтетические смеси стандартных растворов, которые проходят те же операции подготовки, что и анализируемые образцы. Анализ выполняют по методу трех эталонов. Построение градуировочных графиков ведут в координатах $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}} - \lg C$. В качестве внутреннего стандарта используют фон (как и для анализа аффинированного серебра и золота) непрерывного спектра. В спектрограмме измеряют почернение линии примеси $S_{\lambda+\phi}$ и фона S_{ϕ} . Находят значение $\Delta S_{\lambda+\phi} - S_{\phi}$ и по формуле

$$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}} = \lg \left(10^{\frac{\Delta S}{\gamma}} - 1 \right)$$

определяют величину логарифма отношения интенсивности линии без фона к интенсивности фона. Этой формулой [22] можно пользоваться, если почернения линии с фоном и фона без линии лежат в области прямолинейного участка характеристической кривой.

Для удобства пользования указанной формулой составляют таблицу для часто встречающихся значений $\frac{\Delta S}{\gamma}$, приводятся вычисленные величины $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ соответствующие измеренным величинам.

В практике аналитической работы, когда количество выполняемых анализов очень велико, не имеет смысла определять фактор контрастности. Его можно условно принять за единицу.

В табл. 92 и 93 даны величины $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, соответствующие измеренным значениям.

Таблицей рекомендуется пользоваться следующим образом. Имеем определенное значение $\frac{\Delta S}{\gamma} = 0,20$, находим строку 0,20 и справа в первом столбце читаем соответствующую величину $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, равную 1,77. Если фактор контрастности не определяется, вместо величины $\frac{\Delta S}{\gamma}$ пользуются величинами ΔS . Пусть найденная величина $\Delta S = 0,52$, тогда в строке 0,52 в первом столбце читаем цифру 0,36; эта величина будет уже не $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, а $\lg \left(10^{\frac{\Delta S}{\gamma}} - 1 \right)$.

Этот прием исключения фона позволяет надежно строить прямолинейные графики по небольшому числу эталонов и работать с малыми почернениями.

§ 185. Некоторые замечания о повышении точности методов спектрального анализа металлов и сплавов

Спектральный анализ, как и другие способы, имеет ту или иную величину ошибки, которая складывается из случайных и систематических ошибок [1, 2, 23]. Для сокращения этих ошибок даются следующие практические советы:

1. При использовании анализируемых проб и эталонов в качестве электродов (стержни, пластинки) и дугового источника возбуждения изменяется переходное сопротивление образцов, что ведет к изменению электрических параметров и сказывается на результатах анализа. Во избежание изменения переходного сопротивления и нежелательного разогрева электродов последние следует зажимать винтовыми зажимами с применением отдельных массивных держателей для каждой пары электродов из соответствующего теплопроводного материала (медь, латунь). Пружинные держатели не могут предотвратить этого.

2. Напряжение источника возбуждения должно быть стабилизировано.

Ошибки спектрального метода, связанные с нестабильностью регистрации спектра, можно уменьшить при выполнении следующих требований:

1. Спектр необходимо фотографировать с применением полуавтомата с использовани-

Таблица 92

Значение величины $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, соответствующее измеренным значениям $\frac{\Delta S}{\gamma}$

$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$
0,05	1,09	0,29	1,98	0,53	0,38	0,77	0,69
0,06	1,17	0,30	1,99	0,54	0,39	0,78	0,70
0,07	1,24	0,31	0,02	0,55	0,41	0,79	0,71
0,08	1,31	0,32	0,04	0,56	0,42	0,80	0,72
0,09	1,36	0,33	0,06	0,57	0,43	0,81	0,74
0,10	1,41	0,34	0,07	0,58	0,45	0,82	0,75
0,11	1,46	0,35	0,09	0,59	0,46	0,83	0,76
0,12	1,50	0,36	0,11	0,60	0,47	0,84	0,77
0,13	1,54	0,37	0,13	0,61	0,49	0,85	0,78
0,14	1,58	0,38	0,15	0,62	0,50	0,86	0,79
0,15	1,62	0,39	0,16	0,63	0,51	0,87	0,81
0,16	1,65	0,40	0,18	0,64	0,53	0,88	0,82
0,17	1,68	0,41	0,20	0,65	0,54	0,89	0,83
0,18	1,71	0,42	0,21	0,66	0,55	0,90	0,84
0,19	1,74	0,43	0,23	0,67	0,57	0,91	0,85
0,20	1,77	0,44	0,24	0,68	0,68	0,92	0,86
0,21	1,79	0,45	0,46	0,69	0,59	0,93	0,88
0,22	1,82	0,46	0,27	0,70	0,60	0,94	0,89
0,23	1,84	0,47	0,29	0,71	0,62	0,95	0,90
0,24	1,87	0,48	0,30	0,72	0,63	0,96	0,91
0,25	1,89	0,49	0,32	0,73	0,64	0,97	0,92
0,26	1,91	0,50	0,33	0,74	0,65	0,98	0,93
0,27	1,94	0,51	0,35	0,75	0,66	0,99	0,94
—	—	0,52	0,36	—	—	—	—

Таблица 93

Значение величины $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$, соответствующее измеренным значениям $\frac{\Delta S}{\gamma}$

$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$	$\frac{\Delta S}{\gamma}$	$\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$
1,00	0,95	1,20	1,17	1,40	1,38	1,60	1,59	1,80	1,79
1,01	0,97	1,21	1,18	1,41	1,39	1,61	1,60	1,81	1,80
1,02	0,98	1,22	1,19	1,42	1,40	1,62	1,61	1,82	1,81
1,03	0,99	1,23	1,20	1,43	1,41	1,63	1,62	1,83	1,82
1,04	1,00	1,24	1,21	1,44	1,42	1,64	1,63	1,84	1,83
1,05	1,01	1,25	1,23	1,45	1,43	1,65	1,64	1,85	1,84
1,06	1,02	1,26	1,24	1,46	1,45	1,66	1,65	1,86	1,85
1,07	1,03	1,27	1,25	1,47	1,46	1,67	1,66	1,87	1,86
1,08	1,04	1,28	1,26	1,48	1,47	1,68	1,67	1,88	1,87
1,09	1,05	1,29	1,27	1,49	1,48	1,69	1,68	1,89	1,88
1,10	1,06	1,30	1,28	1,50	1,49	1,70	1,69	1,90	1,89
1,11	1,08	1,31	1,29	1,51	1,50	1,71	1,70	1,91	1,91
1,12	1,09	1,32	1,30	1,52	1,51	1,72	1,71	1,92	1,92
1,13	1,10	1,33	1,31	1,53	1,52	1,73	1,72	1,93	1,93
1,14	1,11	1,34	1,32	1,54	1,53	1,74	1,73	1,94	1,94
1,15	1,12	1,35	1,33	1,55	1,54	1,75	1,74	1,95	1,95
1,16	1,13	1,36	1,34	1,56	1,55	1,76	1,75	1,96	1,96
1,17	1,14	1,37	1,35	1,57	1,56	1,77	1,76	1,97	1,97
1,18	1,15	1,38	1,36	1,58	1,57	1,78	1,77	1,98	1,98
1,19	1,19	1,39	1,37	1,59	1,58	1,79	1,78	1,99	1,99

ем автоматического контроля, времени обжига и экспозиции, а также передвижки кассеты.

2. Фотопластинки следует проявлять в специальных камерах (термостатах) с автоматическим регулированием температуры воздуха, растворов проявителя и закрепителя, а также времени проявления. Это особенно важно в случае использования методов постоянного графика.

3. Во всех случаях, там, где представляется возможным, целесообразно применять метод трех эталонов; этот метод не только удобен тем, что прост при выполнении, но позволяет надежнее избегать ошибок, вносимых за счет нестандартных условий обработки фотопластинок; для метода необходимо использовать большое число эталонов (6—7 интервалов концентраций).

Для уменьшения ошибок спектрального метода по причине неоднородности состава эталонов и проб можно рекомендовать:

1) эталонные сплавы плавить в индукционных электропечах, позволяющих добиваться хорошего перемешивания расплава;

2) сплав отливать в формы (изложницы), охлаждаемые циркулирующей водой, желательно под вакуумом;

3) при отборе производственных образцов на анализ последние лучше всего отбирать в виде огненножидкой пробы, которая достаточно надежно характеризует собой среднюю пробу сплава. Охлаждать такие пробы во избежание ликвации следует быстро, с разливом пробы в охлаждаемые массивные изложницы. Условия кристаллизации эталонных сплавов и производственных проб должны быть совершенно тождественны.

Ошибки анализа, связанные с установлением химического состава эталонов, можно сократить при соблюдении следующих условий:

1. Эталон следует анализировать химическими методами, точность которых должна быть много выше точности спектрального метода.

2. Анализ должен выполняться высококвалифицированными химиками и в разных лабораториях (двух-трех).

3. Результаты химического метода должны быть подвергнуты тщательной математической обработке с учетом всех требований и правил метрологии.

4. При выполнении анализа эталонов химическими методами лучше всего готовить отдельные концентрированные сплавы в виде бинарных сплавов основа — примесь, состав которых достаточно надежно контролируется химическими методами.

5. Для получения эталонных сплавов с заданной концентрацией определенную группу бинарных сплавов (химически проанализированных) сплавляют с чистой основой. В этом случае сплавление ведут в

атмосфере инертных газов или лучше всего в восстановительной среде, что полностью исключает потери примесей за счет окисления (окисления). Во избежание потерь легколетучих компонентов смесь бинарных сплавов вносят после расплавления основы. Полученные таким способом эталонные сплавы содержат строго расчетные концентрации составляющих компонентов.

6. Для получения однородных эталонов и точного химического состава их в ряде случаев применяют методы порошковой металлургии.

В этом случае необходимо соблюдать также ряд требований:

а) применяемые порошки для получения синтетических эталонов должны быть свободны от окислов;

б) порошки должны быть мелкодисперсными;

в) порошки должны быть тщательно перемешаны в механических смесителях в течение длительного времени (12—24 ч);

г) спекать порошки следует в восстановительной среде;

д) при использовании таких сплавов в качестве эталонов следует проверить отсутствие влияния микроструктуры этих эталонов на результаты анализа.

При фотографических методах анализа ошибки чаще всего связаны с нестабильностью работы электрических источников возбуждения. Для уменьшения этих ошибок необходимо применять источники с электронным управлением при наличии осциллографической развертки разряда дуги. Это позволяет регулярно следить за изменением разряда, вносить соответствующие коррективы и добиваться хорошей воспроизводимости результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1950.

2. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа, Гостехтеоретиздат, 1951.

3. Белькевич Я. П. Руководство по спектральному анализу. Судпромгиз, 1950.

4. Гаррисон Д., Лорри С. и Лифбуров Д. Практическая спектроскопия. ИЛ, 1950.

5. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. Гостехтеоретиздат, 1946.

6. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. Физматиздат, 1961.

7. Храпай В. П. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959, с. 128.

8. Налимов В. В. Применение мате-

матической статистики при анализе вещества. Физматиздат, 1960.

9. Методы анализа платиновых металлов золота и серебра. Metallurgizdat, 1960.

10. Храпай В. П. Материалы I Уральского совещания по спектроскопии. Metallurgizdat, 1958, с. 87.

11. Бабаева А. В., Лапир С. Е. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 22, с. 145.

12. Куранов А. А., Свиридова М. М. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, № 5, с. 624.

13. Куделя Е. С. Заводская лаборатория, 1949, т. 15, № 6, с. 691.

14. Филимонов Л. Н. Заводская лаборатория, 1950, т. 16, № 10, с. 1203.

15. Филимонов Л. Н. Заводская лаборатория, 1955, т. 21, № 8, с. 972.

16. Филимонов Л. Н. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, № 8, с. 973.

17. Храпай В. П., Гусев Г. М. Спект-

ральный анализ в цветной металлургии. Metallurgizdat, 1960, с. 308.

18. Храпай В. П. Материалы III Сибирского межвузовского совещания по спектроскопии. Изд-во Томского университета, 1960.

19. Мандельштам С. Л. и др. ЖАХ, 1956, т. XI, № 1, с. 9.

20. Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949, с. 232.

21. Карабаш А. Г. и др. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд-во Львовского университета, 1958, т. II, с. 556.

22. Инструкция по технике количественного спектрального анализа меди, составленная под руководством Л. Н. Филимонова, М., 1958.

23. Шаевич А. Б. Методы оценки точности спектрального анализа. Metallurgizdat, 1959.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИЗДЕЛИЯХ, ПОЛУФАБРИКАТАХ И ОТХОДАХ¹

ГЛАВА XXVII

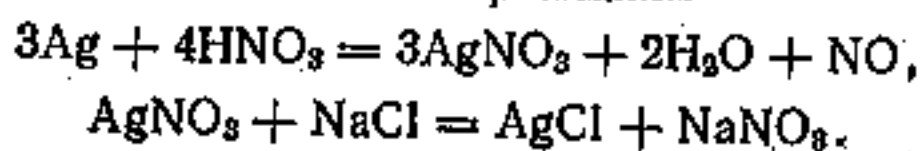
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

§ 186. Определение серебра в сплавах электрометрическим методом [1—4]

Применяемые в практике работы методы анализа серебра титрованием роданистым аммонием или хлористым натрием имеют недостаток, заключающийся в том, что конец титрования определяется по интенсивности окраски индикатора или по прекращению возникновения облака мути. В том и другом случае точность определения зависит от индивидуальных особенностей аналитика.

Указанный недостаток исключается при электрометрическом титровании серебра, так как эквивалентная точка определяется показанием чувствительного прибора — зеркального гальванометра.

Сущность метода определения заключается в растворении навески сплава в азотной кислоте с последующим осаждением серебра из слабых азотнокислых растворов в виде хлористого серебра с электрометрическим определением конца титрования в эквивалентной точке по реакциям



В титруемый раствор погружают два электрода, замкнутые через омическое сопротивление. В общую электрическую цепь с электродами и сопротивлением в 2 Мом включают последовательно дополнительный источник тока (поляризатор) и индикаторный прибор — зеркальный гальванометр.

Для электрометрического метода титрования серебра требуется следующая аппаратура (рис. 194).

Индикаторный электрод — потенциал которого меняется во время титрования, представляет собой серебряную проволоку

999,9 пробы диаметром 1,5 мм. Нижний конец электрода помещен в раствор анализируемого сплава, а верхний соединен с дополнительным источником тока — поляризатором.

Стандартный электрод или электрод сравнения состоит из стеклянной трубки высотой 80 мм и диаметром 7—8 мм с внутренним диаметром отверстия оттянутого нижнего конца 1—1,5 мм. В трубку вставлен серебряный электрод (серебряная проволока 999,9 пробы в виде спирали на нижнем конце) толщиной 1,5 мм и длиной выступающей части 20 мм, закрепляемый неподвижно при помощи резиновой пробки, в которой сбоку вырезан желобок или отверстие для выравнивания давления внутри стеклянной трубки. Нижняя часть стеклянной трубки заполнена агар-агаровым гелем на 10—12%-ном растворе азотнокислого калия, верхний слой в трубке — паста из двуххромовокислого серебра на агар-агаровом геле. Агар-агаровый гель и пасту готовят следующим образом: в навеску 0,5 г мелко нарезанного агар-агара вливают небольшими порциями в несколько приемов 25 мл 10—12%-ного раствора азотнокислого калия (электролита), нагревают на водяной бане и помешивают до тех пор, пока масса не станет однородной.

Частью приготовленного таким образом еще не застывшего агар-агарового геля заполняют $\frac{1}{4}$ объема трубки нижнего конца электрода, а другую часть геля используют для приготовления пасты, для чего в подогретой фарфоровой ступке растирают небольшое количество (0,01 г) соли $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и вливают в нее остаток агар-агарового геля; смесь тщательно растирают пестиком и полученной пастой заполняют $\frac{1}{4}$ объема трубки электрода (верхний слой). После загрузки пасты в трубку осторожно вставляют серебряный электрод, так чтобы паста плотно прилегала к спирали.

Стандартный электрод сохраняют от высыхания в растворе того же электролита, который входит в его состав, т. е. в 10—

¹ Авторы: инж. Л. А. Высоцкий и канд. техн. наук Е. А. Маренков.

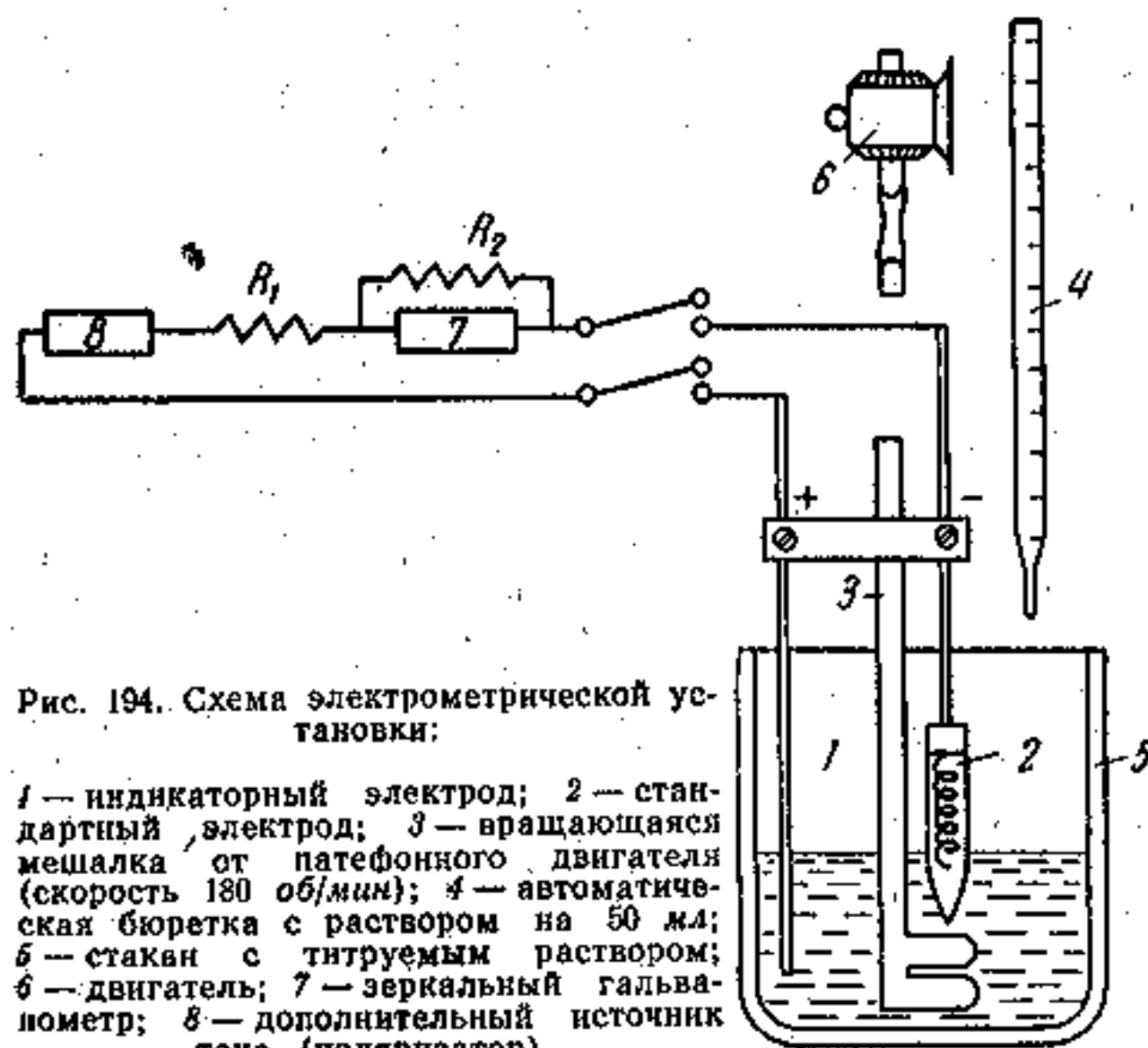


Рис. 194. Схема электрометрической установки:

1 — индикаторный электрод; 2 — стандартный электрод; 3 — вращающаяся мешалка от патефонного двигателя (скорость 180 об/мин); 4 — автоматическая бюретка с раствором на 50 мл; 5 — стакан с титруемым раствором; 6 — двигатель; 7 — зеркальный гальванометр; 8 — дополнительный источник тока (поляризатор)

12%-ном растворе азотнокислого серебра.

Бихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовят растворением в 50 мл дистиллированной воды 3—4 г азотнокислого серебра, из раствора осаждают серебро с помощью раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Чтобы избежать избытка бихромата калия, последний следует приливать не до полного осаждения серебра. Выпавший осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ фильтруют, промывают 5—6 раз холодной дистиллированной водой и подсушивают при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 30—40° С. Приготовленную соль $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ хранят в бюксе с притертой крышкой.

Мешалка. Для лучшего перемешивания раствора в стакан емкостью 30 мл погружают вместе с электродами двухлопастную стеклянную мешалку, приводимую в движение от специального двигателя¹.

При вращении мешалки электроды находятся в движущемся потоке жидкости, омываются ею равномерно и с постоянной скоростью. В этих условиях электродный потенциал становится устойчивым и быстро

¹ Киевский завод медицинской аппаратуры изготавливает специальные магнитные мешалки.

устанавливается после приливания очередной порции реактива.

Для электрометрического титрования серебра используют крановую бюретку емкостью 50 мл.

Для титрования раствора азотнокислого серебра применяют обыкновенный химический стакан (лучше из стекла «пирекс») емкостью 300 мл.

Для некомпенсационного титрования используют зеркальный гальванометр. Хорошие результаты дает зеркальный гальванометр типа ГЭС-47 с сопротивлением 565 ом, чувствительностью 1740 мм/мкв внешним критическим сопротивлением 9600 ом и постоянной гальванометра от 10^8 до 10^{10} а/дел. Шкала гальванометра градуирована на 50 делений. Каждое деление равно одному сантиметру. Нуль делений находится слева на одной

школе и в центре другой шкалы. Рекомендуется пользоваться второй шкалой.

Осветительная лампа отсчетного приспособления питается от осветительной сети через понижающий трансформатор до 6 в. Можно применять потенциометр типа Лэп-5 или Р2/1.

Поляризатор питается от батареи накала 128-КВМЦ-525П для радиоприемника «Экран». Можно также использовать батарею карманного фонаря. Поляризатор смонтирован по схеме приборов, применяемых в радиотехнике в качестве делителей напряжения (рис. 195). Поляризатор снабжен гальванометром и регулируемыми приспособлениями, позволяющими менять величину э. д. с. в цепи.

Двигатель для вращения мешалки удобно использовать асинхронный патефонный с горизонтально расположенным ротором. После удаления с оси двигателя свинцовых регуляторов он может вращать мешалку со скоростью до 180 об/мин.

Внешнее омическое сопротивление включают последовательно с электродами и гальванометром (омическое сопротивление подбирают так, чтобы при замкнутой цепи

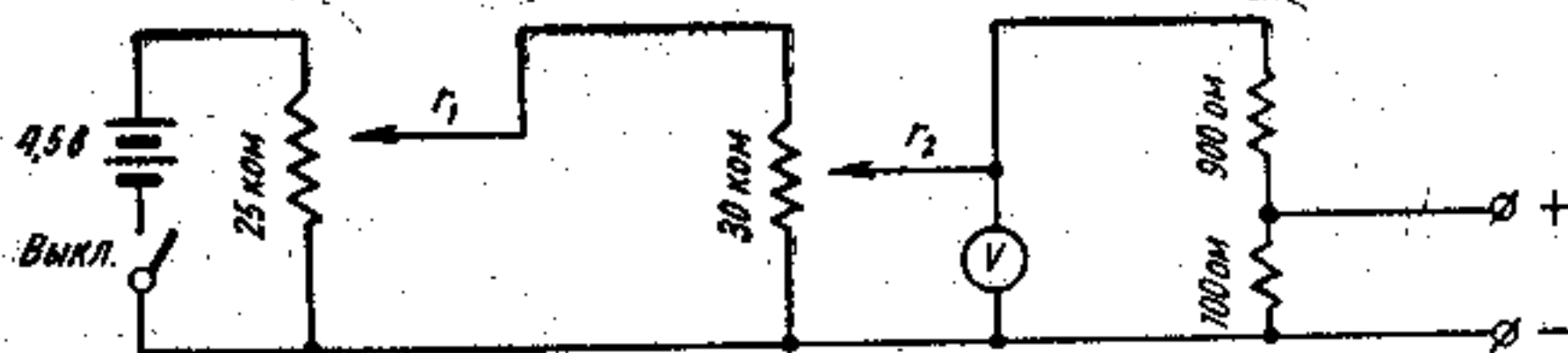


Рис. 195. Схема поляризатора

электрометрической схемы показание гальванометра не выходило бы за пределы шкалы). Для титрования серебра установлено постоянное сопротивление 2 Мом. Параллельно гальванометру включено сопротивление на 0,03 Мом.

Для каждого типа гальванометра сопротивление может быть различным, его подбирают практическим путем.

При подборе постоянных сопротивлений необходимо соблюдать следующие условия:

а) при замкнутой цепи начальное показание стрелки гальванометра (до момента титрования) должно находиться в пределах шкалы с делениями;

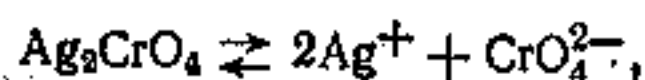
б) гальванометр не должен давать длительных колебаний после приливания каждой очередной порции реактива;

в) в конце титрования должны резко падать потенциал индикаторного электрода и стрелка гальванометра от приливания одной капли децинормального раствора хлористого натрия должна отклоняться на 1—2 см.

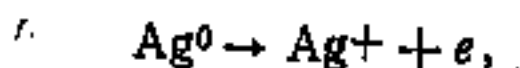
Электрохимический процесс титрования серебра хлористым натрием

Процесс титрования серебра хлористым натрием можно представить следующим образом:

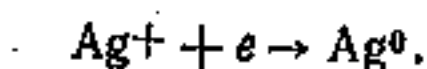
1. На стандартном электроде хромовокислородное серебро распадается на ионы:



таким образом в хромовокислой пасте образуются положительно заряженные ионы серебра, которые взаимодействуют с металлом стандартного электрода. Металл электрода посылает в раствор агар-агара положительные ионы серебра и электроны:



вместе с тем ионы серебра, находящиеся в растворе пасты, присоединяют электроны, теряют заряд и отлагаются на электроде в виде нейтрального атома:



Потенциал стандартного электрода зависит от концентрации ионов серебра, выделенного при ионизации хромата серебра. От ионов серебра, находящихся в титруемом растворе, потенциал стандартного электрода не зависит, так как он изолирован от этого раствора агар-агаром.

Потенциал стандартного электрода для потенциалобразующей системы Ag^0/Ag^+ можно выразить формулой Нернста:

$$e_{\text{ст}} = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+],$$

где

e_0 — нормальный потенциал (для потенциалобразующей системы Ag^0/Ag^+ при концентрации ионов серебра, равной 1 моль/л и активности ионов равной 1);

R — газовая константа (упругость растворения);

T — температура опыта в абсолютном исчислении;

n — валентность ионов;

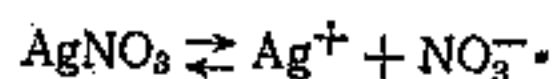
F — число Фарадея;

$\ln [\text{Ag}^+]$ — логарифм концентрации действующих ионов серебра, моль/л.

В указанном уравнении e_0 и $\frac{RT}{nF}$ есть величины постоянные. При замене их числовыми значениями электропотенциал стандартного электрода будет выражен

$$e_{\text{ст}} = 0,80 + 0,058 \ln [\text{Ag}^+].$$

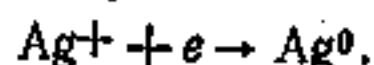
2. На индикаторном электроде протекает такой же электрохимический процесс, при этом раствор азотнокислого серебра ионизируется:



Между ионами серебра, находящимися в растворе, и металлическим электродом происходит взаимодействие. Каждый нейтральный атом серебра электрода отдает электрон и вступает в раствор с одним положительным зарядом в виде иона:



Ион серебра, находящийся в растворе, присоединяет электрон и отлагается на электроде в виде нейтрального атома:



Электропотенциал индикаторного электрода зависит не только от концентрации ионов серебра в растворе, но и от концентрации ионов хлора. Для этого потенциала существуют две потенциалобразующие системы Ag^0/Ag^+ и $\text{Ag}^0/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$.

Для потенциалобразующей системы Ag^0/Ag^+ электропотенциал индикаторного электрода будет выражен формулой Нернста:

$$e_{\text{ин}} = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+],$$

где e_0 — нормальный потенциал этой системы, равный 0,8 в.

Для потенциалобразующей системы $\text{Ag}^0/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$ электропотенциал индикаторного электрода будет выражен формулой

$$e_{\text{ин}} = e_0 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-],$$

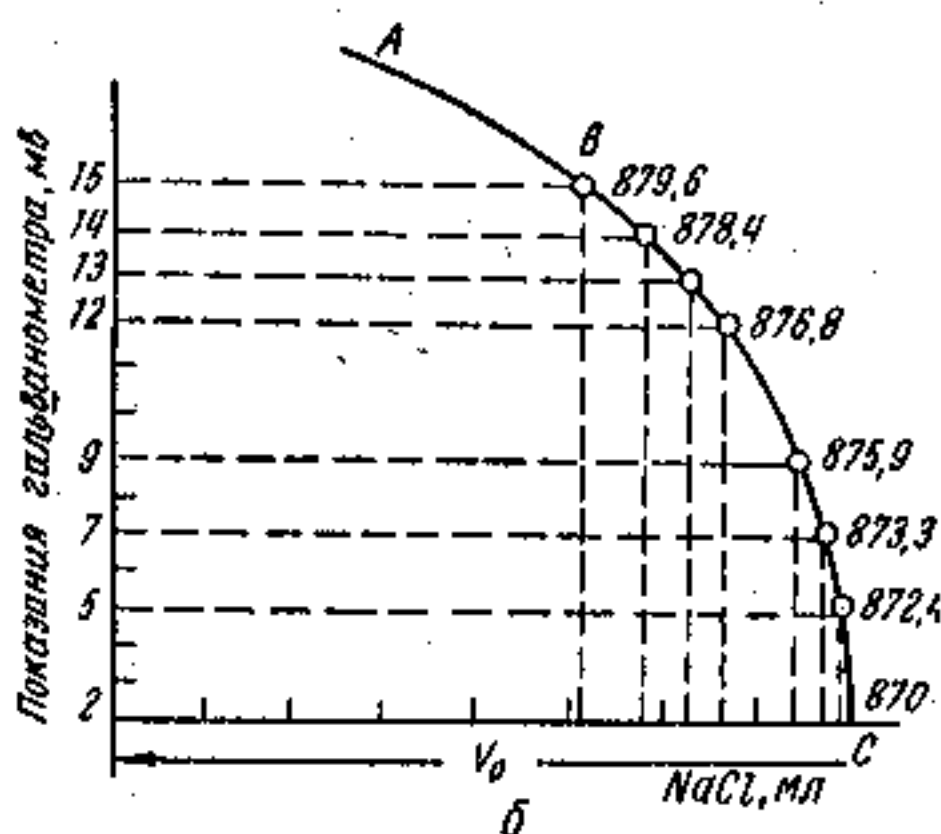
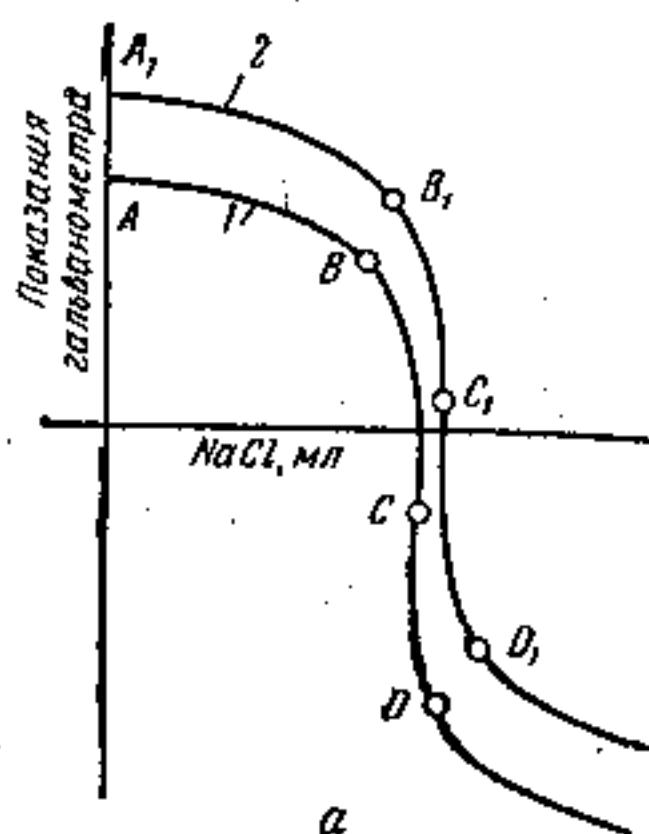


Рис. 196. Кривые титрования

где ε_0 — нормальный потенциал этой системы, равный 0,22 в;
 $\ln[\text{Cl}^-]$ — логарифм ионов хлора в растворе.

Заменяя в формулах величины ε_0 и $\frac{RT}{nF}$ числовыми значениями, получим:
 для Ag^0/Ag^+

$$\varepsilon_{\text{ин}} = 0,80 + 0,058 \ln [\text{Ag}^+]$$

для $\text{Ag}^0/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$

$$\varepsilon_{\text{ин}} = 0,22 - 0,058 \ln [\text{Cl}^-].$$

В последнем уравнении ионы хлора выразим через ионы серебра. Хлористое серебро частично диссоциирует:



Произведение растворимости хлористого серебра,

$$L_p = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-],$$

отсюда

$$[\text{Cl}^-] = \frac{L_p}{[\text{Ag}^+]}$$

Произведение растворимости для AgCl

$$L_p = 1,56 \cdot 10^{-10};$$

подставляя это значение в формулу для электропотенциала, получим:

$$\varepsilon_{\text{ин}} = 0,22 - 0,058 \ln \frac{L_p}{[\text{Ag}^+]}$$

или

$$\varepsilon_{\text{ин}} = 0,22 - 0,058 \ln \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]}$$

При замыкании индикаторного и постоянного электродов через омическое сопротивление они поляризуются за счет перехода электронов с отрицательного на положительный электрод. Если силу поляриза-

ционного тока обозначить через I , а сопротивление, на которое замыкаются электроды, через R_1 (сопротивлением титруемого раствора можно пренебречь вследствие его малой величины), то по закону Ома сила поляризационного тока будет

$$I = \frac{\varepsilon_{\text{ст}} - \varepsilon_{\text{ин}}}{R_1}.$$

Стандартный электрод находится в агаровом геле, непосредственно с раствором не соприкасается, поэтому потенциал этого электрода не зависит от состава титруемого раствора и длительное время остается постоянным, и если учесть, что серебро титруют при постоянном сопротивлении $R_1 = 2 \text{ Мом}$, то можно сказать, что сила поляризационного тока I изменяется по уравнению только за счет изменения потенциала индикаторного электрода.

Поэтому также и кривые титрования серебра хлористым натрием, отображающие ход изменений силы поляризационного тока, можно рассматривать как кривые изменения потенциала индикаторного электрода, поскольку обе эти величины связаны между собой законом Ома.

Кривые титрования. На оси ординат кривой титрования серебра (рис. 196, а) откладывают показание гальванометра в сантиметрах, на оси абсцисс — количество миллилитров хлористого натрия, пошедшего на титрование серебра. На отрезке АВ кривой титрования серебра потенциал индикаторного электрода медленно изменяется в сторону уменьшения. С уменьшением концентрации ионов серебра и увеличением ионов хлора в растворе на участке кривой ВС потенциал резко падает. Затем повторяется та же кривая, но в обратном направлении. Указанный ход кривой объясняется изменением электропотенциала индикаторного электрода в зависимости от концентрации ионов серебра и ионов хлора

в растворе согласно уравнению Нернста.

На отдельных синтетических навесках опытными проверками установлено, что эквивалентная точка титрования серебра находится в центре перегиба этих кривых и обозначена на кривых буквами C и C_1 .

Кривая 1 характерна для титрования навески серебряного сплава без введения в схему электрометрической установки дополнительного источника тока (поляризатора). Стрелка (зайчик) гальванометра в замкнутой цепи до начала титрования (т. е. приливания первой капли хлористого натрия) находилась на делении 15,5. На этой кривой эквивалентная точка титрования серебра находится ниже оси абсцисс, за пределами нулевого показания гальванометра. При этих условиях титрования серебра до нуля по гальванометру дает заниженные результаты, так как конец титрования не совпадает с нулевым показанием гальванометра.

Чтобы устранить указанный недостаток и подобрать условия, позволяющие производить титрование до нуля, в схему электрометрической установки введен дополнительный источник тока (поляризатор). Плавным переключением поляризатора (0—0,5 в) можно изменять начальное показание гальванометра, в результате чего будет меняться и расположение эквивалентной точки на кривой титрования. Характер кривой при этом остается постоянным.

Таким образом, можно практически подобрать начальное показание гальванометра так, чтобы при построении кривой титрования серебра точка перегиба (эквивалентная точка) находилась на оси абсцисс, то есть совпадала с нулевым показанием гальванометра.

Кривая 2 показывает ход анализа серебра с поляризатором, эквивалентная точка C_1 при этом находится на оси абсцисс, начальное показание гальванометра равно 20.

Все анализы проводят с поляризатором по указанному практически подобранному режиму от показания гальванометра 20 до нуля.

При этих условиях результаты анализов получаются более точными.

Ход анализа

Отвешенную на пробирных весах навеску анализируемого сплава в 50 мг растворяют в химическом стакане в 10 мл х. ч. азотной кислоты плотностью 1,1 и слабо кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, доводят дистиллированной водой до объема 60—70 мл и переносят на стол титрования. Шкалу гальванометра предварительно устанавливают на нуль. В стакан с испытуемым раствором опускают электроды. При помощи переключателя соединяют электроды с гальванометром. Плавным переключением поляризатора стрелку гальва-

нометра устанавливают на деление 20 по шкале, включают двигатель мешалки и начинают приливать хлористый натрий из бюретки.

К концу титрования, когда стрелка гальванометра будет близка к нулю, титрование производят осторожно — приливая раствор хлористого натрия по каплям и с некоторыми интервалами для его перемешивания. Титруют до нулевого показания стрелки гальванометра, при этом наступает эквивалентная точка осаждения серебра и потенциал стандартного электрода будет равен потенциалу индикаторного электрода.

По количеству миллилитров хлористого натрия, израсходованному на титрование, и по его титру рассчитывают содержание серебра в анализируемом сплаве проб по формуле

$$Ag = \frac{VT \cdot 1000}{a}$$

где V — количество $NaCl$, израсходованного на титрование, мл;
 T — титр раствора $NaCl$ по серебру, мг/мл;
 a — навеска анализируемого сплава, мг.

Титр хлористого натрия устанавливают по описанному методу на двух или трех параллельных навесках чистого серебра и рассчитывают по формуле

$$T_{NaCl/Ag} = \frac{a}{V}$$

где a — навеска серебра, мг;
 V — количество $NaCl$, израсходованного на титрование навески серебра, мл.

Раствор хлористого натрия готовят 0,1-н*.

Точность определения составляет: при анализе сплавов 900—1000 проб — до $\pm 0,1$ пробы, при анализе сплавов 700—900 проб — до $\pm 0,3$ пробы; при анализе низкопробных сплавов до $\pm 1,0$ пробы.

Электрометрический метод определения серебра удобно применять при анализе низкопробных серебряномедных сплавов; он, кроме того, незаменим, когда анализируемые серебряные изделия или основа посе-

* В процессе титрования вследствие осаждения на поверхности индикаторного серебряного электрода частичек $NaCl$, нарушающих правильность показания гальванометром э. д. с. раствора $AgNO_3$, после каждого определения рабочую поверхность индикаторного электрода необходимо протереть фильтровальной бумагой.

Потенциал электродов зависит не только от концентрации серебра в растворе, но и от pH анализируемого раствора и расстояния между электродами. Поэтому необходимо создавать идентичность условий титрования, как при определении титра $NaCl$, так и при определении серебра в анализируемом сплаве.

После каждого определения электроды из раствора следует вынимать.

ребренных изделий содержат олово или кремний, образующие при растворении в азотной кислоте метаоловянную и кремневую кислоты, затрудняющие определение серебра по методу Гей-Люссака.

Указанным методом можно пользоваться также для определения серебра в концентрированных серебряных электролитах различного состава, а также серебра в серебряных покрытиях изделий и деталей.

При массовых анализах серебряных сплавов один аналитик за смену может обеспечить титрование 30—35 навесок проб. Определению серебра мешает присутствие в растворе железа, не влияя на результаты определения медь и никель.

Костромская инспекция пробирного надзора несколько упростила технику проведения анализа сплавов серебра электрометрическим методом, при которой увеличивается производительность и улучшаются условия эксплуатации стандартных электродов. Так, в стакан с анализируемым раствором азотнокислого серебра добавляют такое количество хлористого натрия, чтобы осадить 217,5 мг серебра, что соответствует 870 пробе. Оставшееся серебро даст отклонение стрелки гальванометра, по показанию которого можно определить, какое количество серебра находится в растворе, а следовательно, и пробу анализируемого сплава. Например, при титре раствора хлористого натрия 0,007719 г/мл в стакан с анализируемым азотнокислым серебром вливают 28,2 мл реактива. После тщательного перемешивания в раствор опускают электроды и замеряют э. д. с. По месту останковки стрелки гальванометра определяют пробу сплава по следующим соотношениям:

Показание гальванометра	15	13	12	9
Проба сплава	879,6	878,4	876,8	875,3
Показание гальванометра	7	5	2	
Проба сплава	873,8	872,4	870,6	

В данном случае эквивалентная точка устанавливается на показаниях гальванометра 2 мв. Если проба сплава будет ниже 870 пробы, то ее можно определить следующим образом. Навеску серебра в 220 мг, что соответствует серебряному сплаву 880 пробы, оттитровывают таким количеством хлористого натрия, которое эквивалентно 217,5 мг серебра, или 870 пробе. Записывают показание гальванометра, после чего добавляют еще 0,05 мл реактива хлористого натрия и опять записывают показание гальванометра. Хлористый натрий добавляют до тех пор, пока все серебро не будет оттитровано. На основании проведенных записей составляют таблицу. Зная, что для данного случая каждые 0,38595 мг серебра осаждаются 0,05 мл реактива, можно рассчитать, на сколько милливольт отклонится стрелка гальванометра в зависимости от

количества остаточного серебра в растворе, и составить таблицу.

На участке *BCD* (кривые рис. 196, а) от незначительного прибавления хлористого натрия резко падает показание гальванометра. При добавлении в анализируемую пробу определенного количества хлористого натрия, а именно соответствующего 870 пробе, остаточное серебро в растворе дает отклонение стрелки гальванометра, пропорциональное его количеству. Участок кривой титрования *BB₁C* можно отградуировать в пробах.

Определяя пробу по показанию гальванометра, можно пользоваться кривой титрования на участке *BC* (рис. 196, б) соответствующем показанию гальванометра от 15 до 2 мв (при условии установления нулевой точки на 2 мв). Участок кривой титрования можно отградуировать в пробах.

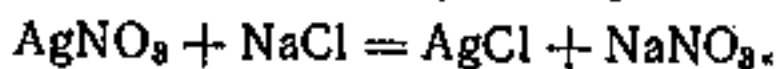
Из графика видно, что большая точность анализа будет на участке ближе к эквивалентной точке, а именно на участке *BD*, поэтому удобнее использовать титрование на этом участке (рис. 196, а). Для этого нулевую точку гальванометра следует устанавливать на 8 мв и сразу заливать раствор хлористого натрия в количестве, эквивалентном 218,75 мг серебра, что соответствует 875 пробе.

Участок кривой *BD* нужно отградуировать по тому же методу, как градуировали *BC*, отклонение стрелки в ту или другую сторону покажет пробу сплава.

§ 187. Определение серебра в серебряномедных сплавах титрованием хлористым натрием [4—8]

Данный метод анализа серебряномедных сплавов применяется как самый точный — контрольный и арбитражный (ГОСТ 7969—56); его точность 0,1 пробы.

Метод основан на осаждении серебра из его азотнокислого раствора раствором хлористого натрия определенного титра. Процесс протекает по следующей реакции:



В склянку с раствором азотнокислого серебра добавляют ограниченный объем раствора хлористого натрия, количество которого недостаточно для осаждения всего серебра. Затем жидкости взбалтывают для коагуляции образовавшегося хлористого серебра, а в осветленный раствор для осаждения оставшегося серебра добавляют последовательно небольшими порциями разбавленный (1:10) раствор хлористого натрия.

Для быстрого выполнения анализа по этому методу необходимо, чтобы содержание серебра в исследуемой пробе было бы заранее приближенно определено. Для этой

цели можно использовать либо пробирный анализ, либо метод титрования с помощью роданистого аммония.

Для выполнения анализа необходимы следующие реактивы:

1) серебро металлическое 999,9 пробы;
2) азотная кислота, не содержащая ионов хлора, плотностью 1,2 (приготавливается разбавлением 1:1 азотной кислоты плотностью 1,4);

3) два раствора хлористого натрия, условно называемые нормальным и десятич-

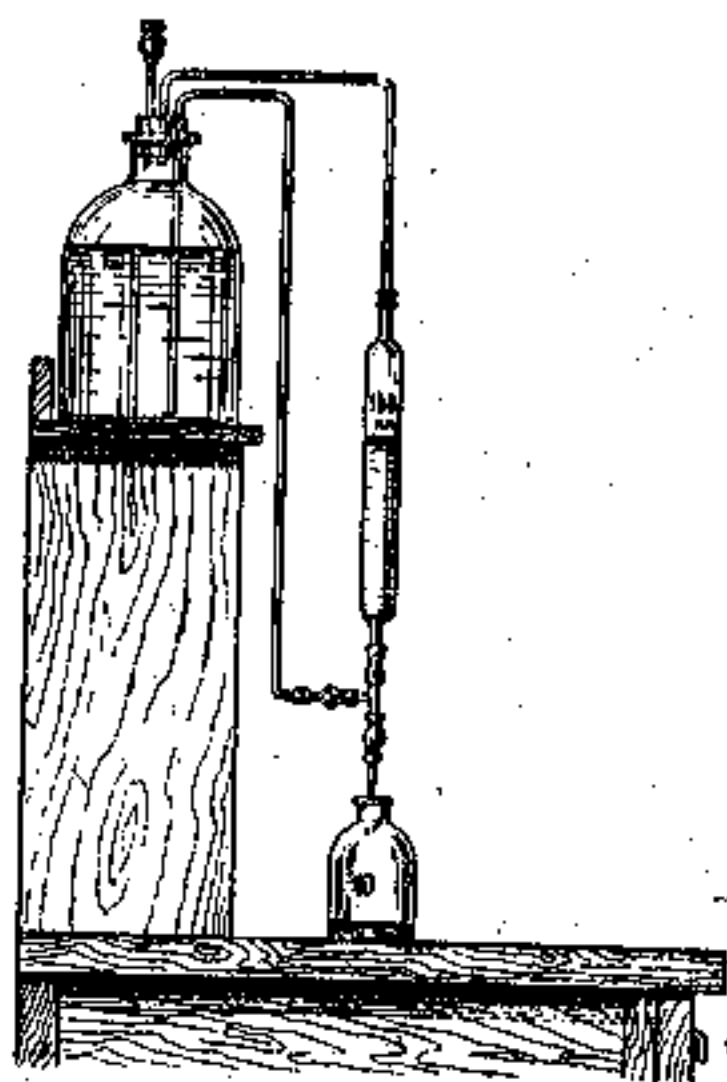


Рис. 197. Установка для титрования

ным (условность этих названий в данном случае определяется тем, что концентрации этих растворов не находятся в каком-либо соотношении с грамм-эквивалентной массой, а устанавливаются эмпирически — в зависимости от количества серебра, подлежащего осаждению).

Нормальный раствор хлористого натрия готовят растворением 5,41 г х. ч. соли¹ в воде с доведением объема до 1000 мл. При этом 100 мл получаемого раствора по расчету должны отвечать 998,5 мг серебра.

При значительном количестве выполняемых определений готовят сразу несколько

¹ Чистый хлорид натрия готовят осаждением его из насыщенного профильтрованного раствора продажной «чистой» соли, добавляя в раствор концентрированную соляную кислоту (примерно $\frac{1}{5}$ объема раствора). Осажденную соль отсасывают под вакуумом, промывают водой, высушивают, истирают в порошок и нагревают в электрической печи при 400–500° С до постоянной массы. Соль можно сушить и на пламени горелки, но тогда тигель с солью надо вставить в отверстие, сделанное в куске асбестового картона, который поместить над горелкой в наклонном положении для предохранения соли от загрязнения продуктами горения.

литров или несколько десятков литров раствора и сохраняют его в стеклянных бутылках с пробками. Нормальный раствор, предназначенный для текущего расхода, хранят в специальной бутылке на 3–5 л, сопряженной с общей схемой установки для титрования проб (рис. 197).

Для приготовления десятичного раствора хлористого натрия 100 мл нормального раствора разбавляют до 1 л. Хранят его в колбе с притертой пробкой.

Определение титра нормального раствора хлористого натрия отвешивают точно 1000 мг металлического серебра 999,9 пробы и помещают навеску в склянку с хорошо притертой пробкой. Навеску заливают 15 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты, не содержащей ионов хлора, и ставят склянку (без пробки) на теплую баню для ускорения растворения серебра. Склянки должны быть изготовлены из белого чистого стекла, выдерживающего нагрев, и иметь емкость 200–225 мл. Пробки к ним должны быть хорошо притерты и, так же как и склянки, занумерованы. По окончании растворения из склянки с помощью изогнутой под прямым углом стеклянной трубки выдувают окислы азота, после чего ее помещают в жестяной кожух, чтобы защитить от света и не допустить в дальнейшем разложения хлористого серебра. Затем в склянку с испытуемым раствором¹ приливают 100 мл нормального раствора хлористого натрия из пипетки емкостью 100 мл, соединенной с бутылкой, в которой хранится раствор. При этом склянку для лучшего перемешивания растворов 3–4 раза встряхивают.

После этого склянку ставят во встряхиватель для полного перемешивания растворов и обеспечения коагуляции осадка хлористого серебра. В целях защиты раствора от света встряхиватель должен быть смонтирован в закрытом ящике. Встряхивание прекращают спустя 4–5 мин, так как слишком длительное встряхивание может ухудшить осаждение хлористого серебра ввиду перехода его в мелкодисперсное состояние.

При отсутствии встряхивателя указанную операцию можно сделать вручную, но в этом случае склянка должна быть обернута черной бумагой.

Осадку дают отстояться до полного осветления раствора (в течение 2–3 мин) и к осветленной жидкости добавляют из бюретки (емкостью 10 мл) или из пипетки (емкостью 3–5 мл) 1 мл десятичного раствора хлористого натрия таким образом, чтобы раствор стекал по стенкам склянки и располагался на поверхности жидкости,

¹ При необходимости придания этому раствору (AgNO₃) синей окраски, аналогичной раствору анализируемого сплава, к навеске серебра добавляют медь в количестве, соответствующем содержанию меди в сплаве.

не смешиваясь с ней. У поверхности раздела жидкостей при этом возникает белое облачко мути, которое при осторожном взбалтывании (раскачиванием верхней части склянки) распространяется по всему объему жидкости. Образующийся осадок удобнее всего наблюдать на черном фоне при желтом светофильтре (желтое стекло в окне). По характеру белого облачка, образующегося у поверхности раздела жидкостей, можно приблизительно судить о количестве раствора хлористого натрия, вступившего в реакцию с серебром.

После энергичного взбалтывания пробы и просветления раствора к ней добавляют еще 1 мл раствора хлористого натрия и при получении более слабой мути в растворе склянку снова помещают во встряхиватель для коагуляции осадка.

В дальнейшем десятичный раствор добавляют по 0,5 мл, помещая склянку периодически во встряхиватель до тех пор, пока при очередном добавлении уже не будет возникать никакой мути в течение 1,5—2 мин. Последние порции избыточного раствора (1 или 0,5 мл) в расчет не принимают, а предпоследняя учитывается лишь наполовину.

Для уточнения полученных результатов определение должно быть повторено по крайней мере дважды.

Титр нормального раствора хлористого натрия по серебру рассчитывают по формуле

$$T_{\text{NaCl/Ag}} = \frac{a}{V},$$

где a — навеска серебра 999,9 пробы, мг;
 V — количество хлористого натрия, израсходованного на титрование навески серебра, мл.

При установке титра нормального раствора хлористого натрия следует отмечать температуру воздуха, так как она заметно влияет на концентрацию раствора (вследствие изменения объема раствора). Изменение температуры на 5 град дает разницу в 0,1 мл на 100 мл.

Если в продолжение рабочего дня температура в помещении заметно меняется и нужно сделать много определений, то рекомендуется проверять титр раствора перед каждой серией определений.

Ход анализа

Получение точных результатов при титровании серебра в значительной степени зависит от количества серебра, содержащегося во взятой для анализа навеске: оно должно быть близко к тому количеству, которое брали для установки титра нормального раствора хлористого натрия (1000 мг).

С этой целью испытуемую пробу подвергают предварительному анализу химиче-

ским или пробирным методом и на основании полученного результата определяют требуемую величину навески.

Определение серебра. Навеску испытуемого серебра растворяют в азотной кислоте и обрабатывают нормальным раствором хлористого натрия в том же порядке и последовательности, как при определении титра нормального раствора хлористого натрия. 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 весовым или электрометрическим методом.

Расчет пробы

Содержание серебра в анализируемом сплаве рассчитывают по формуле

$$Ag = \frac{VT \cdot 1000}{a},$$

где V — количество хлористого натрия, израсходованного на титрование, мл;
 T — титр хлористого натрия по серебру, г/см³;
 a — навеска анализируемого сплава, мг.

§ 188. Определение серебра в серебряномедных сплавах титрованием роданистым аммонием [4, 5, 9]

Сущность метода заключается в растворении навески анализируемого сплава в азотной кислоте с последующим определением содержания серебра в растворе титрованием роданистым аммонием в присутствии соли трехвалентного железа [железоаммиачных квасцов $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] в качестве индикатора.

Метод основан на очень малой растворимости образующегося при титровании роданида серебра (произведение растворимости равно $7,1 \cdot 10^{-13}$) и вместе с тем хорошей растворимости роданида железа, представляющего собой соединение ярко-красного цвета.

В процессе титрования только после полного осаждения серебра в виде белого роданида серебра образуется соединение роданистого железа, окрашивающее раствор, что и служит признаком конца титрования вследствие полного связывания катиона серебра анионом CNS^- .

При титровании серебра раствором роданида в кислой среде в присутствии ионов трехвалентного железа в качестве индикатора

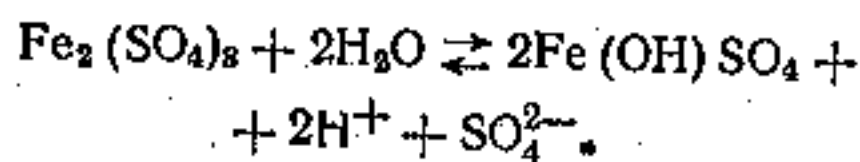
первое изменение окраски происходит несколько ранее наступления точки эквивалентности. Это объясняется тем, что образующийся осадок роданида серебра адсорбирует ионы Ag^+ и задерживает их взаимодействие с ионами CNS^- . Поэтому после появления первой оранжевой окраски надо продолжать титрование, сильно взбалтывая раствор, пока окраска не перестанет исчезать при взбалтывании. При этом все адсорбированное серебро перейдет в роданид серебра, и результаты определения будут гораздо точнее. Титрование проводят в разбавленном азотнокислом растворе при содержании свободной HNO_3 от 1 до 10% (по объему) и температуре не выше 25°C . Крепкая азотная кислота замедляет образование роданида железа, а более высокая температура вызывает уничтожение окраски.

Титруемый раствор должен быть свободен от азотистой кислоты, которая с роданидом образует соединение красного цвета — роданид нитрозила ($\text{NO} \cdot \text{CNS}$). Определению мешают концентрированные растворы окрашенных солей; вредны окислители, разлагающие родан-ион, и соединения двухвалентной ртути и палладия, связывающие роданид железа в бесцветные соли. В присутствии азотной кислоты не мешают титрованию: мышьяк, сурьма, марганец, железо, свинец, висмут, цинк, органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная, малоновая и др.), а также йодноватая, фосфорная и плавиковая, но в этом случае титровать следует на холоду, так как горячая азотная кислота, даже слабая, разлагает родан-ион и одновременно образует красное окрашивание с роданидом. Медь определению не мешает, если ее в сплаве не более 60%*.

Необходимые реактивы и их приготовление

Азотную кислоту плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ (не содержащую ионов хлора) получают разбавлением 1:1 азотной кислоты плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$.

Раствор железоммиачных квасцов готовится 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 в раствор прибавляют до исчезновения бурой окраски

* При большом содержании меди в сплаве анализа следует проводить электрометрическим или весовым методом.

немного чистой (бесцветной) азотной кислоты.

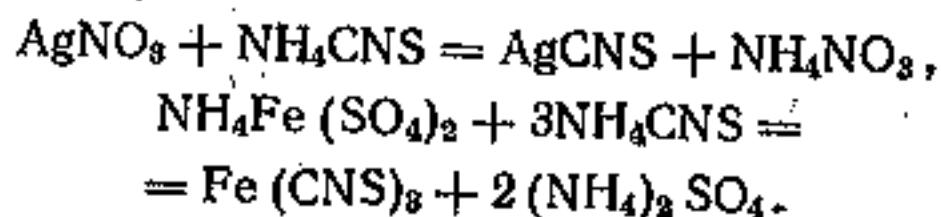
Раствор роданида готовят растворением в литре дистиллированной воды 4,5 г роданида аммония или 5,5 г роданида калия и устанавливают титр по металлическому серебру.

Ход анализа

Навеску сплава серебра 0,25 г в виде мелкой стружки растворяют при слабом нагревании в конической колбе на 250 мл в 4 мл азотной кислоты (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$), 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 железоммиачных квасцов и титруют раствором роданида аммония. Титрование производят не слишком быстро — чередующимися каплями и при энергичном взбалтывании раствора 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 протекают следующие реакции:



Расчет содержания серебра в сплаве проб производят по формуле

$$\text{Ag} = \frac{VT \cdot 1000}{a},$$

где V — количество роданида аммония, израсходованного на титрование, мл;
 T — титр роданида аммония по серебру, г/мл;
 a — навеска анализируемого сплава, г.

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 котором они предполагаются в анализируемом сплаве.

Титр раствора роданистого аммония по серебру вычисляют по формуле

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}/\text{Ag}} = \frac{a}{V},$$

где a — навеска серебра 999,9 пробы;
 V — количество роданида аммония, израсходованного на титрование, мл.

Для повышения точности анализа раствора серебра как при установлении титра, так и при анализе сплавов рекомендуется титровать в идентичных условиях из одной и той же бюретки, при одинаковом освещении раствора серебра и одинаковой температуре роданида аммония (калия).

В тех случаях, когда необходимо определить среднюю пробу целого изделия или его части — звена вместе с припоем, а отобрать от него среднюю пробу не представляется возможным, изделие предварительно сплавляют или же растворяют в азотной кислоте.

При растворении изделия для анализа отбирают пипеткой только часть серебросодержащего раствора. При этом растворенную навеску разбавляют дистиллированной водой в колбе такой емкости, чтобы отобранный пипеткой раствор содержал по возможности такое же количество серебра, какое было взято для определения титра роданида.

Содержание серебра в анализируемом сплаве в этом случае рассчитывают по формуле:

$$Ag = \frac{VTN \cdot 1000}{na},$$

где V — количество NH_4CNS , израсходованного на титрование, мл;

T — титр NH_4CNS по серебру;

a — навеска анализируемого сплава, г;

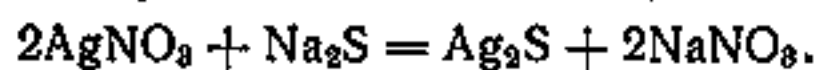
N — объем мерной колбы, см³;

n — объем пипетки, см³.

При соблюдении указанных требований точность анализа данным методом составляет ± 1 проба.

В низкопробных сплавах (ниже 600 пробы) серебро можно определить следующим образом:

1. Навеску сплава 300—900 мг (в зависимости от содержания серебра) растворяют в азотной кислоте (1:1) и серебро осаждают 10—15 мл 10%-ного раствора сернистого натрия:

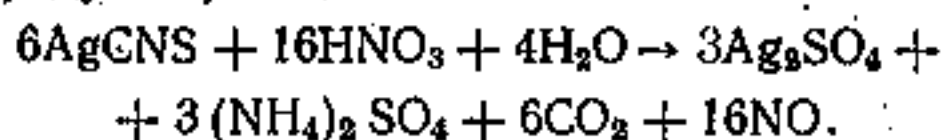


Раствор кипятят в течение 10 мин, осадок сернистого серебра отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой и вместе с фильтром помещают в коническую колбу. Туда же наливают 15—20 мл азотной кислоты (1:1), содержимое кипятят до растворения осадка и удаления окислов азота.

Раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 75—100 мл, приливают 2—3 мл 40%-ного раствора железоммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония.

2. Серебро можно осадить из раствора избытком роданистого аммония или калия. Осадок роданистого серебра после промывки растворяют в концентрированной азот-

ной кислоте (плотностью 1,39—1,40 г/см³) при слабом нагревании в течение 40—45 мин. При этом образуются следующие продукты реакции:



К раствору прибавляют по каплям $Ba(NO_3)_2$ до полного осаждения аниона серной кислоты и оттитровывают серебро роданистым аммонием, не отфильтровывая $BaSO_4$.

§ 189. Определение серебра в серебряномедных сплавах весовым методом [4, 5, 10]

Весовой метод предусматривает определение серебра в сплавах серебро — медь — никель, а также в серебряных припоях, содержащих серебро, медь, цинк и кадмий.

Преимущество этого метода перед другими заключается в его простоте и в том, что он позволяет определять серебро в низкопробных сплавах с содержанием его ниже 40%; к недостаткам следует отнести его продолжительность и необходимость особо тщательного проведения всех операций во избежание возможных механических потерь серебра.

Сущность метода состоит в растворении навески анализируемого сплава в азотной кислоте, осаждении серебра соляной кислотой в виде хлорида и последующего определения его весовым способом. Масса металлического серебра определяется расчетным путем.

Для анализа берут две-три параллельные навески.

Ход анализа

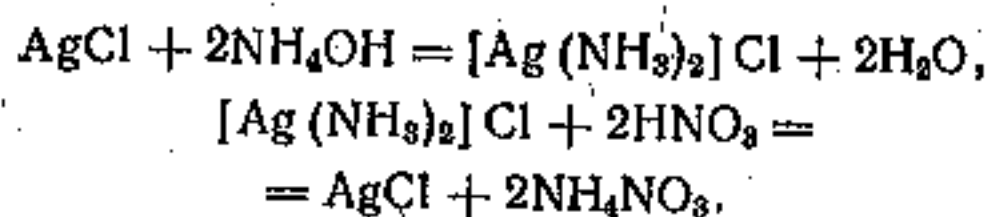
Навеску анализируемого сплава 250 мг помещают в стакан емкостью 100—150 мл и заливают 8—10 мл разбавленной (1:2) азотной кислотой, не содержащей ионов хлора. Растворение ведут при небольшом нагревании на песчаной бане под часовым стеклом.

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, подкисленной азотной кислотой (1:100). Раствор доводят до объема 200 мл, нагревают до 70°С и осаждают серебро в виде хлорида, добавляя к нему по 5—10 мл разбавленной в соотношении 1:4 соляной кислоты. Раствор при этом непрерывно помешивают стеклянной палочкой для более полного осаждения серебра.

Ртуть и свинец также образуют трудно-растворимые 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. Осевшее хлористое серебро для лучшей коагуляции ставят на 2—3 ч в темное место.

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 нее осадка хлористого серебра. Осадок в стакане промывают водой, подкисленной азотной кислотой (1:100), и 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) азотной кислотой, прибавляя ее осторожно небольшими порциями. При этом протекают следующие реакции:



Осадок хлористого серебра фильтруют через тарированный стеклянный нутч-фильтр под вакуумом. Сначала через фильтр пропускают осветленный раствор, а затем промывают в стакане осадок хлористого серебра холодной водой, подкисленной азотной кислотой (1:100); наконец переводят осадок хлористого серебра на фильтр (струей воды из промывалки) и заканчивают промывание осадка чистой дистиллированной водой.

Осадок хлористого серебра вместе со стеклянным фильтром просушивают в сушильном шкафу при 105—110° С до постоянной массы.

Массу серебра рассчитывают из полученной массы хлористого серебра по формуле

$$x = a \cdot 0,7526,$$

где x — масса хлористого серебра, г;
0,7526 — переводный коэффициент.

Из двух-трех параллельных результатов рассчитывают среднюю массу серебра, а затем выражают в процентах к навеске анализируемого сплава или в пробах.

Точность анализа составляет $\pm 0,1$ пробы; чаще, однако, результаты анализа вследст-

вие механических потерь хлористого серебра при работе получают заниженными.

В богатых медью сплавах (низкопробных) серебро целесообразнее определять электрометрическим способом.

§ 190. Определение серебра в серебряных покрытиях металлических и других изделий [4, 11]

В современной технике серебром покрываются многие изделия и детали из стекла, керамики и различных металлов. К числу их относятся:

1. Цветные металлы: а) медь, латунь и бронзу покрывают серебром непосредственно, без нанесения на поверхность их дополнительного электропроводного подслоя из других металлов; б) алюминий, цинк, олово, свинец и их сплавы покрывают серебром непосредственно, однако предпочитают предварительно наносить на их поверхность подслои меди или латуни.

2. Черные металлы (железо, сталь), а также вольфрам, молибден, ванадий, никель и их сплавы, перед серебрением предварительно покрывают медью или латунью, иногда серебруют непосредственно с предварительной гальванической обработкой поверхности деталей специальными растворами.

3. Комбинированные сплавы черных и цветных металлов с металлоидами, например платинит (50—60% Fe, 40—50% Ni и до 15% C) и др., перед серебрением покрывают электропроводным слоем из других металлов. Толщина покрытия серебром составляет, мкм:

Нагрудных знаков и ювелирных изделий	5—10
Столовых приборов	15—20
Деталей, находящихся в условиях сильной коррозии	До 40

4. Металлокерамика. В состав контактов в основном входят: серебро и один из следующих компонентов — вольфрам, молибден, никель, железо, карбид вольфрама, окись кадмия, графит и др. Металлокерамические изделия готовятся спеканием порошкообразных серебра с указанными компонентами.

5. Керамика из фарфора, технической глины или каолина с добавкой в два последних материала циркония, ванадия, вольфрама, титана и других компонентов. Детали из керамики серебруют наложением сусального серебра на клеевой грунт и термическим пропитыванием деталей пастой, содержащей углекислое серебро (Ag_2CO_3) или окись серебра (Ag_2O).

6. Пемза. Исходным продуктом для серебрения служит $AgNO_3$ или паста, содержащая Ag_2CO_3 или Ag_2O . Содержание серебра в пемзе может достигать нескольких процентов.

7. Слюда. Серебрение производят термическим наложением пасты, содержащей Ag_2CO_3 или Ag_2O , а также распылением серебра под вакуумом. Толщина покрытия серебром 3—20 мкм.

8. Кварцевый песок, пыль и пудра. Серебрение производят восстановлением металлического серебра из аммиачнощелочного раствора азотнокислого серебра различными органическими восстановителями. Кварцевые песок, пыль и пудра могут содержать от десятых долей до 10% серебра.

9. Дерево и гипс. Серебрят наложением сусального серебра на клеевой грунт (вишневый клей с гипсом и др.). Толщина покрытия серебром 2—3 мкм.

10. Мишуру и парчу изготавливают из серебряной волокни и пряжи. Содержат 2—5% серебра.

11. Ткань и вата. Исходным продуктом серебрения служит азотнокислое серебро. Содержание серебра в ткани и марле до 0,3 мг на 1 м² поверхности, в вате — до нескольких процентов.

12. Серебряную воду изготавливают электролитическим путем, а также посредством посеребренного кварцевого песка. Содержит серебра от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Отбор пробы

Количественное определение серебра, расходуемого на производство покрытия, устанавливают на единицу изделия, т. е. на 1 штуку крупных изделий, на 100 или 1000 шт. мелких изделий или на 1 кг весового товара.

Пробы следует отбирать при соблюдении ряда требований:

1) пробы составляют из изделий по каждой партии (загрузке) гальванической ванны отдельно;

2) от каждого вида изделий отбирают самостоятельную пробу;

3) в пробу должны входить только изделия в законченном виде;

4) от крупных штучных изделий берут не менее двух одноименных изделий;

5) от мелких изделий (контакты, броши, медальоны, серьги, значки, эмблемы и т. п.) берут в пробу 10—20 штук от каждой партии изделий (при количестве изделий в партии до 1000 штук) и 1% от партии (при количестве изделий свыше 1000 штук);

6) от весового товара (волокна и канитель, мишура, вата и т. п.) берут в пробу 12—15 г в зависимости от вида изделий; проба изделий должна быть тщательно просушена;

7) от отобранных в пробу изделий для анализа берут такое их количество, чтобы в навеске содержалось не менее 40—100 мг серебра.

При анализе крупных посеребренных изделий (подстаканники, вазы, сахарницы, портсигары и т. п.), когда одно изделие со-

держит свыше 125 мкг, на анализе берут одно изделие.

Если анализируемое изделие содержит свыше 125 мг серебра и необходимо провести анализ методом титрования, серебрянодержательный раствор, полученный после снятия покрытия, переносят в мерную колбу определенного объема, и из него с помощью пипетки отбирают аликвотную часть раствора.

Количество серебра, расходуемого на производство серебряной воды, определяют на единицу объема (мг/л). В связи с малой концентрацией серебра в воде берут пробу иногда очень большого объема (до нескольких литров) с тем, чтобы в нем содержалось серебра не менее 20 мг.

Методы определения серебра

Серебро на посеребренных изделиях в зависимости от анализируемого материала определяют пробирным или химическим методом.

Полученный после шерберования свинцовый сплав отбивают в кубик и купелируют при температуре 800—830°С. Серебряный королек взвешивают на пробирных весах и рассчитывают содержание серебра в анализируемой пробе.

При купелировании сплава следует учитывать значительные потери серебра. Для определения размера потерь серебра сплав следует купелировать с контрольным чеком, составленным из серебра (50—100 мг) и пробирного свинца в количестве, равном массе сплава.

При расчете содержания серебра в анализируемой пробе результаты корректируются массой потерь серебра, находящегося в чеке. Чистота применяемого свинца при купелировании проверяется с помощью «нулевой» пробы.

Химический метод. Для определения серебра в посеребренных изделиях или деталях химическим методом посеребренный слой необходимо перевести в раствор, т. е. изделия подвергнуть растворению — полностью или только с поверхностного слоя.

При полном или частичном растворении посеребренных медных, латунных, бронзовых и никелевых изделий в азотной кислоте растворы получаются настолько густо окрашенными в зеленовато-синие цвета, что возникают трудности при определении серебра методом титрования. Кроме того, при растворении в азотной кислоте изделий из черных металлов, а также молибдена и ванадия в осадок выпадают окись железа и гидратированные аморфные соединения (белая прозрачная масса — кремневая кислота, белый ангидрид молибденовой кислоты MoO_3 , желтый ангидрид ванадиевой кислоты V_2O_5), которые плохо растворимы, трудно фильтруются, адсорбируют ионы серебра, а также выпадают в виде осадков, искажаю-

щих результаты определения серебра в растворе как объемным, так и весовым способами.

Смесь концентрированных кислот в соотношении 19 объемных частей H_2SO_4 (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и 1 объемной части HNO_3 (плотность $1,42 \text{ г/см}^3$) или $NaNO_3$, KNO_3 растворяет при $80^\circ C$ только верхний слой изделия (серебряное покрытие) и почти не действует на металлы и сплавы, из которых состоит само изделие.

Растворы серебра получают при этом настолько слабо окрашенными, что цвет их не влияет на определение серебра объемным и весовым методами. Серебро может быть количественно выделено без засады других компонентов.

При таком методе снятия серебряного слоя с изделий значительно сокращается время их растворения в кислотах и меньше расходуется кислот.

Мелкие изделия и детали (до 1 г) лучше всего растворять полностью в азотной кислоте.

Посеребренные изделия и детали растворяют в кислотах следующим образом. Изделия помещают (в сухом виде) в фарфоровую чашку или стакан, заливают небольшим количеством смеси концентрированных кислот (19 объемных частей H_2SO_4 и 1 объемная часть HNO_3) и слабо нагревают на песчаной бане до $80^\circ C$ во избежание растворения основной части металла или сплава изделия. Детали помешивают стеклянной палочкой.

После того как растворится посеребренный слой и обнажится основа изделия, раствор сливают в отдельную колбу или стакан; изделия вторично обрабатывают смесью кислот и после слива раствора в указанную посуду дважды промывают дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к основному раствору, содержащему серебро. Следует иметь в виду, что при высокой концентрации ионов Ag^+ и SO_4^{2-} в растворе из него выпадает избыток сернистого серебра¹. В таком случае его необходимо перевести в растворимое соединение (азотно-кислое серебро).

Полученный раствор кипятят при слабом нагревании (до удаления окислов азота), затем разбавляют дистиллированной водой до объема 50—70 мл и в нем определяют серебро одним из следующих методов: электрометрическим, титрованием хлористым натрием или роданистым аммонием и весовым — осаждением 5%-ной соляной кислотой.

При определении серебра весовым методом раствор после удаления окислов азота и разбавления водой до необходимого объема следует профильтровать, осадок несколько раз промыть дистиллированной водой и

промывные воды слить с основным раствором, содержащим серебро.

При определении серебряного слоя на мелких изделиях и деталях (менее 1 г) последние, если это возможно, полностью растворяют при нагревании в минимальном объеме азотной кислоты (1:1), раствор кипятят в целях удаления окислов азота и разбавляют дистиллированной водой до объема 50—70 мл. Если раствор будет незначительно окрашен солями меди и никеля, серебро определяют титрованием роданистым аммонием; при густоокрашенных растворах применяют только электрометрический или весовой (осаждением 5%-ной соляной кислотой) метод.

При определении серебра электрометрическим методом следует учесть, что если титруемый раствор содержит значительное количество взвесей (кварцевого песка, пыли, пудры и других осадков), а также различных нерастворимых солей, последние, оседая на внутренние стенки капилляра стандартного электрода, забивают его. Это приводит к нежелательному изменению величины электропотенциала и искажению результатов анализа.

При растворении в азотной кислоте сплава, содержащего свыше 0,5% олова, выделяющийся аморфный осадок метаоловянной кислоты адсорбирует ионы серебра и тем самым препятствует правильному определению серебра в растворе. Этот аморфный осадок можно отделить следующим образом: фильтровальную бумагу растирают в ступке с горячей водой и фильтруют под вакуумом. При этом целлюлозная масса адсорбирует аморфный осадок, а ионы серебра удаляют длительным промыванием адсорбента дистиллированной водой.

Для определения серебра на посеребренных изделиях методом титрования титры растворов хлористого натрия и роданистого аммония приготавливают, исходя из навески серебра 125 мг.

Для указанной цели можно также использовать рабочие растворы $NaCl$ или NH_4CNS (применяемые для определения серебра в сплавах), разбавленные в два раза дистиллированной водой.

Для уменьшения погрешности при определении точки эквивалентности в процессе титрования титр растворов хлористого натрия и роданистого аммония приготавливают такой концентрации, чтобы при 50-мл бюретке 125 мг серебра соответствовали не менее 48—49 мл этих растворов.

Определение серебра в растворах

При малом содержании серебра. Объем пробы анализируемой воды берут из расчета содержания в ней приблизительно 20 мг серебра. Серебро осаждают сернистым натрием и анализируют электрометрическим методом, с использованием

¹ Растворимость Ag_2SO_4 в воде: 0,75% при $18^\circ C$, 0,82% при 25° и 1,5% при $100^\circ C$.

Методы определения серебра в серебряных покрытиях

Анализируемый материал	Пробирный метод	Химический метод
1. Цветные металлы: медь, латунь и бронза	Шерберная проба, когда анализируемый материал представляет собой тонкую проволоку сечением менее 0,5 мм или пластину и стружку толщиной менее 0,3 мм. При навеске 3 г берут шихту: 50 г пробирного свинца, 1,5 г буры, 1 г кварца, $t=900^{\circ}\text{C}$	а. Мелкие детали (до 1 г) растворяют в HNO_3 (1:1) с последующим определением серебра в растворе электрометрическим или весовым методом. Перед осаждением серебра необходимо отфильтровать металолеванную кислоту, если она выпала в осадок
алюминий	Не шерберуется и не купелируется	б. Крупные детали (более 1 г) обрабатываются растворением поверхностного посеребренного слоя смесью 19 ч. H_2SO_4 и 1 ч. HNO_3 с последующим определением серебра электрометрическим методом, титрованием NaCl , или весовым
олово	Трудно шерберуется и не купелируется	Обрабатывают растворением поверхностного посеребренного слоя смесью 19 ч. H_2SO_4 и 1 ч. HNO_3 с последующим определением серебра в растворе по методам, указанным в п. 1 «б»
цинк	Трудно шерберуется и не купелируется	Полное растворение деталей в HNO_3 (1:1) с последующим определением Ag в растворе по методам, указанным в п. 1 «б»
свинец	Купелирование деталей $t=800-830^{\circ}\text{C}$ без добавления свинца с контрольным чеком, составленным из 50—100 мг серебра и пробирного свинца, взятого в количестве, равном массе анализируемой пробы	
2. Черные металлы, а также W, Mo, V, Ni, Co и их сплавы	Шерберная проба, когда анализируемые детали весят не более 1 г каждая При навеске 5 г берут шихту: 100 г пробирного свинца, 4 г буры; $t=900-1000^{\circ}\text{C}$ Железо ошлаковывают при первом шерберовании. Если сплав тверд и хрупок, повторяют шерберование с добавлением тех же количеств свинца и буры при той же температуре Полученный сплав купелируют и серебряный королек взвешивают	Растворяют поверхностный посеребренный слой смесью 19 ч. H_2SO_4 и 1 ч. HNO_3 с последующим определением серебра электрометрическим методом и титрованием NH_4CNS . Если раствор серебра совершенно прозрачен, серебро можно определить также титрованием NaCl и весовым способом
3. Комбинированные сплавы черных и цветных металлов с металлоидами	—	Растворяют поверхностный посеребренный слой смесью 19 ч. H_2SO_4 и 1 ч. HNO_3 с последующим определением серебра в растворе по методам, изложенным в п. 1 «б»

Продолжение табл. 94

Анализируемый материал	Пробирный метод	Химический метод
4. Металлокерамика	Шерберная проба. При навеске пробы 3 г берут шихту: 60 г пробирного свинца, 2 г буры; $t=900-1000^{\circ}\text{C}$	Если детали полностью растворимы в горячей концентрированной HNO_3 , то серебро можно определить в зависимости от густоты окраски раствора и наличия осадка одним из методов, указанных в п. 1 «б»
5. Керамика	Шерберная проба. При навеске пробы 5 г берут шихту: 45 г пробирного свинца, 1 г буры; $t=800^{\circ}\text{C}$ Полученный сплав купелируют и серебряный королёк взвешивают.	Растворяют поверхностный посеребренный слой продолжительным кипячением в HNO_3 (1:1). Детали промывают дистиллированной водой и вторично обрабатывают HNO_3 В соединенных растворах и промывных водах определяют серебро по методам, указанным в п. 1 «б»
6. Пемза 7. Слюда	Шерберная проба, см. п. 5 —	—
8. Кварцевый песок, пыль, пудра	Шерберная проба, см. п. 5	Растворяют поверхностный посеребренный слой HNO_3 (1:1) с повторной обработкой HNO_3 Растворяют поверхностный посеребренный слой двух-трехкратной обработкой HNO_3 (1:1). Осадок кварца отфильтровывают, промывают водой и в растворе вместе с промывными водами определяют серебро по методам, указанным в п. 1 «б»
9. Дерево и гипс	Шерберная проба. С деталей соскабливают верхний посеребренный слой, который шерберуют. При навеске пробы 3 г берут шихту: 30 г пробирного свинца, 1 г буры. Полученный сплав купелируют и серебряный королёк взвешивают; $t=800-850^{\circ}\text{C}$	
10. Мишура и парча	Шерберная проба. Пробу сжигают на тлеющем огне и прокаливают. При навеске пробы 3 г берут шихту: 50 г пробирного свинца, 1,5 г буры, 1 г кварца. Если сплав тверд и хрупок, повторяют шерберование с добавлением той же шихты. Полученный сплав купелируют и серебряный королёк взвешивают; $t=800^{\circ}\text{C}$	Отделяют волоку от ткани и растворяют ее в HNO_3 (1:1) или растворяют в HNO_3 вместе с тканью. В последнем случае после растворения волоки оставшуюся ткань отжимают на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой. В растворе с промывной водой определяют серебро электрическим или весовым методом

Продолжение табл. 94

Анализируемый материал	Пробирный метод	Химический метод
11. Ткань и вата	Шерберная проба. Пробу сжигают на тлеющем огне и прокалывают; см. п. 9	Растворяют поверхностный посеребренный слой HNO_3 (1:1). Ткань или вату отжимают на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой. В растворе вместе с промывными водами определяют серебро по методам, указанным в п. 1 «б»
12. Серебряная вода	—	1. С малым содержанием серебра: а) осаждают Na_2S с последующим растворением Ag_2S в HNO_3 и определением серебра электрометрическим методом; б) весовым методом. 2. С большим содержанием серебра: а) вышеуказанными методами; б) упариванием раствора с HNO_3 и непосредственным титрованием NH_4CNS

хлористого натрия в качестве осадителя.

Титр раствора хлористого натрия готовят разбавлением рабочего раствора NaCl в 5—10 раз дистиллированной водой.

По другому способу к пробе воды приливают 4—5 мл 5%-ной соляной кислоты, серебро выделяют в виде хлорида с последующим определением весовым методом.

При большом содержании серебра. Объем пробы анализируемой воды берут также из расчета содержания в ней серебра не менее 20 мг. Серебро определяют указанным методом — осаждением сернистым натрием или 5%-ной соляной кислотой. Серебро можно также определять титрованием роданистым аммонием. Титрованный раствор роданистого аммония для этого случая готовят разбавлением в 10 раз дистиллированной водой рабочего раствора NH_4CNS , используемого для определения серебра в сплавах.

В табл. 94 приведены обобщающие данные по применению различных методов определения серебра в серебряных покрытиях различных изделий, отвечающих по своей простоте и точности современному уровню контроля производства.

§ 191. Определение серебра в серебряном покрытии стеклянных изделий [4, 11]

Серебро в указанных изделиях определяют либо в граммах на 1 м² площади (при исследовании зеркал), либо на 1000 изделий (при анализе покрытий елочных украшений).

Отбор пробы

От партии мелкой зеркальной продукции в пробу берут не менее 5 зеркал, в остальных случаях пробу отбирают в соответствии с характером изделий и требованиями анализа.

Стеклянные елочные украшения набирают в пробу отдельно по каждому виду изделий: 5 украшений от партии до 1000 и 10 украшений от партии свыше 1000 штук.

Изделия берут в анализ в таком количестве, чтобы в каждой отобранной пробе раствора, предназначенного для титрования, содержание серебра составляло бы не менее 50—100 мг.

Снятие серебряных покрытий 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. Окрашенный слой осторожно смывают растворителем с тем, чтобы не нарушить слоя серебряного покрытия. После удаления защитного слоя краски серебряное покрытие снимают растворением его в разбавленной азотной кислоте (1:1), не содержащей ионов хлора. Серебряное покрытие можно снимать как с целого зеркала, так и с отдельных кусков.

В первом случае зеркало ставят одним концом в кювету или большую фарфоровую чашку, удерживая верхний конец его рукой, и из промывальной колбы, снабженной двойной резиновой грушей, поливают серебряную поверхность зеркала подогретой до 50—60°С азотной кислотой. После смыва серебряного слоя стекло промывают теплой дистиллированной водой. Полученный раствор азотнокислого серебра сливают через воронку в химический 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, переворачивая колбу несколько раз подряд. Отмечают, с какой площади зеркала получился данный объем раствора.

Во втором случае измеряют площадь отобранных для анализа зеркал и 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 на песчаной бане. Раствор азотнокислого серебра сливают в химический стакан и теплой дистиллированной водой споласкивают стекло, сливая смывные воды в тот же стакан. Раствор для анализа подготавливают ранее указанным способом.

Елочные украшения (по отдельным видам) раздавливают между листами бумаги, полностью переносят в фарфоровую чашку куски изделий, заливают подогретой азотной кислотой и, накрыв чашку часовым стеклом, нагревают на песчаной бане. В дальнейшем поступают как при обработке зеркал.

Анализ серебряного раствора

Серебро в подготовленных растворах определяют титрованием роданистым аммонием или электрометрическим методом. Результаты анализа рассчитывают на основа-

нии не менее трех параллельных титрований.

Отклонение результатов анализа не превышает 0,2% от истинного содержания серебра в анализируемой навеске.

§ 192. Определение серебра в кинофоторентгеноматериалах и их отходах [12—14]

Содержание металлического серебра в указанных материалах приведено ниже.

В неиспользованных светочувствительных материалах:

В киноплёнке шириной 35 мм, г/тыс. м	70—455
В фотоплёнке шириной 35 мм, г/тыс. м	70—295
В аэроплёнке шириной 35 мм, г/тыс. м	180—315
В рентгеноплёнке шириной 35 мм, г/тыс. м	275—1000 и выше
В фотопластинках, г/м²	4,4—19,4
В фотобумаге, г/м²	1,1—3,5

В отфиксированных светочувствительных материалах, битой плёнке и отходах:

В кинофоторентгеноплёнке черно-белой, г/кг	4,5—5,0
В кинофотоплёнке цветной, г/кг	0,6—1,0
В фотопластинках, % *	До 40%
В фотобумаге, % *	То же
В золе кинофоторентгеноплёнок, г/кг	400—500
В золе фотобумаги, г/кг	25—50
В сернистом серебре (просушенном), г/кг	До 750
В отработанных фиксажных растворах, г/л	3—14 и более
В промывных водах, г/л	От следов до 9,5 и выше
В сливных водах, г/л	От следов до 10 и выше

* От первоначального содержания.

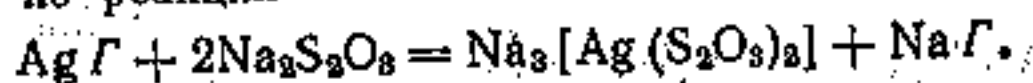
Основным исходным материалом для изготовления кинофоторентгенопродукции служит светочувствительная эмульсия на желатине, содержащая в дисперсном состоянии мелкие кристаллы галоидного серебра (AgCl , AgBr , AgI).

При освещении фотоматериала (во время съемки) молекула галоидного серебра в местах освещения расщепляется на ионы серебра и галоида ($\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$), и тем больше, чем интенсивнее отдельные светочувствительные участки фотоматериала были освещены. Образуется так называемое «скрытое изображение».

При проявлении фотоматериала какими-либо восстановителями, серебро находящееся в ионном состоянии, восстанавливается до металлического. В неосвещенных участках фотоматериала галоидное серебро остается в молекулярном состоянии и серебро от действия проявителя не восстанавливается.

При фиксировании (закреплении) освещенного и проявленного фотоматериала тиосульфатом натрия последний растворяет

галонидное серебро из эмульсионного слоя по реакции



При этом на изображении остается металлическое серебро.

Отходы фотопленок различного назначения условно можно разбить на четыре группы (I—IV) с подбором соответствующего метода анализа.

В пробу для анализа берут такое количество материала, чтобы в навеске содержалось серебра не менее 50 мг и не более 125 мг.

Титр раствора роданистого аммония готовят, исходя из навески серебра 125 мг с тем, чтобы его концентрация соответствовала 48—49 мл раствора при использовании 50-мл бюретки.

Для титрования можно также воспользоваться рабочим раствором NH_4CNS , применяемым для определения серебра в сплавах с разбавлением его в 2 раза дистиллированной водой.

I. Анализ

незасвеченных¹ и необработанных (проявителем и фиксажем) фотоэмульсий, пленок, пластин и бумаги

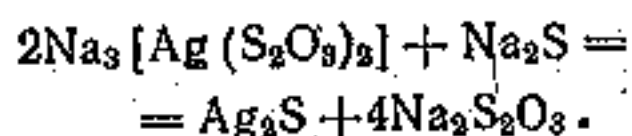
От фотоэмульсий (студенистая масса желатины) пробу отбирают в тарированный бюкс с притертой пробкой, при этом массу эмульсии вычисляют по разности. Эмульсию переносят в колбу для анализа, прибавляют 40—50 мл 20%-ного раствора гипосульфита и нагревают на песчаной бане до полного растворения. Полученный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

Кинофотопленку сгибают гармошкой, а рентгенопленку и фотобумагу нарезают на мелкие квадратики (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 палочкой². Раствор сливают в стакан, а пленку и бумагу промывают 2—3 раза горячей водой, сливая промывные воды декантацией к основному раствору.

Фотопластинку помещают на дно чашки эмульсионным слоем вверх и смачивают всю поверхность небольшим количеством

горячего 20%-ного раствора гипосульфита. Через 2—3 мин на поверхность пластинки наливают новую порцию горячего 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 2—3 пластинки, то обрабатывают каждую отдельно таким же образом и растворы объединяют в одну пробу. К нагретому до 90°С анализируемому раствору гипосульфита, содержащему серебро, приливают 10 мл 10%-ного раствора сернистого натрия. При этом выпадает черный осадок сернистого серебра по реакции



Полученный осадок сернистого серебра анализируют объемным методом (титрованием роданистым аммонием).

Содержание серебра определяют по следующим формулам:

а) в фотоэмульсии, %:

$$\text{Ag} = \frac{TV \cdot 100}{a}, \quad (1)$$

где T — титр раствора роданистого аммония по серебру, г/см³;

V — объем израсходованного на титрование раствора, мл;

a — навеска эмульсии, г.

б) в пленке, г/тыс. лог. м:

$$\text{Ag} = \frac{TV \cdot 1000}{m}, \quad (2)$$

где m — длина пленки, взятая в пробу для анализа, м.

в) в бумаге в пластинках, г/м²:

$$\text{Ag} = \frac{TV \cdot 1000}{a}, \quad (3)$$

где a — количество фотоматериала, взятого в пробу для анализа, г/см².

II. Анализ

использованных и обработанных (проявленных и отфиксированных) светочувствительных кинофоторентгеноматериалов, негативов и позитивов на пленках и стекле, отпечатков на бумаге

Техника отбора проб от указанных материалов, т. е. снятие с них серебра, аналогична случаю смыва эмульсионного слоя

¹ При взятии навески материал неизбежно будет засвечен, однако металлическое серебро при этом не теряется, так как оно смывается вместе с эмульсией в анализируемую пробу.

² Не рекомендуется светочувствительный материал предварительно сжигать, так как вследствие летучести бромистого серебра результаты анализа будут заниженными. В тех же 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.

раствором гипосульфита, с той лишь разницей, что материал обрабатывают не гипосульфитом, а подогретой азотной кислотой (1:1). Растворы собирают в колбу, куда также сливают промывные воды.

Раствор, содержащий серебро, подогревают на песчаной бане до удаления окислов азота, охлаждают, разбавляют водой до 50—60 мл, приливают 1—2 мл 40%-ного раствора железоммонийных квасцов и титруют роданистым аммонием.

Содержание серебра в светочувствительных материалах рассчитывают по формулам (2 и 3).

III. Анализ

отходов от производства кинофоторентгеноматериалов, испорченных при обработке (проявлении и фиксировании), негативов и позитивов на пленках, стекле и бумаге или разложившихся при длительном хранении всех светочувствительных материалов, а также золы этих материалов

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

В колбу с пробой приливают 30 мл смеси, состоящей из равных объемов воды, серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и азотной кислоты плотностью $1,40 \text{ г/см}^3$, и нагревают на песчаной бане в течение 5—6 ч до появления паров серного ангидрида. К концу разложения анализируемой пробы раствор должен обесцветиться, в противном случае к нему прибавляют по каплям азотную кислоту (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) с целью полного окисления пробы.

Полученный раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждении раствора в него приливают 1—2 мл железоммонийных квасцов и серебро титруют роданистым аммонием.

Рассмотренный метод анализа можно применить для определения серебра также и для цветного светочувствительного материала.

IV. Анализ сернистого серебра и растворов, полученных при обработке кинофоторентгеноматериалов (фиксажные, промывные и сливные воды)

От сернистого серебра пробу отбирают из просушенного при $105\text{--}110^\circ\text{C}$ материала в тариро-

ванный бюкс с притертой крышкой. Массу сернистого серебра вычисляют по разности.

Взятую пробу от растворов нагревают до 90°C , после чего приливают 10 мл 10%-ного раствора сернистого натрия, 2—3 мл КОН и нагревают до просветления. Отстоявшийся осадок сернистого серебра фильтруют, промывают горячей водой до удаления ионов брома. Фильтр с осадком помещают в колбу для анализа. Конечный метод определения серебра — титрование роданистым аммонием. Содержание серебра рассчитывают по формуле (1).

§ 193. Определение серебра в кинофоторентгеноматериалах методом потенциометрического титрования [3, 13, 15]

Серебро титруют 0,05-н. раствором тиомочевины, который готовят растворением 1,903 г тиомочевины в 1000 мл воды; титр раствора определяют по х. ч. серебра.

На рис. 198 приведена схема установки для потенциометрического титрования.

В пробу берут такое количество анализируемого материала, чтобы на титрование ушло 20—23 мл раствора тиомочевины.

Пробу анализируемого материала предварительно обрабатывают 15—20 мл раствора, состоящего из 150 мл 25%-ного раствора аммиака; 500 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия (117,4 г соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяют в 500 мл дистиллированной воды); 50 мл 20%-ного раствора едкого натра (23,4 г NaOH растворяют в 100 мл воды). При этом галоидное серебро на кинофоторентгеноматериалах растворяется; пленки промывают водой, промывные воды соединяют в общий раствор.

При анализе хлористого и роданистого серебра последние полностью растворяются в аммиачнощелочном растворе тиосульфата натрия.

При анализе обработанных фиксажных вод также прибавляют 10—15 мл указанного раствора.

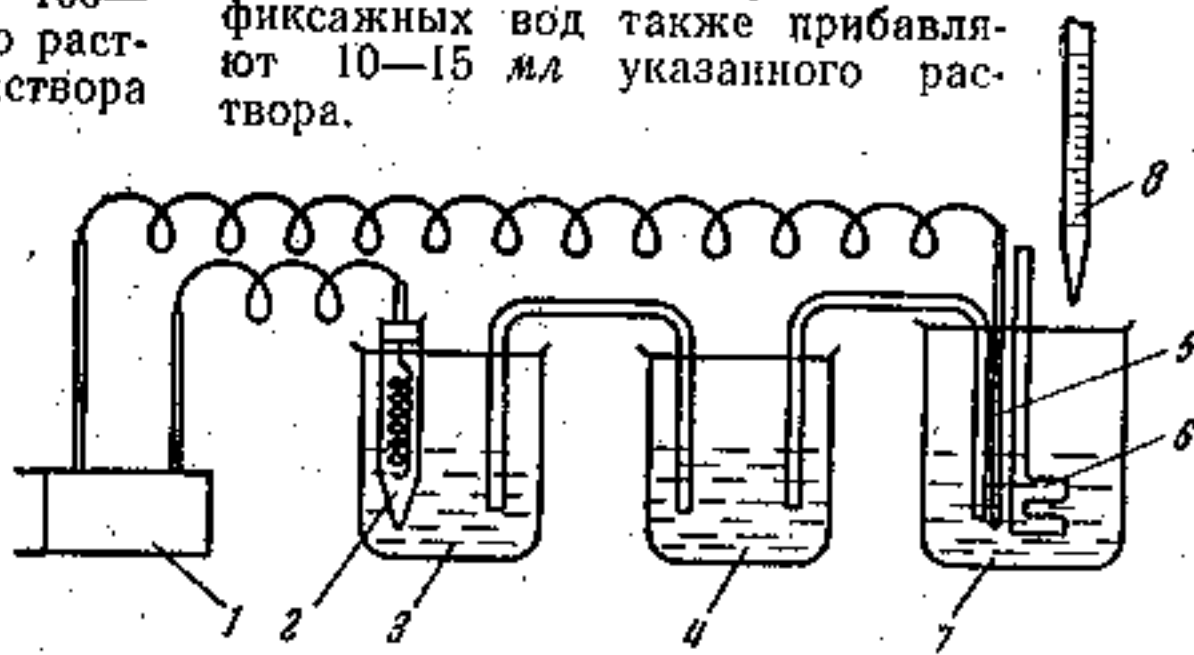


Рис. 198. Схема установки для потенциометрического титрования:

1 — потенциометр ЛП-58; 2 — каломельный электрод; 3 — стакан и сифон с насыщенным раствором KCl; 4 — стакан и сифон с насыщенным раствором KNO₃; 5 — серебряный электрод; 6 — механическая мешалка с раствором; 7 — стакан для титрования; 8 — бюретка с титрованным раствором тиомочевины на 25 мл

Полученные растворы с анализируемыми пробами доводят дистиллированной водой до 100 мл, нагревают до 60° С и титруют.

Перед началом титрования лампам потенциометра дают прогреться в течение 5 мин, а затем при помощи реостатов приводят стрелку гальванометра в нулевое положение.

Раствор тиомочевины прибавляют вначале небольшими порциями, затем по каплям до скачка потенциала при постоянном перемешивании раствора мешалкой.

Содержание серебра (г/пог. м для пленки или г/м² для фотобумаги) рассчитывают по формуле

$$Ag = \frac{TV}{a}$$

где T — титр раствора, г/см³;

V — количество раствора тиомочевины, израсходованное на титрование, мл;

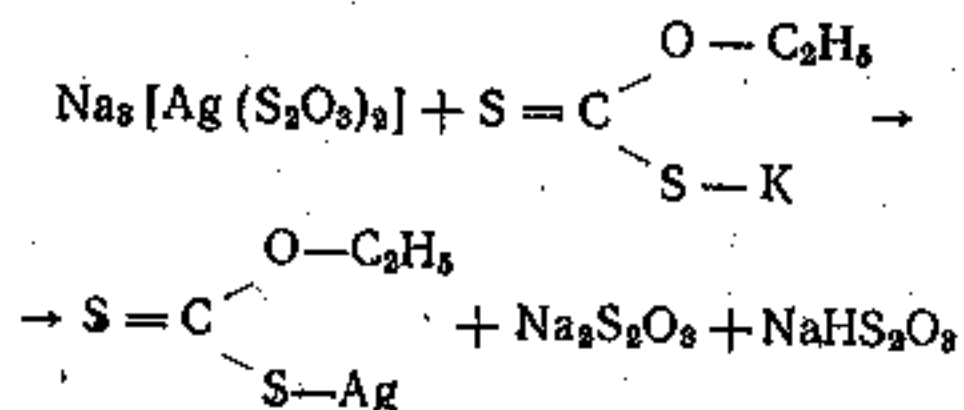
a — количество материала, взятого для анализа (пог. м для пленки или м² для фотобумаги).

Этот метод анализа по своей точности и скорости выполнения вполне пригоден для контроля производства.

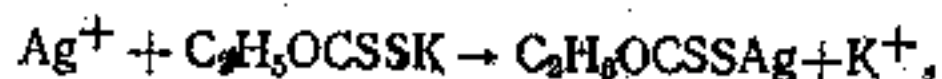
§ 194. Определение серебра в галоидных, роданистых и фиксажных отходах осаждением ксантогенатом калия [10, 16, 17]

Метод состоит в растворении анализируемой пробы галоидного или роданистого серебра в растворе гипосульфита и осаждении серебра из раствора ксантогенатом калия. В отработанных фиксажных водах, йодистых электролитах и промывных водах серебро определяют осаждением ксантогенатом калия.

Анализируемый раствор обрабатывают этиловым или бутиловым ксантогенатом, при этом выпадает желтый легкофильтрующийся труднорастворимый кристаллический осадок ксантогената серебра:



или



Осадок ксантогеновокислого серебра обладает свойством очень быстро коагулировать, особенно при добавлении к раствору 1—2 капель пиридина или 1—2 г азотно-кислого аммония. Даже при малом содер-

жании серебра в анализируемой пробе (20—50 мг) осадок получается объемистый.

Осадок ксантогената серебра практически нерастворим в воде (произведение растворимости этилксантогената серебра равно $L = 3,51 \cdot 10^{-17}$, бутилксантогената серебра — еще менее), кислотах, спирте и эфире, частично растворим в кипящих щелочах 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 также с другими катионами металлов, дающими 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—110° С измельченной пробы галоидного или роданистого серебра отбирают 2—3 навески по 0,2—0,3 г и обрабатывают под тягой в химическом стакане при слабом нагревании 30 и 10%-ного раствора гипосульфита до полного растворения проб.

Если галоидное или роданистое серебро частично уже разложилось (что можно определить по цвету), отобранные для анализа пробы предварительно обрабатывают при слабом нагревании небольшим количеством азотной кислоты (1:1) и для перевода серебра в хлористое — соляной кислотой. Раствор с осадком нейтрализуют щелочью по метилоранжу.

Пробы от фиксажных растворов, электролитов и промывных вод отбирают после фильтрации 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. этилового ксантогената или бутилового ксантогената калия из расчета, чтобы на единицу массы серебра приходилось 3 единицы по массе ксантогената.

Для лучшей коагуляции осадка в пробу добавляют 1—2 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 отмывание осад-

ка. Осадок промывают 5—6 раз дистиллированной водой и 3 раза этиловым спиртом (по 1 мл), после чего его высушивают в сушильном шкафу при 80—90°С в течение 20 мин и взвешивают.

Содержание серебра, %, в отходах рассчитывают по формуле

$$Ag = \frac{107,88 \cdot 100 a_1}{a \cdot 229,08},$$

где 107,88 — атомная масса серебра;

a_1 — масса полученного ксантогената серебра, г;

a — навеска анализируемой пробы отходов серебра, г;

229,08 — молекулярная масса этилового ксантогената серебра (молекулярная масса бутилового ксантогената серебра 257,13).

Коэффициент пересчета этилового ксантогената серебра на серебро 0,47093, бутилового ксантогената серебра на серебро 0,41955.

Для определения серебра можно также применять и технический ксантогенат калия с предварительной его очисткой. Для этого технический препарат растворяют в этиловом или бутиловом спирте, раствор нагревают и отфильтровывают от посторонних загрязнений. При охлаждении раствора выпадают чистые кристаллы ксантогената калия.

§ 195. Определение серебра и золота в красках и эмалях фарфоро-фаянсового производства [5, 18, 19]

Применяемые в фарфоро-фаянсовом производстве краски для художественной росписи посуды содержат золото и серебро, а эмали — только золото. Содержание этих компонентов в красках и эмалях менее 1%. Благородные металлы в данном случае определяют стандартным методом тигельной плавки, позволяющим брать 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 анализируемых красок или эмалей.

Каждую навеску тщательно смешивают в фарфоровой ступе или на клеенке со следующим количеством флюсов¹, г:

	Для красок	Для эмалей
Глет	35,0	60,0
Сода безводная	20,0	40,0
Бура обезвоженная	10,0	10,0
Кварц	3,0	—
Мука пшеничная	2,0	2,5
Для промывки:		
глет	10,0	10,0
мука пшеничная	1,0	1,0

Перемешанную шихту засыпают в тигель из шамотной глины и несколько уплотняют легким постукиванием тигля о стол. Шихту покрывают сверху небольшим слоем смеси соды и буры, тигель закрывают крышкой из шамота и помещают в горн или муфельную печь.

По окончании плавки в тигель вводят 10 г глета, смешанного с 1 г пшеничной муки, завернутых в папиросную бумагу, и выдерживают в горне еще в течение 10 мин. Полученный свинцовый сплав отбивают молотком от шлака, придают ему форму куба и купелируют.

Содержание золота и серебра, %, в красках и эмалях рассчитывают по формулам:

$$Au = \frac{a_2 \cdot 100}{a}; \quad Ag = \frac{(a_1 - a_2) \cdot 100}{a},$$

где a — навеска анализируемой пробы, г;

a_1 — масса золотосеребряного королька (без кварцовочного серебра), г;

a_2 — масса золотой карточки, г.

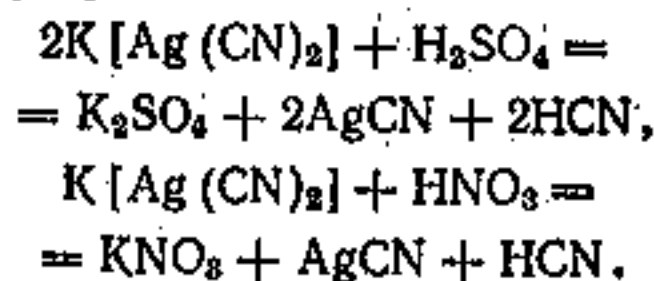
§ 196. Определение серебра в цианистых электролитах [11, 20, 21]

Для серебрения ювелирных изделий и различных деталей применяют электролит, в состав которого входят серебро и цианистый калий или натрий, образующие комплексное соединение типа $M[Ag(CN)_2]$ (где M — калий или натрий).

Для определения серебра в электролите берут две-три пробы в объемах: от рабочего электролита 15—25 мл, от отработанного 150—250 мл.

По первому методу серебро в цианистых электролитах определяют разрушением цианистого комплекса смесью концентрированных кислот — серной и азотной.

В коническую колбу наливают пробу анализируемого раствора и добавляют 30 мл H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³) и 10 мл HNO_3 (плотность 1,40 г/см³). При этом выпадает белый творожистый осадок цианистого серебра:



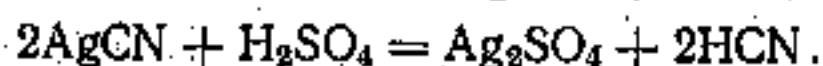
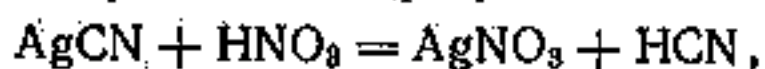
Пробу раствора следует отбирать только пипеткой с грушей. Операцию необходимо

¹ Состав шихты подобран и проверен инж. М. С. Ружниковым.

проводить под тягой вследствие выделения паров синильной кислоты.

Осадок в колбе упаривают до появления густых белых паров.

В результате упаривания цианистое серебро частично растворяется в азотной кислоте и переходит в раствор в виде азотнокислого серебра, частично же превращается в сернокислое серебро:



Серная кислота вначале вытесняет цианистый водород, после чего начинает разлагаться с выделением белых паров, что свидетельствует о полном разрушении цианистых соединений и удалении HNO_3 . Осадок AgCN при этом полностью переходит в раствор в виде Ag_2SO_4 .

Колбу с раствором серебра охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до объема 75—100 мл, добавляют 2—3 мл 40%-ного раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония до образования исчезающего розового окрашивания.

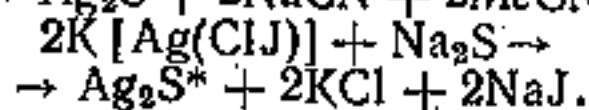
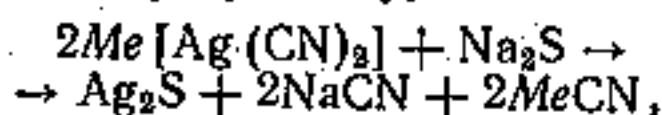
По второму методу серебро определяют осаждением цинковой пылью (способ Chiddy).

§ 197. Определение серебра в цианистых, железистосинеродистых и йодистосеребряных электролитах [8, 11, 14, 22]

Цианистые, железистосинеродистые и йодистосеребряные электролиты применяют для гальванического серебрения различных деталей и изделий.

Определение серебра в указанных электролитах основано на осаждении его из раствора сернистым натрием.

Комплексные анионы серебра типа $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{ClJ})]^-$ при действии сернистого натрия диссоциируют на $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ и $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{J}^-$ и распадаются с образованием труднорастворимого осадка сернистого серебра по уравнениям:



Ход анализа

Для анализа отбирают две-три параллельные пробы в объемах: от рабочего электролита 15—25 мл и от отработанного 150—250 мл**. Пробы подвергают обработке по ранее указанной схеме.

* Произведение растворимости сернистого серебра при 25°С равно $1,0 \cdot 10^{-5}$.

** Пробу электролита нельзя отбирать пипеткой путем втягивания раствора ртом.

Растворы, взятые для анализа, помещают в конические колбы емкостью 250 мл и к ним добавляют 10—20 мл 10%-ного раствора сернистого натрия. При этом выпадает черный осадок сернистого серебра (полноту осаждения серебра контролируют). Для лучшей коагуляции осадка содержимое колбы разбавляют 40—50 мл дистиллированной воды и нагревают на песчаной бане до просветления раствора. Отстоявшийся осадок фильтруют и промывают 4—5 раз горячей водой до полного удаления ионов CN^- или Cl^- и J^- .

Осадок растворяют по обычной схеме в 15 мл HNO_3 (1:1) и доводят его до стадии конечного определения серебра титрованием роданистым аммонием.

Результаты анализа получаются несколько ниже истинного значения: для цианистых и железистосинеродистых электролитов до 0,2%, а для йодистосеребряных до 1% к массе серебра, находящегося в составе анализируемого электролита; результаты анализа параллельных проб получаются устойчивыми и расхождения между ними не превышают 0,05%.

По данному методу опытный аналитик в течение 3 ч может проанализировать 12 проб (4 анализа по 3 параллельные пробы).

§ 198. Определение серебра в шлифах, креце (сорах) ювелирного производства, гапоидном, роданистом и сернистом серебре и их смесях [8, 10, 12]

Метод анализа состоит в обработке анализируемой пробы смесью азотной и серной кислот с последующим определением серебра 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 кислот, состоящей из равных объемов воды, серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и азотной кислоты плотностью 1,40 г/см³, и нагревают на песчаной бане до выделения паров серного ангидрида.

К концу процесса разложения анализируемой пробы (около 5—6 ч) раствор должен обесцветиться.

Полученный раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждении раствора в него приливают 1—2 мл 40%-ного раствора железоаммонийных квасцов и серебро определяют методом титрования роданистым аммонием.

Содержание серебра в шлифах и, креще можно определить более быстрым методом. Измельченную пробу анализируемого материала помещают в коническую колбу, куда наливают 30—40 мл царской водки ($\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$)*, и умеренно нагревают в течение 15 мин.

В осадок выпадает хлористое серебро, а также примеси, состоящие из материала крацевальных щеток, ткани, керамики и др., в раствор переходят медь, никель, хром, железо и другие компоненты, входящие в серебряный припой.

Осадку дают отстояться в течение 1 ч, после чего его отфильтровывают через двойной бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой (1:100), и затем несколько раз дистиллированной водой.

Фильтр вместе с осадком помещают в коническую колбу, приливают 15—20 мл дистиллированной воды, затем избыток концентрированного раствора аммиака и нагревают несколько минут до полного растворения хлористого серебра. Осадок отфильтровывают через нутч-фильтр и промывают горячим раствором аммиака, сливая промывные воды в основной раствор.

В дальнейшем серебро определяют весовым методом в виде хлорида.

Когда шлифы и креще не содержат ионов хлора, серебро в пробе можно определить обработкой в течение 25—30 мин анализируемого материала 40—50 мл азотной кислоты (1:1) при 50—60° С. Раствор фильтруют через обыкновенный фильтр, осадок промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в фильтрат, приливают 1—2 мл раствора железоммачных квасцов и титруют титрованным раствором роданистого аммония.

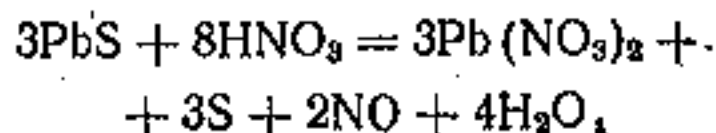
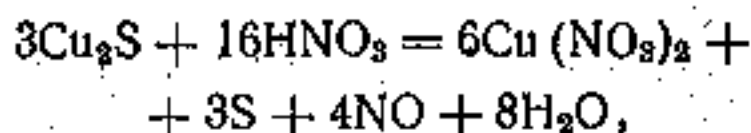
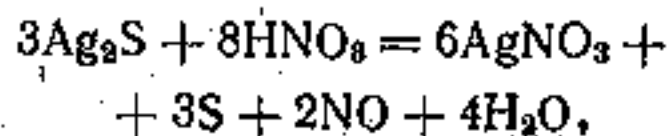
Среднее значение анализа выводят из результатов определений двух-трех параллельных проб. Погрешность анализа не превышает $\pm 1\%$.

§ 199. Определение серебра в ювелирной черни

Ювелирная чернь представляет собой сплав в основном сульфидов меди, серебра и свинца (с содержанием серебра 3—10%) и применяется, как и эмаль, для художественной отделки серебряных изделий.

Метод определения серебра в черни заключается в растворении навески черни в разбавленной горячей азотной кислоте. При этом образуются следующие продукты реакции:

* Если анализируемый материал не измельчен, то пробу вначале в течение нескольких минут обрабатывают 20 мл азотной кислоты (1:1), а затем для разложения HNO_3 приливают 30 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³. Нагревание раствора длится в течение 30—40 мин.



Серебро в азотнокислом растворе определяют двумя методами: объемным — титрованием роданистым аммонием и весовым — осаждением серебра в виде хлористого.

Ход анализа

От просушенной при 105—110° С измельченной до $-0,1$ мм и хорошо перемешанной пробы черни отбирают две-три параллельные навески из расчета содержания в них приблизительно по 100—200 мг серебра. Пробы помещают в конические колбы, куда добавляют 15—20 мл азотной кислоты (1:1) и при слабом нагревании под тягой кипятят до удаления окислов азота.

При определении серебра весовым методом серебросодержащий раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до 200 мл* и осторожно промывают порциями 7—10 мл разбавленной серной кислоты (1:5). При этом выпадает белый кристаллический осадок сернокислого свинца.

Полное осаждение свинца происходит при 10—12-ч отстаивании раствора. Раствор фильтруют через двойной бумажный фильтр и несколько раз промывают дистиллированной водой, подкисленной серной кислотой**, с приемом всех промывных вод в общий фильтрат. Раствор доводят до объема 200 мл, нагревают до 70° С и осаждают из него серебро в виде хлорида.

Результаты определения серебра в указанном материале дают отклонения от истинного значения: при объемном методе — до $\pm 0,2\%$, при весовом — до $-0,35\%$.

§ 200. Определение серебра в сплавах методом косвенного титрования [6, 9, 23]

Основа метода — способность органического индикатора дифенилкарбазида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}$)₂CO или дифенилкарбазона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}$)₂CO давать с нитратом окиси ртути окрашенные в сине-фиолетовые цвета соединения.

К раствору анализируемого сплава серебра приливают с некоторым избытком тит-

* При значительной концентрации азотной кислоты в серебросодержащем растворе заметно растворяется PbSO_4 . В этом случае избыток HNO_3 удаляют упариванием раствора до сиропообразной консистенции, после чего разбавляют водой и осаждают Pb^{2+} серной кислотой.

** Растворимость PbSO_4 в дистиллированной воде при 18° С составляет 0,0046%; в воде, содержащей H_2SO_4 , эта соль растворяется труднее.

рованный раствор хлористого натрия. Избыток хлор-иона определяют титрованием раствором нитрата окиси ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазида или дифенилкарбазона.

Ход анализа

Навеску анализируемого сплава 500 мг помещают в коническую колбу на 100 мл и растворяют в 10 мл азотной кислоты (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 обеспечения необходимой кислотности прибавляют 4 мл 0,2-н. раствора азотной кислоты.

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 7—8 капель индикатора дифенилкарбазида и титруют 0,1-н. раствором нитрата ртути до ясного не исчезающего фиолетового окрашивания.

Содержание серебра в анализируемом сплаве определяют по формуле (в пробах)

$$Ag = \frac{(a - b) T \cdot 1000}{a_1},$$

где a — количество прилитого раствора хлористого натрия, мл;

b — избыток хлористого натрия, оттитрованного раствором азотнокислой ртути, мл;

T — титр раствора хлористого натрия мг/мл;

a_1 — навеска анализируемого сплава, г.

Соотношение растворов хлористого натрия и азотнокислой ртути определяют следующим образом: берут 5 мл титрованного

0,1-н. раствора хлористого натрия, приливают 4 мл 0,2-н. азотной кислоты, разбавляют водой до 60—70 мл и титруют раствором азотнокислотой ртути в присутствии 7—8 капель раствора дифенилкарбазида.

Указанный метод дает возможность проводить анализ серебряномедных сплавов с точностью до $\pm 0,6$ пробы, которая соответствует одной капле титрованного раствора нитрата ртути.

За один рабочий день этим способом можно выполнить до 20 определений серебра¹.

Приготовление реактивов

Индикаторы готовят на этиловом спирте: дифенилкарбазид — насыщенный раствор, дифенилкарбазон — 2%-ный раствор.

0,1-н. раствор хлористого натрия готовят растворением 5,84 г х. ч. соли в дистиллированной воде и доведением объема до 1 л.

0,1-н. раствор нитрата окиси ртути готовят растворением 16,68 г х. ч. соли в дистиллированной воде с добавлением достаточного для предотвращения гидролиза количества азотной кислоты и разбавлением до объема 1 л.

0,1-н. раствор нитрата окиси ртути можно приготовить, также исходя из соответствующего количества чистой окиси ртути. Последнюю суспензируют в небольшом количестве дистиллированной воды и прибавляют по каплям рассчитанное эквивалентное количество азотной кислоты, после чего разбавляют раствор до требуемого объема.

1-н. раствор едкого натра готовят растворением 40,0 г х. ч. NaOH в дистиллированной воде и доведением объема до 1 л.

0,2-н. раствор азотной кислоты готовят разбавлением 12,5 мл кислоты плотностью 1,4 г/см³ до 1 л.

¹ Хорошие результаты при титровании получаются лишь в том случае, когда pH раствора поддерживается в пределах 1,5—2,0.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

§ 201. Электрометрический метод определения золота в золотосеребряномедных сплавах [3, 4]

Данный метод определения золота основан на растворении пробы анализируемого сплава в царской водке и титровании полу-

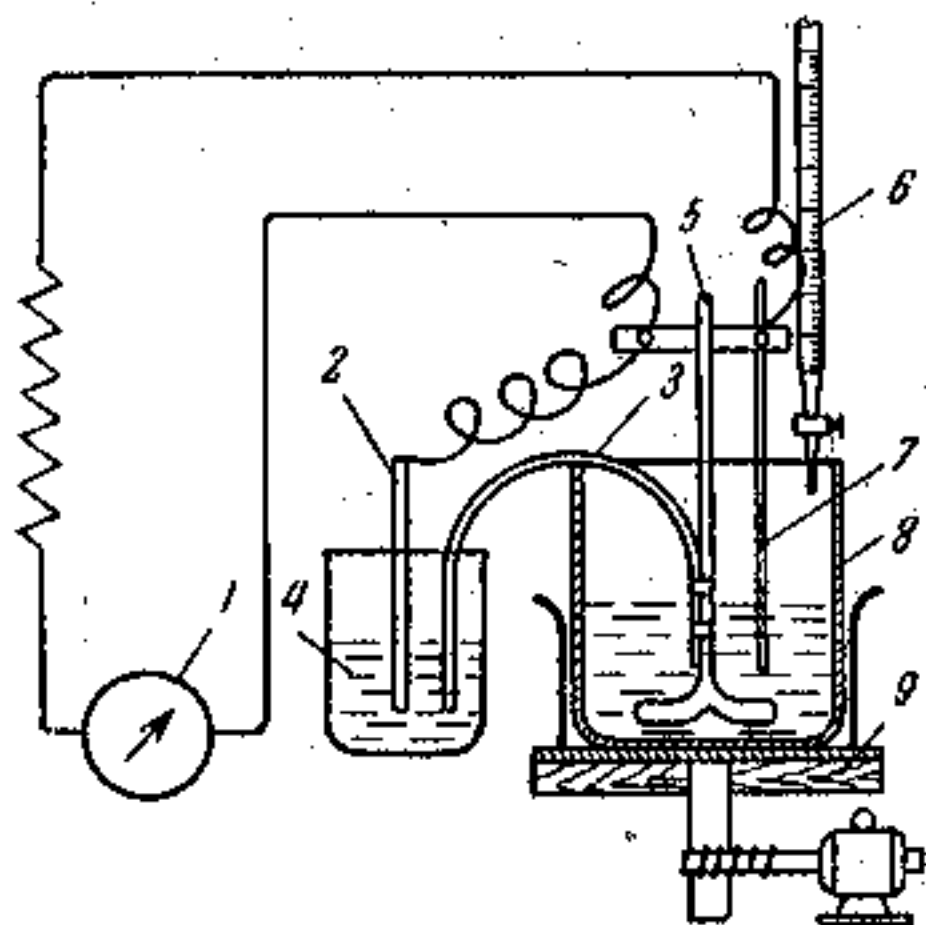
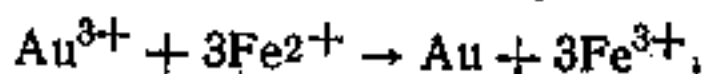


Рис. 199. Схема установки для электрометрического определения золота в сплавах:

1 — гальванометр; 2 — стандартный электрод; 3 — U-образная трубка (солевой мостик); 4 — стакан с дистиллированной водой; 5 — стеклянная мешалка; 6 — бюретка; 7 — индикаторный электрод; 8 — стакан с анализируемым раствором; 9 — вращающийся столик

чаемого раствора золота раствором сернокислого закисного железа. При этом



Конец титрования — точка эквивалентности определяется электрометрическим путем. Схема установки для электрометрического определения золота приводится на рис. 199.

Применяемые реактивы

1. Титрованный 0,01-н раствор сернокислого закисного железа, получаемый растворением 2,64 г соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды; к раствору приливают 50 мл концентрированной х.ч. серной кислоты плотностью 1,84 г/см³. Титр рас-

твор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ устанавливают по золоту, исходя из среднего результата титрования трех синтетических навесок, составленных приблизительно из тех же компонентов, из которых состоит анализируемый сплав. Приблизительный состав анализируемого сплава определяют опробованием его на пробирном камне.

Компоненты синтетической навески следует растворять в царской водке последовательно: вначале золото, потом медь, а после добавить серебро, отдельно растворенное в азотной кислоте. Титр определяют по формуле

$$T_{\text{FeSO}_4/\text{Au}} = \frac{a}{V},$$

где a — масса золота синтетической навески сплава, мг;

V — объем израсходованного роданистого аммония, мл.

Точность титра должна выражаться числом, имеющим не менее пяти знаков после запятой.

2. Титрованный 0,001-н. раствор сернокислого закисного железа готовят разведением дистиллированной водой 100 мл 0,01-н. раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до 1000 мл.

3. Золото 999,9 пробы.

4. Серебро чистое.

5. Медь электролитная.

6. Агар-агар.

7. Калий хлористый.

8. Кали едкое 30%-ный.

9. Кислота азотная концентрированная.

10. Кислота соляная концентрированная.

11. Кислота серная концентрированная.

Ход анализа

От тонкоразвальцованной и мелконарезанной пробы анализируемого сплава берут на пробирных весах навеску 100 мг и растворяют в стаканчике (желательно из стекла пирекс) в 2 мл царской водки, нагревая на песчаной бане. Раствор упаривают до сиропообразного состояния и в целях удаления азотной кислоты дважды обрабатывают 5—6 каплями концентрированной соляной кислоты. Во избежание восстановления золота раствором, особенно при добавлении HCl , необходимо упаривать с большими предосторожностями: упаривать лучше на теплой выключенной из сети песчаной бане.

Выпаренную до начала кристаллизации массу растворяют в небольшом количестве

дистиллированной воды, нейтрализуют 2 мл 30%-ного раствора едкого кали. Выпавший осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Ag_2O растворяют 2 мл серной кислоты (1:1) и раствор вместе с ополаскиваемыми водами переносят в стакан электрометрической установки.

После установки «зайчика» гальванометра в нулевое положение в анализируемый раствор, не опуская электроды, приливают из бюретки большую часть титрованного 0,01-н. раствора FeSO_4 (из расчета ожидаемой пробы сплава).

На титрование 100 мл навески сплава расходуется примерно 90—95 мл 0,01-н. раствора FeSO_4 ; следовательно, из бюретки можно добавить 50—60 мл раствора FeSO_4 .

Затем в раствор опускают электродную пару и дальнейшее титрование производят постепенно, приливая 0,01-н. раствор FeSO_4 по кубикам, а в момент, когда «зайчик» гальванометра будет близок к нулю, дотитрование производят из другой бюретки 0,001-н. раствором FeSO_4 .

Точку эквивалентности определяют возвращением зайчика гальванометра в исходное нулевое положение.

По количеству миллилитров раствора FeSO_4 израсходованному на титрование, и его титру рассчитывают содержание золота в анализируемом сплаве по формуле (в пробах)

$$\text{Au} = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{a}$$

§ 202. Определение золота и серебра в золотомедных и золотосеребряных сплавах [14, 21]

Метод определения золота и серебра в указанных бинарных и тройных сплавах заключается в растворении этих сплавов в азотной кислоте или царской водке с последующим осаждением золота из раствора солянокислым гидразином или гидрохиноном; серебро определяют весовым методом 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 получение наилучших результатов.

Сплав Au—Cu 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 азотной кислоте. Скорость растворения и степень растворимости сплавов Au—Ag—Cu в царской водке пропорциональна содержанию в сплаве золота, а в азотной кислоте — содержанию в сплаве серебра и меди.

Золото, находящееся в золотосеребряном сплаве, не растворяется в азотной кислоте

при любом его содержании. Серебро заметно начинает растворяться лишь при содержании 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 плотную золотую губку, препятствующую дальнейшему растворению серебра. И чем меньше содержание серебра в сплаве, тем более замедляется процесс его растворения.

Процесс растворения золотосеребряного сплава в царской водке происходит следующим образом.

Сплав с содержанием золота ниже 50% практически в царской водке не растворяется. На поверхности сплава образуется в этом случае плотная пленка хлористого серебра, препятствующая его дальнейшему растворению. При содержании серебра в сплаве менее 500 проб сплав разрушается и золото полностью растворяется в царской водке.

Присутствующая в сплаве медь при растворении в азотной кислоте 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 золота в пределах 500 проб и необходимо растворить в азотной кислоте 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 в сплаве 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 кислот 1 объемная часть HNO_3 и 4 объемных части HCl и разбавлении дистиллированной водой от 1 до 6 частей в пропорциональной зависимости от содержания серебра в сплаве.

Ход анализа

Сплавы золотомедные всех проб. Отвешенную на пробирных весах навеску анализируемого сплава 550 мг помещают в круглодонную колбу на 250 мл, заливают 15—20 мл царской водки, колбу закрывают часовым стеклом и слабо нагревают на водяной или песчаной бане.

По окончании растворения навески раствор осторожно упаривают до небольшого объема (3—4 мл) и трижды обрабатывают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³, из-

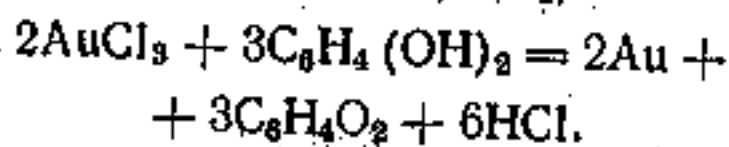
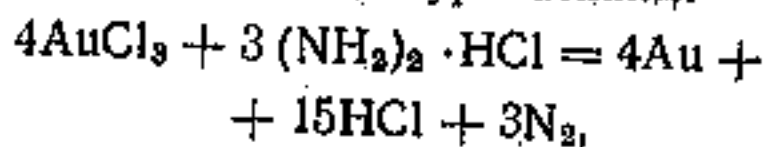
бегая восстановления золота до однохлористого или металлического.

При появлении пленки металлического золота его необходимо перевести в раствор добавкой хлорной воды, а в случае отсутствия хлорной воды — добавкой нескольких капель царской водки с последующей обработкой соляной кислотой.

Раствор разбавляют водой до 80—100 мл, нагревают до 60—70°С и по охлаждению фильтруют в коническую колбу через бумажный плотный фильтр (синяя лента). Фильтр тщательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, сливая промывные воды в основной раствор.

В зависимости от пробы и чистоты анализируемого сплава золото осаждают из раствора солянокислым гидразином или гидрохиноном. Гидразин восстанавливает золото энергично, поэтому его выгодно применять при осаждении золота из растворенных низкопробных и чистых золотомедных сплавов; при анализах высокопробных сплавов и особенно при осевом осадке золота в результате сопряженного осаждения может получиться загрязненным. В этом случае золото целесообразнее осаждают менее энергичным реагентом — гидрохиноном¹.

В упаренный до 80—100 мл раствор приливают небольшими порциями осторожно при помешивании 25 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина или 2%-ного раствора гидрохинона. Реакция восстановления золота идет по уравнениям:



При этом за счет восстановления золота гидрохинон окисляется в хинон.

Раствору с восстановленным золотом дают отстояться: при осаждении гидразином 1—2 ч, при осаждении гидрохиноном 5—6 ч.

Раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), в который предварительно помещают в качестве адсорбента еще один разрыхленный на мелкие части в горячей воде фильтровальный листок.

Осадок золота на фильтре 4—5 раз промывают сначала соляной кислотой (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—800°С. 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.

При расчете массы золота учитывают и массу золы двух листов фильтра.

Из полученной массы осадка вычитают массу золы фильтров (или массу золы фильтров холостой параллельной пробы) и рассчитывают содержание золота, %, по формуле

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где a — масса полученного золота при анализе, мг;

b — навеска анализируемой пробы, мг.

Указанный метод определения золота в двойных сплавах довольно точен, но уступает методу купелирования. Максимальная ошибка анализа высокопробных сплавов не превышает ± 1 пробы, низкопробных ± 3 пробы.

Высокопробные сплавы Au — Ag — Cu. Растворение анализируемой навески сплава и определение золота производят аналогично анализу золотомедных сплавов всех проб. Навеску сплава берут 50 мг. Золото осаждают из растворов 2%-ным раствором гидрохинона.

После полного растворения анализируемой навески сплава в царской водке раствор упаривают до сиропообразной консистенции, затем разбавляют дистиллированной водой до 80—100 мл, для лучшей коагуляции серебра нагревают до кипения и ставят его на 2—3 ч в темное место. Осадок хлористого серебра фильтруют через плотный бумажный фильтр и тщательно промывают горячей водой, присоединяя промывные воды к основному раствору золота.

Хлористое серебро обладает свойством адсорбировать ионы золота и других посторонних компонентов, находящихся в анализируемом сплаве. Кроме того, при неосторожном выпаривании растворенной в царской водке анализируемой навески сплава в осадок вместе с хлористым серебром может выпасть и восстановленное золото, а также и посторонние примеси сплава. Все это может повлиять на точность результатов анализа золота и серебра.

В связи с этим хлористое серебро целесообразнее переосадить из 10—12%-ного аммиачного раствора.

Определение серебра производят весовым или объемным методом. В первом случае серебро определяют в виде хлорида, во втором хлорид серебра переводят в раствор обработкой смесью серной и азотной

¹ Применяемые реактивы — солянокислый гидразин и гидрохинон, должны быть чистыми; в случае же загрязненности их необходимо перекристаллизовать или точность анализа проконтролировать с помощью параллельных холостых проб «чехов».

кислот и серебро определяют титрованием роданистым аммонием.

К раствору, содержащему золото, приливают 10 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, упаривают его до объема 80—100 мл и высаживают из него золото гидрехиноном.

Низкопробные сплавы Au—Ag—Cu. При высоком содержании в сплаве серебра навеску анализируемого сплава вследствие нерастворимости его в царской водке растворяют в азотной кислоте.

Навеску сплава 1000 мг помещают в коническую колбу и растворяют при слабом нагревании на песчаной бане в 20—25 мл азотной кислоты плотностью 1,18 г/см³. Раствор нагревают до полного удаления окислов азота, затем разбавляют до 50—60 мл водой и фильтруют.

Осадок золота промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, переносят в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи, затем квартовуют с трехкратным количеством серебра 999,9 пробы и купелируют с 0,5 г пробирного свинца при 900—950°С.

Из фильтрата высаживают серебро в виде хлористого, переводят его в раствор, обрабатывая смесью серной и азотной кислот, и определяют его содержание методом титрования роданистым аммонием.

Определение золота в сусальных металах

Навески отбирают сдвиганием из книжки листов сусального металла и уплотнением этих листов в бумаге.

Следует иметь в виду, что поверхность зеленого сусального золота часто загрязнена окисью железа (Fe₂O₃), которую посыпают в виде тонкого порошка на поверхность листов в процессе технологии изготовления их. Содержание окиси железа на сусальном золоте иногда достигает 0,35%, что резко отражается на правильности результатов анализа.

Перед анализом сусального золота необходимо удалить с поверхности листов окись железа. Делается это следующим образом.

Выдутые из книжки листки сусального золота разрезают на мелкие кусочки и слегка обрабатывают кислотой, растворяющей с их поверхности окись железа, затем, не смывая, их переносят в стакан емкостью 500 мл, заливают соляной кислотой (1:1) и 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.

При необходимости в фильтрате можно определить содержание железа в виде Fe₂O₃.

Определение золота в бюгельных сплавах (75% Au, 9% Pt, 8% Ag, 8% Cu)

Обычным методом купелирования получают неприемлемые результаты со значительными завышениями данных по золоту на 8—12 проб за счет засады в корточках платины и большими расхождениями между параллельными навесками.

Засада платины объясняется тем, что при разварке золотосеребряной корточки в азотной кислоте платина не полностью растворяется. Чтобы избавиться от остаточной платины в золотых корточках, М. С. Ружников в обычный ход анализа ввел дополнительную операцию: золотые корточки с засадой платины, полученные после разварки в кислоте, снова квартовуют серебром на 750-ю пробу, затем купелируют, разваривают в азотной кислоте, прокаливают и взвешивают. При повторном купелировании и разварке корточек платина полностью растворяется и переходит в раствор. При таком методе результаты анализа близки к истинному содержанию золота в сплаве.

§ 203. Определение золота в позолоте металлических и других изделий (4,11)

Золото может быть нанесено в виде поверхностного слоя на цветные металлы (медь, латунь и бронзу), черные металлы (железо, сталь), вольфрам, молибден и их сплавы, металлические изделия с эмалью, дерево и гипс, фарфоровые и стеклянные изделия и др.

Цветные металлы покрывают золотом или непосредственно, или на подслое серебра, черные же металлы, содержащие вольфрам, молибден и их сплавы, золотят в основном после нанесения на них электропроводного подслоя и других металлов, например меди. Золочение дерева и гипса осуществляют наложением сусального золота на клеевой грунт определенного состава; фарфор и стекло золотят наложением при высоких температурах различного рода специальных красок, содержащих золото. Толщина покрытия золотом составляет, мкм:

Нагрудные знаки (медали и значки)	3—5
Детали часовых механизмов	2—3
Ювелирные изделия	4—6
Детали высокочастотной аппаратуры	6—12
Часовые корпуса	15—20
Детали, находящиеся в условиях сильной коррозии	До 24
Волока и канитель	2—4% от массы
Дерево и гипс, покрытые сусальным золотом	0,24—3

Отбор пробы

Количество золота, расходуемого на производство покрытия, определяют на единицу изделия, т. е. на 1 шт. крупных изделий,

на 100 или 1000 шт. мелких изделий на 1 кг весового товара.

Пробу следует отбирать при соблюдении следующих требований:

1) пробы составляют из изделий отдельно от каждой партии — загрузки гальванической ванны и отбирают по каждому виду изделий;

2) в пробу должны входить только изделия в совершенно законченном виде;

3) от крупных штучных изделий в пробу берут не менее 2 штук одноименных изделий;

4) от мелких изделий (детали часов, серьги, значки и т. п.), в пробу берут 10—20 шт. от каждой партии изделий при количестве изделий в партии до 1000 шт. и 1% от партии при количестве изделий свыше 1000 шт.;

5) от весового товара (волока, канитель, мишура и т. п.) пробу берут в количестве 10—15 г; проба изделий должна быть тщательно просушена;

6) при определении навесок отбираемых проб необходимо учитывать, что навеска должна содержать не менее 25—50 мг золота.

При анализе крупных позолоченных изделий (подстаканники, вазы, сахарницы, портсигары и т. п.) с содержанием золота на одном изделии более 50 мг в пробу берут одно изделие.

В зависимости от вида анализируемого материала золото определяют одним из следующих методов.

Определение позолоты на основе цветных металлов

Метод предусматривает химическое растворение основного металла изделия или детали. При этом золото остается в нерастворенном состоянии и его определяют купелированием.

С анализируемых изделий или деталей предварительно удаляют все незолоченные части, затем их надламывают или разрезают на несколько частей для лучшего проникновения растворителя под слой позолоты. Изделия укладывают в фарфоровую чашку, заливают их 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.

В процессе растворения 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 растворения раствор декантируют через тот же фильтр и переносят на него снятое золото с помощью струи воды из промывалки.

Золото на фильтре промывают горячей водой и затем вместе с фильтром сушат в сушильном шкафу.

Осадок, содержащий золото, помещают в фарфоровый тигелек, озоляют в муфельной печи и затем купелируют с 2 г пробирного свинца.

При наличии в позолоте серебра (контроль ионом хлора фильтратов, полученных от растворения изделий), то золото купелируют с 2—3 г пробирного свинца и предварительной присадкой необходимого количества чистого серебра в соотношении 1:2,5; полученный королек разваривают в азотной кислоте с соблюдением установленных требований.

При растворении изделий, содержащих олово, оно образует легко гидролизующий нитрат и дает метаоловянную кислоту. Последняя нерастворима в кислотах и при сколько-нибудь заметных количествах может создавать осложнения при купелировании осадка золота: на капли будет получаться корка двуокиси олова. В этом случае фильтр с золотом необходимо предварительно перед купелированием шерберовать с 12—15 г свинца, 0,3 г плавленной буры и 0,3 г кварца.

Полученный сплав купелируют и золото определяют обычным способом.

Определение позолоты на металлических изделиях и деталях электролитическим методом

Указанный метод количественного определения золота в позолоте заключается в электролитическом растворении слоя позолоты в растворе цианида с последующим осаждением золота и купелированием его осадка¹.

Растворение (снятие) позолоты. Крупные изделия и детали с позолотой, нанесенной на внутреннюю поверхность (сахарницы, конфетницы, вазы, бокалы и т. п.), обрабатывают, заполняя емкости каждого изделия цианистым электролитом.

Состав электролита: воды дистиллированной 100 мл, цианистого калия 20 г, железистосинеродистого калия 30 г.

Растворение производят при следующем режиме: температура электролита (растворителя) 80—90°С; напряжение 6 в; сила тока 6—7 а. Продолжительность процесса снятия позолоты 4—5 мин.

Изделие ставят в эмалированную кювету и заполняют ее почти до верхних краев подогретым электролитом.

Катод источника тока соединяют в любом месте с наружной поверхностью корпуса изделия, а анод прикрепляют к небольшому куску цинковой фольги площадью 10—15 см².

¹ Вследствие большой ядовитости цианида работу необходимо проводить в вытяжном шкафу при хорошей тяге.

Для ускорения процесса снятия позолоты цинковую фольгу, опущенную в электролит, рекомендуется медленно водить по всей позолоченной поверхности, не касаясь последней. При этом позолота отслаивается от поверхности изделия и выпадает в осадок в виде тонкой пленки, часть же ее растворяется в электролите.

Одновременно с процессом снятия позолоты в электролите растворяется и цинковая фольга. Если же фольга растворится раньше, чем вся позолота успеет отслоиться от изделия и выпасть в осадок, то к аноду прикрепляют кусок цинковой фольги вторично и продолжают процесс снятия позолоты.

По окончании снятия позолоты оставшуюся неизрасходованную цинковую фольгу аккуратно снимают с анода и бросают в рабочий электролит.

Анод и смоченную в электролите цинковую фольгу во избежание механических потерь золота и действия ядовитого цианида не следует трогать руками.

Для удобства снятия с анода непрореагировавшей фольги в последней делают два отверстия, через которые продевают проволоку анода без закручивания.

Рабочий электролит вместе с осадком из изделия переносят затем в химический стакан; изделие и другие детали аппаратуры тщательно споласкивают дистиллированной водой, а промывные воды сливают в стакан с электролитом.

Мелкие позолоченные изделия и детали (броши, кольца, кулоны, цепи и т. п.), а также крупные, с внешней позолоченной поверхностью (подстаканники, портсигары и др.) обрабатывают аналогичным образом, с погружением непосредственно в электролит.

Осаждение золота. В стакан с золотосодержащим электролитом приливают 5—10 мл (до щелочной реакции) концентрированного раствора едкого натра и слабо подогревают. Туда же бросают кусок цинковой фольги. После того как фольга полностью растворится, в электролит бросают еще кусок фольги. Так повторяют несколько раз, пока не прекратится растворение последнего брошенного в раствор куса фольги.

Раствор охлаждают и дают отстояться в течение 2—3 ч. При этом выпадают хлопья грязно-серого осадка, состоящего из золота, серебра и нерастворенного цинка.

Осадок декантируют, промывают дистиллированной водой и растворяют в 10—15 мл разбавленной азотной кислоты (1:4), не содержащей ионов Cl^- и NO_2^- . Раствор слабо нагревают до прекращения выделения окислов азота. Аморфный серый осадок при этом становится более плотным (черного цвета), его фильтруют через плотный бумажный фильтр и промывают дистиллированной водой.

Определение золота. Содержание золота в осадке определяют либо купелированием пробы, либо методом титрования.

В первом случае осадок после прокаливания и озоления квартуют с трехкратным количеством серебра, купелируют с 2—3 г свинца и корточку разваривают в азотной кислоте.

Полученный королек развальцовывают в корточку, обрабатывают азотной кислотой и взвешивают. По результатам взвешивания рассчитывают содержание золота в позолоте в миллиграммах на единицу изделия.

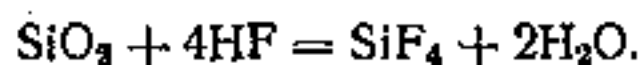
Во втором случае промытый осадок золота растворяют в небольшом количестве царской водки, раствор осторожно упаривают до минимального объема, осадок растворяют в 50 мл дистиллированной воды и титруют одним из ранее описанных способов.

Данный метод отличается быстротой выполнения и обеспечивает точность, вполне достаточную для контроля за расходом золота при гальванизации. Точность анализа в пределах $\pm 0,2—0,3\%$ от истинного содержания золота в позолоте изделий.

Электролитический метод анализа позолоты имеет значительные преимущества перед другими методами, связанными с полным растворением изделий в кислотах — по своей точности, производительности, экономии кислот и дает возможность определять позолоту в изделиях с основой, состоящей из железа, вольфрама, молибдена, ванадия и других труднорастворимых в кислотах компонентов. Кроме того, изделия при снятии с них позолоты электролитическим путем не теряют своей ценности и могут быть использованы для дальнейшей технологической отделки.

Определение позолоты на металлических изделиях с эмалью

1. Изделие с эмалью помещают в платиновую чашку, заливают плавиковой кислотой и слабо нагревают на песчаной бане до растворения всей эмали и отгонки плавиковой кислоты в виде газообразного фтористого кремния¹. Реакцию растворения эмали в упрощенном виде можно представить в следующем виде:



Изделие промывают водой, затем при умеренном нагревании растворяют (большие изделия — не до конца) в азотной кислоте (1:1). Раствор сливают, чешуйки золота тщательно промывают методом декантации водой, высушивают и купелируют с 2 г пробирного свинца.

¹ Работу производят в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

Для получения более точных результатов анализа к пробе золота приквартовывают серебро в соотношении 1 : 2,5 и купелируют с 2—3 г пробирного свинца.

2. Эмаль с изделий можно снимать и механическим способом. В этом случае изделия после отбивки эмали, тщательно промывают, так как присутствие эмали в золоте при купелировании пробы ведет к разъеданию капли.

3. Лучшие результаты анализа металлических изделий с эмалью получаются при использовании электролитического метода, не требующего предварительного снятия или отбивки эмали.

Определение позолоты на дереве и гипсе

Соскобленный с определенной площади дерева или гипса верхний слой позолоты обрабатывают в химическом стакане соляной кислотой (1:1) до полного растворения. Раствор сливают и осадок декантацией промывают дистиллированной водой. В осадке концентрируются металлические золото, серебро и медь, а также вещества клеевого грунта. Золото определяют двумя методами:

а) переводом осадка в золотохлористоводородную кислоту и осаждением золота 10%-ным раствором солянокислого гидразина или 2%-ным раствором гидрохинона;

б) пробирным путем — шерберованием 3—5 г анализируемой пробы с 30 г пробирного свинца, 1 г плавленной буры и 0,5 г кварца с последующим купелированием.

Определение позолоты на фарфоровых и стеклянных изделиях

Рисунок позолоты на подогретых в термостате стеклянных изделиях осторожно снимают над фарфоровой чашкой подогретой царской водкой.

После растворения позолоты изделия 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 соляной кислотой до получения золотохлористоводородной кислоты, разбавляют остаток дистиллированной водой до 80—100 мл и высаживают золото 10%-ным раствором солянокислого гидразина или 2%-ным раствором гидрохинона.

Расчет толщины золотого покрытия

При определении золота в позолоте часто возникает необходимость рассчитать толщину позолоты. Это делается следующим образом.

Пример. Взято 2 кольца с общей площадью 4,5 см². Масса золотой корточка после купелирования получена 0,031 г. Атомная масса золота 197,2. Плотность его при 20° С, 19,28 г/см³.

Атомный объем золота или объем грамм-атома составит

$$197,2 : 19,28 = 10,23 \text{ см}^3/\text{г-атом}.$$

Атомный объем золотой корточки будет:

$$\frac{197,2 \text{ г золота занимает объем } 10,23 \text{ см}^3}{0,031 \text{ г}} \quad x$$

$$x = \frac{0,031 \cdot 10,23}{197,2} = 0,0016 \text{ см}^3.$$

Так как объем равен площади, умноженной на высоту $V = Sh$, то толщина будет: $h = V : S$, или $0,0016 : 4,5 = 0,00036 \text{ см}$, или 3,6 мкм.

Аналогично можно рассчитать и толщину сусального золота. Масса одной книжки сусального золота, имеющей 60 листов 1,25 г. Площадь одного листка равна $12 \cdot 7 = 84 \text{ см}^2$, а всех листов, равна $84 \cdot 60 = 5040 \text{ см}^2$.

Атомный объем золота составит

$$197,2 : 19,28 = 10,23 \text{ см}^3/\text{г-атом},$$

а всей книжки

$$\frac{1,25 \cdot 10,23}{197,2} = 0,0648 \text{ см}^3.$$

Тогда толщина сусального золота выразится так: $h = V : S$, или $0,0648 : 5040 = 0,000013 \text{ см}$, или 0,13 мкм.

Толщину золотого покрытия можно еще рассчитать, исходя из плотности золота, например для тех же колец:

$$\frac{1 \text{ см}^3 \text{ золота имеет массу } 19,3 \text{ г}}{x \text{ см}^3} \quad 0,031 \text{ г}$$

$$x = \frac{0,031}{19,3} = 0,0016 \text{ см}^3,$$

$$0,0016 : 4,5 = 0,00036 \text{ см}, \text{ или } 3,6 \text{ мкм}.$$

При расчете толщины покрытия цветного золота учитывается, кроме того, содержание золота и компонентов лигатуры позолоты в процентах. Например, при расчете толщины зеленого сусального золота надо вычислить его плотность, исходя из состава (75% Au, 25% Ag).

Плотность цветного золота рассчитывают по следующей формуле:

$$d = \frac{d_1}{100} a + \frac{d_2}{100} b + \frac{d_3}{100} c + \dots,$$

или

$$(d_1 a) + (d_2 b) + (d_3 c) + \dots,$$

где d_1, d_2, d_3 — плотности золота и всех компонентов, входящих в состав позолоты, г/см³;

a, b и c — соответственно их содержания, %.

§ 204. Определение благородных металлов на покрытиях различных металлов [4, 11, 14]

1. При определении золота на позолоченных деталях из никеля и молибдена анализируемые детали обрабатывают при нагревании концентрированной азотной кислотой — для растворения молибдена и слабой азотной кислотой — для растворения никеля. При этом образуются белый осадок окиси молибдена MoO_3 и растворимый азотно-кислый никель $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

В содержимое стакана для растворения окиси молибдена приливают 10%-ный раствор щелочи, при этом образуется растворимая соль молибденовой кислоты H_2MoO_4 .

Осадок позолоты отфильтровывают и промывают. Фильтр с осадком сушат, прокаливают и купелируют с 2—3 г пробирного свинца.

2. При определении суммы золота и платины на деталях из никеля, хромированной меди и молибдена, анализ ведут по схеме, описанной в п. 1, с той лишь разницей, что в данном случае определяют сумму золота и платины.

Купелирование производят при 1000°C , после чего королек выдерживают в муфеле в течение 10 мин при 800°C для лучшего отслаивания его от капли.

3. При определении суммы золота, платины и серебра на деталях из меди и молибдена анализируемые детали дважды обрабатывают смесью концентрированных кислот (19 г H_2SO_4 и 1 г HNO_3). Раствор кипятят до удаления окислов азота и серебро в нем определяют титрованием роданистым аммонием.

Сумму золота и платины определяют по схеме, описанной в пп. 1 и 2.

4. При определении золота и платины на деталях из никеля и вольфрама анализируемые детали обрабатывают при слабом нагревании разбавленной азотной кислотой для растворения никеля. Раствор сливают, деталь промывают горячей водой и снова обрабатывают дважды царской водкой для растворения золота. При этом частично растворяется и вольфрам, образуя нерастворимый в воде осадок желтого цвета — окись вольфрама W_2O_5 . Фильтрованием освобождаются от окиси вольфрама, фильтрат упаривают, осадок трижды обрабатывают соляной кислотой, приливают 50 мл воды и золото осаждают солянокислым гидразином.

Осадок золота с фильтром озоляют и купелируют.

В фильтрате определяют платину осаждением каломелью.

5. При определении серебра и платины на деталях из бронзы и молибдена анализируемые детали растворяют при нагревании

в разбавленной азотной кислоте до растворения бронзы. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют серебро весовым способом.

Платину в нерастворившемся остатке определяют каломелью (см. п. 4), предварительно отделив от нее молибден щелочью (см. п. 1).

§ 205. Определение золота в электролитах [7, 14, 24]

Определение золота в богатых цианистых и железистосинеродистых электролитах разрушением их комплексных соединений серной кислотой

От тщательно перемешанного электролита отбирают две-три параллельные пробы, исходя из расчета содержания золота в пробе не менее 50 мг.

Пробы помещают в фарфоровые тигли или стаканы из стекла пирекс, куда приливают двойной объем концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и нагревают на песчаной бане. При этом комплексные соединения золота разрушаются, серная кислота вытесняет цианистый водород и под конец начинает разлагаться с обильным выделением густых белых паров серного ангидрида. Нагревание раствора продолжают почти до полного прекращения выделения белых паров¹.

Золото с помощью восстановителя выделяют в осадок. Раствору дают отстояться в течение 2 ч; затем его разбавляют в 3—4 раза дистиллированной водой, фильтруют через беззольный фильтр и промывают водой.

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, осторожно озоляют в муфеле и прокаливают при $800\text{—}850^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Озоленный осадок заворачивают в свинцовый пакетик весом 2 г и купелируют.

Содержание золота в электролите рассчитывают в граммах на литр, исходя из результатов среднего значения двух параллельных проб.

Приведенный метод определения золота в электролитах хотя и прост, но отличается значительной продолжительностью.

Результаты анализа чаще всего несколько занижены против истинного содержания золота в электролите.

При анализе электролитов с небольшим содержанием золота анализируемый раствор до введения в него серной кислоты рекомендуется выпарить при слабом нагревании до объема 20—25 мл.

¹ Нельзя отбирать пробы электролита пипеткой, втягивая жидкость ртом. Приливать к электролиту серную кислоту и выпаривать смесь можно только в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

*Определение золота
в цианистых электролитах
методом осаждения
солянокислым гидразином*

**§ 206. Определение золота
и серебра в шлифах и кречах
ювелирного производства
пробирно-химическими методами**
[4, 12, 14]

Метод основан на разрушении комплексного цианистого соединения золота $K[Au(CN)_2]$ концентрированной соляной кислотой с последующим осаждением из раствора золота солянокислым гидразином.

В отобранную пробу электролита наливают 30 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и упаривают до объема 10—15 мл. По остывании анализируемого раствора прибавляют 40 мл дистиллированной воды, после чего небольшими порциями при помешивании стеклянной палочкой добавляют 30 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина.

Выпавшее золото отфильтровывают через беззольный фильтр; осадок промывают горячей дистиллированной водой и методически доводят до стадии купелирования.

Результаты анализа имеют отклонение от истинного содержания золота в пределах $\pm 0,2\%$.

Точность анализа может быть повышена, если осадок золота перед купелированием сквартовать с необходимым количеством серебра.

*Определение золота
в цианистых электролитах
осаждением цинком*

Подробности метода приведены на стр. 181.

Расхождение данных анализа указанным методом против истинного содержания золота в электролитах составляет $\pm 0,3\%$.

*Определение золота и серебра
в цианистых электролитах
с применением ионообменных смол*

Для определения золота и серебра в цианистых электролитах применяются различные марки смол — анниониты с большой обменной емкостью по 0,1-н. HCl от 4 до 15 мг-экв/г, как например ДТЭ-10п, АН-2ф, АН-4К, АН-7К, АН-10, АН-15, АН-19, АН-21, АН-22, АН-23, АН-25, АМ и другие.

Хорошие результаты получаются при малой концентрации определяемых металлов в электролитах (менее 10 г/л).

Детали схемы анализа приведены на стр. 186. Продолжительность анализа составляет ~2 ч.

Указанный метод анализа применяют для определения благородных металлов в сточных и промывных водах гальванических цехов, отработанных фиксажных электролитах и других аналогичных материалах.

Метод 1 (при совместном содержании золота и серебра) заключается в растворении пробы анализируемого материала в царской водке с последующим отделением серебра в виде хлорида и осаждением золота гидрохиноном. Серебро после перевода из хлорида в азотнокислое соединение определяют методом титрования роданистым аммонием.

Подготовленную и тонкоизмельченную (до 0,1 мм) пробу анализируемого материала (с содержанием золота и серебра не менее чем по 50 мг) помещают в коническую или круглодонную колбу, куда заливают 50—60 мл царской водки, прикрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане в течение 25—30 мин при 90° С. Раствор упаривают до небольшого объема (но не досуха!), разбавляют дистиллированной водой до 90—100 мл, нагревают до кипения и ставят в темное место на 2—3 ч. Раствор фильтруют через стеклянный фильтр-тигель, осадок промывают водой, подкисленной соляной кислотой (1:100), сливая промывные воды в фильтрат.

Осадок содержит хлористое серебро и примеси разложившегося материала крацевальных щеток, ткани, керамики и прочего мусора.

В фильтрате остается золото, медь, никель, железо, кадмий и другие компоненты, входящие в припой.

В колбу с осадком приливают 20 мл смеси концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 1:1.

Фильтрат упаривают до сиропообразной консистенции, обрабатывают один раз соляной кислотой и разбавляют до 100 мл. Раствор должен быть прозрачным. Золото осаждают гидрохиноном и определяют весовым способом.

Массу золы фильтра и адсорбента определяют по «нулевой» пробе.

Точность анализа по серебру не выходит за пределы $\pm 1\%$, по золоту $\pm 1,5\%$.

Метод 2 (при содержании в анализируемых материалах золота) состоит в растворении анализируемой навески пробы в царской водке с последующей обработкой серной кислотой и осаждением гидрохиноном.

Пробу анализируемого материала (с содержанием золота не менее 50 мг) помещают в коническую колбу, куда заливают 40—50 мл царской водки, прикрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане в течение 25—30 мин при температуре 90° С. Далее анализ проводят двумя способами.

1. Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, сливая промывные воды в общий фильтрат, который затем упаривают при умеренном нагреве до объема 10—15 мл, приливают 20—25 мл H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³) и продолжают упаривание раствора почти досуха. К осадку, состоящему из металлического золота и сернокислых солей, приливают немного воды. После растворения солей раствор фильтруют через плотный фильтр с адсорбентом и осадок промывают дистиллированной водой до полного удаления ионов SO_4^{2-} (проба Ba^{2+}). Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, сушат осторожно, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре 650—700° С. К осадку добавляют серебро 999,9 пробы из расчета соотношения золота к серебру 1:2,5, пробу завертывают в свинцовую фольгу массой 1,0 г и купелируют.

2. Техника осаждения золота гидрохиноном аналогична изображенной в методе 1.

Метод 3 основан на восстановительной тигельной плавке навески пробы анализируемых шлифов или крецов с шихтой и последующем купелировании свинцового сплава.

Отобранную пробу шлифов или крецов тонко измельчают в фарфоровой ступке, берут на аналитических весах навески по 5 г и шихтуют следующими флюсами, г:

Навеска шлифов	Навеска крецов
Сода 10	Сода 10
Окись свинца 10	Селитра 5
Крахмал 2	Бура 5
Бура 10	

Перемешанную шихту загружают в шамотный тигель, сверху покрывают 10 г пробирного свинца и подвергают восстановительной плавке с контрольным анализом шлаков.

Объединенный свинцовый сплав купелируют. Королек, содержащий золото и серебро, тщательно очищают щетинной щеткой и взвешивают на пробирных весах. Затем королек разваривают в азотной кислоте (1:1) и взвешивают полученную золотую корточку.

Содержание золота в пробах рассчитывают в процентах.

При наличии в исходных пробах или применяемых реагентах (например, в пробирном свинце) примесей серебра рекомендуется перед тигельной плавкой вводить в шихту квартовочное серебро (999,9 пробы) в соотношении 1:2,5 к предполагаемому содержанию золота.

Точность указанного метода анализа по золоту до 0,1%. Для серебра результаты определения могут быть занижены до 5%.

§ 207. Определение золота в шлифах и загрязненных растворах ювелирного производства эфирным методом [5, 14]

Метод основан на хорошей растворимости AuCl_3 в этиловом эфире ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), благодаря чему Au^{3+} отделяется от присутствующих в анализируемой пробе примесей других катионов: меди, серебра, свинца, цинка, кадмия, железа, висмута, олова, мышьяка, сурьмы, теллура и платиновых металлов.

При отгонке эфира из экстракта золото определяют непосредственно электрометрическим методом или осаждением из водного раствора солянокислым гидразином.

Золото экстрагируют из солянокислых растворов азотной кислотой, которая не вредит анализу и даже препятствует восстановлению золота в эфирной среде.

Пробу шлифов 5,0 г растворяют в конической колбе на 100 мл при слабом нагревании на песчаной бане в 25 мл азотной кислоты (2:1). После растворения пробы раствор кипятят в течение 20 мин 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). Фильтраты объединяются и в них определяют серебро.

Осадок вместе с фильтром переносят снова в колбу, куда приливают 20 мл царской водки, и упаривают раствор до прекращения выделения окислов азота¹.

К оставшейся массе прибавляют 5 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и небольшое количество дистиллированной воды, оmyвая при этом стенки колбы. К охлажденному солянокислому раствору приливают этиловый эфир. Колбу закрывают пробкой и содержимое ее тщательно взбалтывают 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 нерастворенным осадком, а эфир сливают в круглодонную колбу.

В колбу с осадком приливают 5 мл соляной кислоты (1:2) и эфир и повторяют аналогичным образом извлечение золота. Эту операцию ведут до тех пор, пока эфир не перестанет окрашиваться золотом, т. е. практически 4—5 раз. Золото при этом количественно переходит в слой эфира. Количество эфира для случая четырех извлечений берется из расчета: $20 + 10 + 10 + 10 = 50$ мл на 1 г золота в анализируемой пробе.

¹ При отсутствии в анализируемых шлифах серебра отвешенную пробу растворяют сразу в царской водке, минуя растворение в азотной кислоте.

Все порции эфирных 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 электрометрическим или весовым способом, а также осаждением солянокислым гидразином или восстановлением сернистым газом с последующим прокаливанием и взвешиванием металлического золота.

Результат анализа выводят из двух-трех параллельных проб. Точность анализа в пределах до $\pm 0,2\%$.

Золото из загрязненных золотосодержащих растворов определяют аналогичным методом из солянокислой среды. Для анализа берут 20—50 мл раствора. Результат анализа рассчитывают в граммах золота на литр анализируемого раствора.

§ 208. Определение золота и платины в ювелирных опилочочных сплавах и шлифах [4, 12, 14]

Анализ опилочочных сплавов

Методика предусматривает анализ сплавов двух групп: 1) 58,3% Au и 2—10% Pt; 2) 2—10% Au и 95% Pt.

Анализ сплавов, содержащих 58,3% Au и 2—10% Pt, производят купелированием. При этом наилучшие результаты получают, если к навеске анализируемого сплава 250 мг прикваторовать 400—600 мг серебра; при большей его добавке платина адсорбируется хлористым серебром.

Получаемые золотоплатиновосеребряные корточки разваривают в азотной кислоте двух концентраций (плотность 1,18 и 1,28 г/см³), после чего корточки промывают дистиллированной водой, прокаливают и взвешивают.

Растворы от разваривания корточек для лучшей коагуляции серебра упаривают до начала образования AgNO₃, затем добавляют соляную кислоту и снова упаривают (до обильного выделения окислов азота).

К пробе приливают 20—25 мл дистиллированной воды и раствору дают отстояться в течение 20—30 мин (полноту осаждения контролируют 2—3 каплями HCl).

Отфильтрованное и промытое горячей водой (подкисленной HCl) хлористое серебро должно быть совершенно белым. Раствор снова упаривают до сиропообразной консистенции и обрабатывают соляной кислотой, а затем водой. Массу разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, нагревают до 80—90° С и осаждают платину каломелью (полноту осаждения платины проверяют капельным методом на фильтровальной бумаге с помощью SnCl₂).

Для сплава, содержащего 2—10% Au и 95% Pt, наилучшим методом является химический. Лучшим реагентом для осаждения золота следует считать сернокислое закисное железо (гидразин и гидрохинон одновременно с золотом восстанавливают частично и платину).

Для анализа навеску 250 мг помещают в колбу, накрытую часовым стеклом, растворяют в 30—40 мл царской водки и, выпарив раствор до сиропообразной консистенции, дважды обрабатывают соляной кислотой. Массу растворяют дистиллированной водой до объема 30 мл и осаждают серебро соляной кислотой.

Из фильтрата золото осаждают при температуре 50—60° С (не выше!) раствором сернокислой закиси железа. После 25-мин отстаивания раствора золото отфильтровывают, промывают водой от платины, растворяют в царской водке и вторично пересаждают указанным выше реагентом.

Избыток HCl нейтрализуют несколькими каплями NaOH, раствор нагревают до 80—90° С и платину осаждают восстановлением каломелью¹.

Анализ шлифов

Навеску 3—4 г шлифа растворяют в царской водке и раствор нагревают до 90° С в течение 1 ч. Массу обрабатывают дважды соляной кислотой и затем один раз водой. В осадке остается SiO₂ и AgCl.

Осадок отфильтровывают, вторично обрабатывают соляной кислотой и снова фильтруют и промывают горячей водой до отрицательной реакции на ионы золота и платины.

В фильтрате определяют золото и платину описанным выше методом.

§ 209. Определение золота в золотомедных и золотомедносеребряных сплавах методом квартования с кадмием [4, 25]

При определении золота в сплавах этим методом² кадмий заменяет собой серебро, добавляемое к золотому сплаву при купелировании.

Методика сплавления с кадмием сводится к следующему. Отвешенную на пробирных весах навеску анализируемого сплава 250 мг завертывают в тонкоразвальцован-

¹ Колбы, в которых осаждают платину, должны быть совершенно чистыми (промыты хромовой смесью, чтобы на стенках не задерживалось капель воды). Раствор перед осаждением не следует нагревать выше 90° С, так как иначе при восстановлении платины она будет приставать к стенкам колбы, образуя зеркальную поверхность, трудно поддающуюся отмывке, что ведет к потерям платины.

² Метод рекомендуется для приближенного определения.

ную кадмиевую фольгу, масса которой должна быть в 2,5—3,5 раза больше массы золота, находящегося в сплаве. В связи с этим пробу сплава ориентировочно определяют с помощью пробирного камня.

В фарфоровый тигелек емкостью 10—15 мл отвешивают на технических весах 2 г хлористого калия и 2 г хлористого лития. Соли тщательно перемешивают, и в них помещают завернутую в кадмиевую фольгу навеску анализируемого сплава, которая должна быть полностью покрыта смесью солей. Приготовленную пробу ставят в тигельную печь, нагретую до 650—700° С (при отсутствии электропечи или муфеля сплавление можно произвести на газовой или паяльной горелке). Соли быстро расплавляются, а кадмий с навеской образует жидкий подвижный королек. Тигелек вынимают из печи и по остыванию опускают в фарфоровый стакан с горячей дистиллированной водой.

После растворения солей королек пинцетом переносят в другой стакан с дистилли-

рованной водой, кипятят 10—15 мин, воду сливают, королек промывают два-три раза водой и опускают его в стакан с 20—25 мл подогретой до 70—80° С азотной кислоты (плотность 1,2 г/см³). Разваривание продолжается не менее 1 ч. Затем кислоту сливают и королек осторожно переносят в подогретую азотную кислоту (плотность 1,3 г/см³) и кипятят еще 20 мин. Корольки, как правило, распадаются, но не до пылевидного состояния, и перенести осадок при аккуратной работе можно легко, без потерь.

После обработки кислотами осадок золота кипятят 10—15 мин в дистиллированной воде и тщательно промытое золото переносят в фарфоровый тигель, сушат, прокаливают, взвешивают на пробирных весах и рассчитывают пробу сплава.

Результаты анализа в связи с засадой в золотом корольке кадмия и серебра получаются иногда завышенными против истинного значения на 2—2,5 пробы.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВАХ И ПРОДУКТАХ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

§ 210. Определение благородных металлов методом потенциометрического титрования [26, 27]

Титрование производят при помощи компенсационной установки с потенциометром типа ППТВ с чувствительным гальванометром, позволяющим производить измерение потенциала с точностью ± 1 мв. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод.

Определение палладия в присутствии платины в сплавах

Индикаторным электродом служит палладиевая пластинка.

Необходимые реактивы. 1. Йодид калия 0,03—0,06-м. и 0,01-м. растворы; титр его определяют весовым методом (осаждением AgI) или по титрованному раствору $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$.

2. Сульфат калия х. ч. кристаллический.

Подготовка навески пробы. Навеску пробы сплава в виде мелкой стружки или тонкой ленты 500 мг помещают в стакан или коническую колбу и заливают 15 мл смеси кислот — 1 ч. HNO_3 (плотность 1,37 г/см³) и 4 ч. HCl (плотность 1,13 г/см³). Стакан или колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до полного растворения анализируемой пробы. Раствор упаривают до минимального объема и дважды обрабатывают соляной кислотой, приливая ее по 4—5 мл. Третью обработку пробы производят 5 мл дистиллированной воды.

В растворе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{H}_2(\text{CuCl})_4$; в осадке AgCl .

В колбу приливают ~ 50 мл дистиллированной воды и раствору дают в течение 2 ч отстояться в темном месте.

Осадок хлористого серебра отфильтровывают через тарированный фильтр — тигель с пористым дном, несколько раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, сливая промывные воды в общий раствор, и затем серебро определяют весовым методом. Раствор, содержащий платину и палладий, доводят водой до 250 мл.

Выполнение анализа. Отбирают пипеткой от аликвотной части две-три параллельные пробы по 50 мл.

Ввиду того что соединение платины также взаимодействует с йодистым калием,

в сосуд вводят (произвольное количество) в виде твердой соли или насыщенного раствора сернокислый калий, с которым платина образует малорастворимый хлороплатинат калия. Титрование палладия производят йодистым калием в присутствии осадка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. При содержании платины в сплаве больше, чем палладия, осадок $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ необходимо из раствора удалить.

Титрование производят 0,15—0,3-н. раствором H_2SO_4 при комнатной температуре и как можно быстрее, не дожидаясь постоянного значения потенциала, особенно вблизи эквивалентной точки.

Точность анализа палладия не ниже, чем определения его весовым 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.

Необходимые реактивы. 1. Хлорид одновалентной меди, 0,01—0,05-н. раствор в ~ 1-н. HCl , следует хранить в темной склянке в атмосфере CO_2 .

2. Йодид калия, 0,03—0,06-м. и 0,1-м. растворы.

3. Гидрохинон ($T=0,01\div 0,03$ г/мл).

4. Аскорбиновая кислота, 0,01-м. раствор.

5. Сульфат калия х. ч. кристаллический.

Подготовка навески пробы. Навеску анализируемого сплава (500 мг) подготавливают, как в описанном выше методе.

Раствор, содержащий $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, HAuCl_4 , $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Cl})_4]$ и 2,5% HCl разбавляют дистиллированной водой до 500 мл.

Ход анализа. От раствора, содержащего комплексные хлориды платины, палладия и золота, отбирают 50-мл пипеткой две самостоятельные порции для отбора от каждого по две-три параллельные пробы.

Первую аликвотную часть нагревают до 60—70° С и в ней определяют сначала 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 в нем при ком-

натной температуре палладий титрованием йодистым калием.

В другой аликвотной части раствора с кислотностью 0,1—0,5-н. по HCl или H_2SO_4 определяют при комнатной температуре сумму золота и платины титрованием хлористой медью.

Содержание платины в анализируемой пробе рассчитывают по разности.

Титрование всех элементов производят в атмосфере CO_2 при непрерывном перемешивании раствора.

Точность анализа платины, палладия и золота этим методом выше, чем при определении их весовым методом.

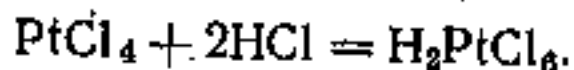
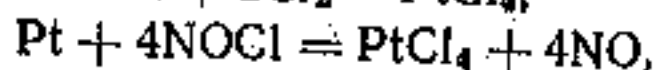
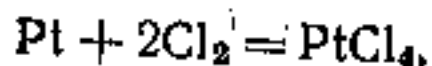
§ 211. Определение платины в платиномедных сплавах методом осаждения из растворов [4, 28]

Осаждение платины хлористым аммонием

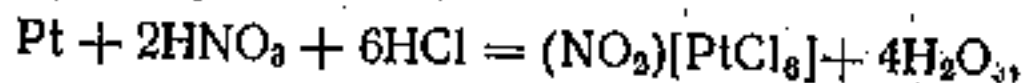
Метод определения платины в платиномедных сплавах заключается в растворении анализируемой пробы сплава в царской водке с последующим осаждением платины хлористым аммонием, муравьиной кислотой или каломелью и взвешиванием прокаленного осадка платины.

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.

При растворении платины в царской водке образуется платинохлороводородная кислота по реакции



Одновременно с этим образуется и нитрозил хлорной платины:



который затем при упаривании раствора до минимального объема — сиропообразной консистенции и двух-трехкратной обработке соляной кислотой разрушается с выделением окислов азота и образованием платинохлороводородной кислоты.

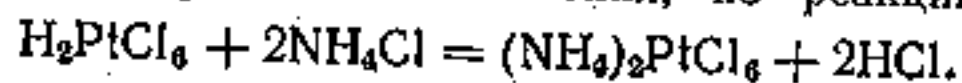
При каждой обработке анализируемого раствора берут 4—5 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и раствор упаривают до минимального объема. Последнюю обработку раствора производят 5 мл дистиллированной воды.

Чтобы избежать потерь платины, растворение последней и обработку ее соляной кислотой и водой следует вести с осторожностью, а посуду с анализируемой пробой прикрывать часовым стеклом.

Выпаренный до минимального объема раствор при последней его обработке водой разбавляют дистиллированной водой до определенного объема (при осаждении платины хлористым аммонием — до 10—15 мл, при осаждении платины муравьиной кислотой или каломелью — до 50—60 мл), после чего из раствора высаживают платину одним из указанных реагентов¹.

Осаждение платины хлористым аммонием

К раствору, содержащему $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, приливают при помешивании на холоду 30 мл насыщенного раствора хлористого аммония. При этом выпадает осадок желтого цвета — хлороплатинат аммония, по реакции



Для полноты осаждения хлороплатината аммония осадку дают отстояться в течение 4 ч при комнатной температуре, после чего фильтруют его через беззольный фильтр и промывают несколько раз 25%-ным раствором хлористого аммония, подкисленным соляной кислотой.

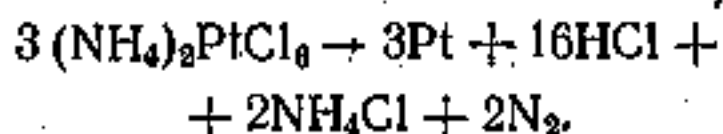
Осадить платину из раствора платинохлороводородной кислоты в виде хлороплатината аммония можно еще следующим образом. Раствор, содержащий $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, разбавляют дистиллированной водой до 30—40 мл и насыщают солью NH_4Cl . После 4-ч отстаивания раствора выпавший осадок хлороплатината аммония фильтруют через беззольный фильтр, а избыток соли хлористого аммония растворяют на фильтре полунасыщенным его раствором; последнюю порцию раствора хлористого аммония слегка подкисляют соляной кислотой.

Хлороплатинат аммония обладает некоторой растворимостью в водных растворах, меньше в насыщенных растворах NH_4Cl (0,003%) и иногда в фильтрате может еще содержаться в растворенном состоянии некоторое количество хлороплатината аммония, поэтому в целях контроля фильтрат и слитые в него промывные воды упаривают до небольшого объема. Если хлороплатинат аммония имеется, то он выпадает в осадок, которому дают отстояться в течение 4 ч, затем его фильтруют, промывают полунасыщенным раствором хлористого аммония и присоединяют к первоначально по-

¹ При наличии в анализируемом сплаве случайных примесей серебра оно после обработки раствора соляной кислотой выпадает в осадок в виде хлористого. Раствор необходимо фильтровать через бумажный фильтр, а осадок хлористого серебра промыть дистиллированной водой, сливая промывные воды в анализируемую пробу.

лученному осадку. Фильтр с осадком хлороплатината аммония сушат в сушильном шкафу при температуре 100°C , затем переносят в тарированный платиновый или в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигелек, озоляют и прокаливают в электромuffleной печи, поднимая постепенно температуру до 850°C .

Хлороплатинат аммония разлагается по реакции



По окончании выделения продуктов разложения крышку с тигля снимают и продолжают прокаливать в течение нескольких минут при доступе воздуха и температуре около 900°C . Затем тигель с металлической платиной охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах¹.

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, при надавливании давать кусочки с металлическим блеском.

Содержание платины в сплаве (в пробах) рассчитывают, вычтя из полученной общей массы тигля с осадком массу пустого тигля и золы фильтра, по формуле

$$\text{Pt} = \frac{a \cdot 1000}{a_1}$$

где a — масса платины после прокаливания, г;

a_1 — масса навески анализируемого сплава, г.

Из благородных металлов определению платины указанным реагентом мешает только иридий, образуя осадок хлороиридата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, остальные металлы платиновой группы при данных условиях в осадок не выпадают.

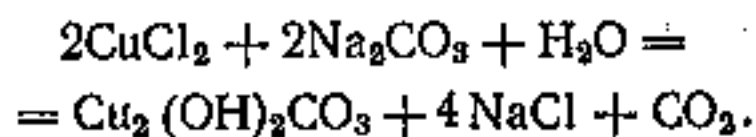
Этот метод определения платины очень прост, но мало производительен — продолжительность анализа более 10 ч.

При правильном выполнении методики точность анализа достигает ± 3 пробы, чаще с заниженными результатами. При анализе с небольшими навесками пробы, а также с малым содержанием платины в сплавах, результаты получаются неудовлетворительными.

Осаждение платины муравьиной кислотой

К раствору, содержащему $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, приливают 10—15 мл насыщенного раствора

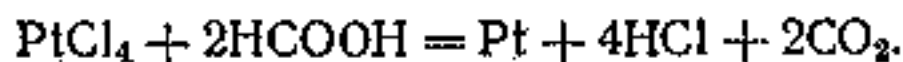
углекислого натрия. Выпадает нерастворимый в воде зеленовато-синий основной карбонат меди по реакции



При 10—15-мин стоянии раствора с избытком реактива достигается почти полное осаждение меди.

Осадок основной углекислой меди фильтруют через плотный фильтр и тщательно несколько раз промывают дистиллированной водой до полного удаления следов платины, сливая промывные воды в фильтрат.

К фильтрату прибавляют 0,5 г уксуснокислого натрия, приливают 3—5 мл муравьиной кислоты (до сильного запаха) и кипятят в течение 50—60 мин до полной коагуляции платины и осветления раствора. Кипячение следует вести под часовым стеклом и следить за тем, чтобы объем раствора в колбе не уменьшался. Выпадает черный осадок платины по реакции



Отстоявшийся в течение 5—6 мин осадок платины фильтруют через беззольный фильтр, промывают дистиллированной водой, подкисленной муравьиной кислотой (100:1), а затем чистой водой. Фильтр с осадком платины сушат в сушильном шкафу при 110°C , затем переносят в тарированный платиновый или в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в электромuffleной печи при 600 — 700°C до постоянной массы. Осадок прокаленной платины должен быть светло-серого цвета, но не черного или темного.

Тигель с платиной переносят в эксикатор и по осаждении до комнатной температуры взвешивают на аналитических весах.

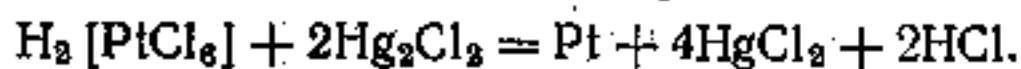
Указанный метод определения платины в сплавах $\text{Pt} - \text{Cu}$ длится 10 ч, а иногда и более. При правильном выполнении методики точность анализа достигает ± 5 проб. Завышенные результаты получаются в случае неполного осаждения меди из раствора углекислым натрием, в результате чего оставшаяся медь в растворе осаждается вместе с платиной при действии муравьиной кислоты; заниженные результаты анализа получаются при недостаточной отмывке осадка основной углекислой меди от платины.

Осаждение платины каломелью

Раствор, содержащий $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, нагревают на песчаной бане до 80 — 90°C , в него добавляется в качестве восстановителя на кончике небольшого шпателя каломель. Раствор продолжают нагревать при указанной температуре в течение 1,5—2 ч, и за этот период в него еще дважды добавляют небольшими порциями каломель при тща-

¹ Осадок хлороплатината аммония можно прокаливать и не в тарированном тигле, но в этом случае его следует фильтровать через адсорбент и время прокаливания осадка платины продлить.

тельном взбалтывании. Раствор обесцвечивается за счет выпадения черного осадка металлической платины по реакции



На дне посуды вместе с остатком платины должен быть небольшой осадок непрореагировавшей каломели, который служит показателем того, что она была взята в достаточном количестве.

Полученный осадок платины фильтруют через беззольный фильтр, промывают несколько раз водой, подкисленной соляной кислотой, и сушат в сушильном шкафу при 110°C . Высушенный фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы тарированный платиновый или фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в электромuffleйной печи (под тягой, так как выделяются пары ртути) при 700°C , охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на пробирных весах.

Метод определения платины в сплавах осаждением из растворов каломелью очень прост и производителен — в течение рабочего дня можно проанализировать шесть навесок сплава. Точность анализа ± 2 пробы, в основном с заниженными результатами.

Аналізу мешает присутствие в анализируемом сплаве палладия, который при действии каломели осаждается вместе с платиной; родий, иридий и рутений каломелью не осаждаются.

§ 212. Определение платины и золота в сплавах

**платина — золото — серебро — медь
восстановлением золота
нитритом натрия,
платины — каломелью [4, 29]**

Навеску анализируемого сплава 250 мг растворяют в царской водке и трижды обрабатывают концентрированной соляной кислотой для разрушения нитрозосоединений. Выпавшее в осадок хлористое серебро фильтруют через плотный фильтр.

Фильтрат, содержащий платину, золото и медь, нитруют, 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 двумя способами: а) купелированием осадка со свинцом или весовым способом и б) обработкой осадка на фильтре горячим раствором сер-

ной кислоты крепостью 1:4 до полного растворения гидрата окиси меди с последующей промывкой несколько раз водой и прокаливанием в тарированном тигле.

В нитритный раствор, содержащий платину, осторожно небольшими порциями вводят концентрированную соляную кислоту для разрушения нитрокомплексов платины. Раствор кипятят в течение 1—1,5 ч, периодически добавляют небольшими порциями соляную кислоту до прекращения выделения окислов азота. Массу дважды упаривают с соляной кислотой, растворяют в 50 мл дистиллированной воды и осаждают платину каломелью.

Точность результатов анализа: по платине занижена до 2 проб, по золоту в основном занижена до 2 проб и в некоторых случаях вследствие неполного растворения меди в H_2SO_4 завышена до 1,5 пробы.

§ 213. Определение платины в платиномедных сплавах методом купелирования [4, 5, 18, 20, 24, 30]

Метод определения платины в бинарном сплаве Pt—Cu состоит в том, что навеску анализируемого сплава 25—50 мг купелируют с присадкой в качестве коллекторов десятикратного количества золота и трехкратного количества (по отношению к сумме Pt—Au) серебра. Полученный платино-золотосеребряный королек прокатывают в корточку и для удаления из нее серебра разваривают в серной кислоте, а платино-золотую корточку взвешивают.

Купелирование. Свинцовые сплавы, содержащие платину, следует купелировать при высокой температуре ($1000\text{—}1050^\circ\text{C}$), так как только в этом случае будет обеспечено максимальное удаление свинца из королька. Особенно необходимо следить за температурой муфеля к концу процесса, когда отношение свинца к сплаву Pt—Ag сильно понижается; для увеличения температуры рекомендуется немного прикрывать дверцу муфеля, продвигать каплю вглубь его и подогревать пространство близ капель кусками раскаленного древесного угля. К концу купелирования температура должна быть 1070°C .

Купелирование платиносодержащих свинцовых сплавов сопровождается некоторыми особенностями:

1. Бликование королька в последней стадии купелирования не наблюдается.

2. При недостаточной температуре купелирования на корольке остается тонкий слой расплавленного глета, который после потускнения королька не позволяет ему закрепиться на капели: королек скользит на капели как ртуть на гладкой поверхности, и только после перемещения капли в переднюю часть муфеля королек закрепляется на ней.

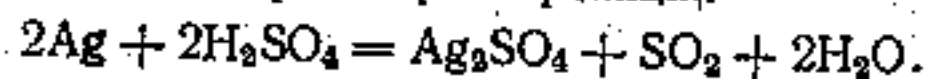
3. Королек, содержащий платиновые металлы, подобно серебру, поглощает кислород и при охлаждении в некоторых случаях энергично выделяет его, что ведет к росту королька, сопровождаемому потерей металла; охлаждать при выносе их из муфеля рекомендуется в струе горящего газа.

4. Вид королька, содержащего платиновые металлы, отличается некоторыми особенностями: корольек не имеет правильной шарообразной формы, а всегда несколько сплюснут; поверхность его 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 с добавкой золота и квартовочного серебра.

Охлажденные корольки сплава Ag—Au—Pt снимают с капелей маленькими плоскогубцами и обжимают их дважды с поворотом на 90 град., чтобы выкрошить частицы капли с нижней его поверхности, и тщательно очищают щетинной щеточкой; при этом для контроля рекомендуется просматривать нижнюю поверхность королька с помощью лупы.

Подготовленные таким образом корольки расплющивают на полированной наковальне и прокатывают на ручных полированных вальцах в ленту толщиной 0,10—0,15 мм и свертывают в виде восьмерки. Для получения правильных и хорошо сходящихся результатов необходимо, чтобы корточки были прокатаны до одинаковой толщины.

Разваривание корточки. Платинозолото-серебряную корточку разваривают в концентрированной серной кислоте (без хлора и азотной кислоты) плотностью 1,84 г/см³ 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 огнеупорную посуду из кварца или стекла «пирекс». Температуру кислоты необходимо контролировать 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 кислоты 10 мин и в третьей порции 5 мин.

При смене каждой порции кислоты корточку промывают несколько раз горячей дистиллированной водой. По окончании разваривания и промывки корточку переносят в фарфоровый тигелек. Для этого

колбу заполняют холодной дистиллированной водой до краев, закрывают ее фарфоровым тигельком нужного размера и опрокидывают колбу вверх дном, удерживая шейку колбы в тигельке. Платинозолотая корточка падает на дно тигелька, и колбу быстро убирают. Излишнюю воду из тигелька сливают, а корточку, находящуюся в тигле, сушат и прокаливают в муфеле при 600—700° С. По охлаждении корточку взвешивают на пробирных весах.

Содержание платины в сплаве рассчитывают по формуле (в пробах)

$$\text{Pt} = \frac{(a - a_1) 1000}{a_2},$$

где a — масса платинозолотой корточки, мг;

a_1 — масса присадки золота, мг;

a_2 — масса навески анализируемого сплава, мг.

Точность анализа этим методом для 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 пробы к навеске анализируемого сплава. В этом случае увеличивают добавку квартовочного серебра до 12—15-кратного количества к массе навески платинового сплава. Веркблей с содержанием платины и серебра купелируют при 950—1000° С. Платиносеребряную корточку разваривают в разбавленной серной кислоте ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$). Платиновая корточка при разваривании, как правило, распадается на мелкие частицы и даже до порошкообразного состояния (серого цвета).

Выделенную платину лучше всего фильтровать через маленький беззольный фильтр с адсорбентом с последующей промывкой осадка на фильтре горячей водой, просушиванием, озоленим и прокаливанием его в муфельной печи.

Метод определения платины в сплавах квартованием с 12—15-кратным количеством серебра, как правило, дает заниженные результаты на 3—5 проб. Точность анализа можно повысить при купелировании навески анализируемого сплава с синтетическими контрольными чеками.

§ 214. Определение платины, золота и серебра в сплавах

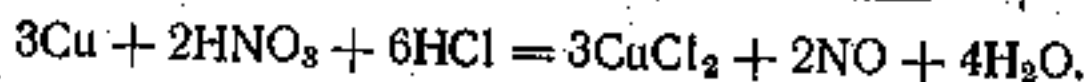
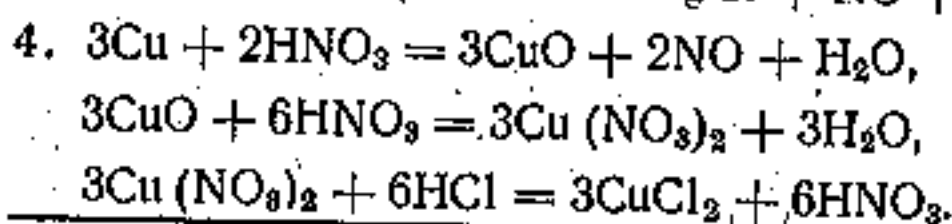
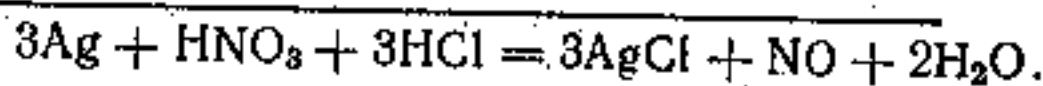
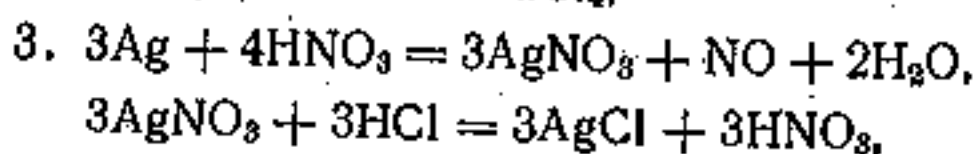
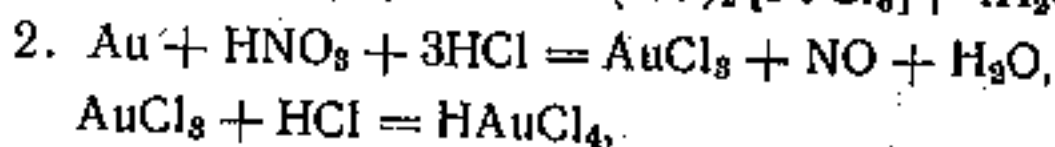
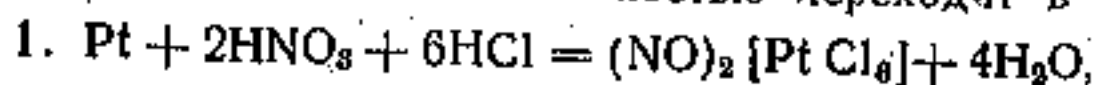
платина — золото — серебро — медь
эфирным методом [5, 14]

Метод основан на высокой растворимости соли трехвалентного золота в этиловом эфире ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), вследствие чего Au^{3+}

отделяется от присутствующих в анализируемой пробе других катионов: платины, серебра, меди и др.

После отгонки эфира из экстракта золото определяют непосредственно электрометрическим методом или осаждением из водного раствора солянокислым гидразином, платину, находящуюся в водном слое, определяют осаждением каломелью; серебро — весовым способом. Метод прост и дает хорошие результаты анализа.

От тонкоразвальцованной пластинки или мелкой стружки анализируемого сплава отвешивают на пробирных весах две-три параллельные навески по 200—500 мг. Пробы ссыпают в конические колбы или стаканы (желательно из стекла «пирекс») емкостью 100 мл и растворяют их при слабом нагревании на песчаной бане в минимальном объеме царской водки. Растворение сплава протекает по реакциям:



В раствор переходят платина в виде платинохлористоводородной кислоты и частично нитрозила хлорной платины, золото в виде золотохлористоводородной кислоты и медь в виде хлорной меди; в осадок выпадает хлористое серебро.

Для перевода комплексного соединения нитрозила хлорной платины в платинохлористоводородную кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ раствор упаривают до сиропообразной консистенции, которую обрабатывают два-три раза 4—5 мл концентрированной соляной кислоты. Для предотвращения восстановления золота раствор нельзя выпаривать досуха, иначе необходимо будет добавлять несколько капель хлорной воды.

К выпаренной до минимального объема массе при последней обработке соляной кислотой приливают 50 мл дистиллированной воды и фильтруют осадок хлористого серебра через двойной фильтр. Осадок хлористого серебра, содержащий адсорбированные платину и золото, промывают несколько раз дистиллированной водой, объединяют промывные воды с фильтром, содержащим платину и золото, и затем определяют серебро весовым методом.

Фильтрат подкисляют 5 мл концентриро-

ванной соляной кислоты, золото выделяют экстрагированием этиловым эфиром.

Из оставшегося водного раствора определяют платину осаждением каломелью.

Недостаток метода — возможность потерь платины и золота, адсорбируемых хлористым серебром. Для повышения точности анализа рекомендуется производить переосаждение хлористого серебра.

Инженером Армянского научно-исследовательского горнометаллургического института (НИГМИ) К. В. Миносян проверен для экстрагирования золота из солянокислых растворов полиэтиленгликоль $[\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}]$, хорошо экстрагирующий ионы Au^{3+} и не огнеопасный при работе.

Золото экстрагируют 0,5%-ным раствором полиэтиленгликоля в метилхлориде. При трехкратном экстрагировании золото полностью переходит в экстракт и отделяется

от присутствующих компонентов: платины, палладия, никеля, меди, теллура и селена.

§ 215. Определение платины, палладия и серебра в сплавах платина — палладий — золото — медь [4, 29, 31]

Навеску анализируемого сплава 250 мг растворяют в царской водке и три раза упаривают с концентрированной соляной кислотой для полного разрушения нитрозо-соединений.

В осадок приливают 1—2 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл дистиллированной воды, раствор кипятят 10—15 мин и после 2—3-х отстаивания в темном месте фильтруют через предварительно тарированный стеклянный нутч-фильтр под вакуумом. Осадок хлористого серебра промывают водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и под конец чистой водой.

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 фурфуральдоксимины палладия отфильтровывают через тарированный стеклянный нутч-фильтр, промывают водой, сушат при 110°C до постоянной массы и взвешивают. Коэффициент пересчета на палладий 0,2669.

Фильтрат, содержащий платину и медь, упаривают почти досуха, осадок для разрушения β -фурфуральдоксима¹ несколько раз обрабатывают царской водкой, а затем для разрушения нитрозосоединения обрабатывают три раза концентрированной соляной кислотой. Массу растворяют в 50 мл воды, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты и осаждают платину каломелью. При содержании в сплаве до 50% палладия точность анализа по палладию составит $\pm 0,2\%$ и по платине до 1%. С повышением 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.

§ 216. Определение платины, золота и серебра в шлифах и кречах

ювелирного производства [12, 14]

Шлифы и кречы могут содержать платину, золото, серебро, медь и железо. От подготовленной пробы шлифа или креча отбирают навеску 3,0 г и в колбе обрабатывают 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 осадок 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 промывают 3—4 раза горячей водой².

В осадке определяют серебро, а в растворах и промывных водах, слитых вместе, — платину и золото.

Осадок вместе с фильтром помещают в колбу, приливают 30 мл смеси, состоящей из равных объемов воды, серной кислоты (плотность $1,84\text{ г/см}^3$) и азотной кислоты (плотность $1,40\text{ г/см}^3$), и нагревают на пес-

чаной бане до появления белых паров серного ангидрида. Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой до 100—120 мл и кипятят несколько минут до растворения солей. По охлаждении в раствор приливают 1—2 мл железоаммонийных квасцов, и серебро определяют титрованием роданистым аммонием.

Раствор, содержащий платину и золото, упаривают в колбе на песчаной бане до минимального объема (но не досуха), трижды обрабатывают концентрированной соляной кислотой с выпариванием до минимального объема.

Осадок разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, добавляют в раствор 600—700 мг соли сернокислого закисного железа и нагревают до $80\text{—}90^{\circ}\text{C}$ (чтобы избежать выпадения платины) и спустя 15 мин фильтруют выпавшее металлическое золото. Осадок золота промывают горячей водой, сливая промывные воды в общий раствор, содержащий платину.

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, сушат, осторожно озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре $650\text{—}700^{\circ}\text{C}$. Золото в осадке определяют методом купелирования.

Платину из раствора высаживают каломелью.

§ 217. Определение палладия, и серебра в сплавах

платина — серебро — никель

методом осаждения:

палладия — β -фурфуральдоксимом, серебра — ионом хлора¹ [19, 31, 32]

Применение β -фурфуральдоксима ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) для количественного определения палладия имеет следующие преимущества по сравнению с применением диметилглиоксима. Осадок фурфуральдоксимины палладия $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ имеет небольшой объем, что позволяет оперировать с большими навесками анализируемого сплава для повышения точности анализа. Использование β -фурфуральдоксима дает возможность определять палладий непосредственно взвешиванием, что ускоряет ход анализа и не требует дополнительного оборудования, необходимого для прокаливания осадка в токе водорода. Фурфуральдоксимины палладия имеет кристаллическое строение, его осадок легко отфильтровывается и промывается.

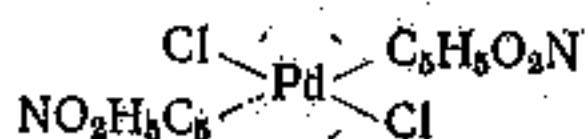
При взаимодействии солянокислых растворов комплексных хлористых соединений PdCl_2 и PdCl_4 с водным раствором β -фурфуральдоксимины образуется желтый осадок — трансдихлоридифурфуральдоксимины палладия $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$, имеющий сле-

¹ Платина частично образует с β -фурфуральдоксимом стойкое соединение, которое разрушается полностью лишь при неоднократной обработке его царской водкой.

² Если в анализируемой пробе содержится очень много железа [проба с NH_4CNS или $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$], которое может преждевременно осажждать золото во время обработки осадка царской водкой, то навеску необходимо предварительно обработать концентрированной соляной кислотой и лишь затем растворять в царской водке.

¹ В сплаве могут присутствовать также сурьма и медь.

дующую структурную формулу:



Это соединение палладия не растворяется в воде и плохо растворяется в обычных органических растворителях: бензоле, хлороформе, ацетоне, эфире, спирте и др. Оно устойчиво к действию крепких минеральных кислот.

Растворение сплава. Пробу анализируемого сплава с примерным содержанием в ней (50—100 м²) 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 высоким содержанием серебра в царской водке растворяются с трудом вследствие образования на поверхности сплава нерастворимой пленки хлористого серебра. Высокопробные же сплавы (выше 60% Pd) в свою очередь трудно растворимы в азотной кислоте вследствие большого количества палладия и присутствия никеля.

Навески низкопробных сплавов растворяют в 7—10 мл крепкой азотной кислоты (плотность 1,33—1,4 г/см³) при нагревании на песчаной бане.

Навески высокопробных сплавов растворяют в 5—7 мл царской водки (HNO₃ + 3HCl) при нагревании на песчаной бане.

Определение серебра. К раствору, полученному при растворении низкопробного сплава в азотной кислоте, приливают 5—7 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³).

Растворы, полученные при растворении навески как в азотной кислоте, так и в царской водке, сливают вместе, упаривают до небольшого объема (сиропообразной консистенции), дважды обрабатывают соляной кислотой (плотность 1,19 г/см³) и упаривают почти досуха.

В остывшую колбу с расплывшимся осадком добавляют 5 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), слегка подогревают и растворы вместе с осадком переносят в стакан емкостью 400 мл. Для лучшей коагуляции хлористого серебра в стакан добавляют 100 мл дистиллированной воды, раствор кипятят в течение 30—60 мин и ставят его на 2—3 ч в темное и теплое место.

Затем хлористое серебро фильтруют че-

кисленной соляной кислотой, и под конец чистой водой. Все промывные воды сливают в раствор палладия.

Серебро определяют весовым способом.

Определение палладия. Фильтрат с промывными водами доводят до объема 100—150 мл и из него осаждают палладий 1%-ным водным раствором β-фурфуральдоксима. Для полноты осаждения берут примерно 30—35 мл 1%-ного раствора фурфуральдоксима на каждые 50 мг палладия.

Полученный светло-желтый осадок фурфуральдоксимины палладия фильтруют через предварительно вывешенный стеклянный нутч-фильтр (тигель № 4), промывают два раза водой, подкисленной соляной кислотой (1%-ный раствор), и затем чистой дистиллированной водой. Осадок в виде комплексного соединения палладия сушат до постоянной массы при температуре 110°С и взвешивают.

Массу осадка фурфуральдоксимины палладия умножают на фактор пересчета 0,2669 и затем рассчитывают его содержание в процентах или в пробах анализируемой навески по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 0,2669 \cdot 100}{a_1},$$

где a — масса фурфуральдоксимины палладия, мг;

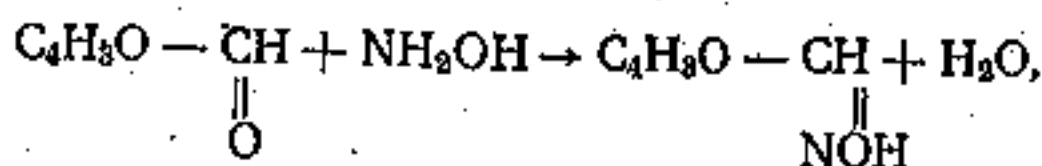
a_1 — навеска анализируемого сплава, мг.

Точность анализа данного метода значительно выше, чем при осаждении палладия диметилглиоксимом, с конечными результатами в пределах ± 2 пробы по палладию.

Приготовление β-фурфуральдоксима. В небольшом объеме воды растворяют (двойное количество против теоретического расчета) солянокислый гидроксилламин, приливая к последнему небольшими порциями теплую дистиллированную воду при энергичном помешивании раствора. К этому раствору постепенно прибавляют расчетное количество свежеперегнанного фурфуrolа. Реакционная смесь при этом разогревается и принимает темную окраску.

По охлаждении раствора¹ в течение 8—10 ч на дне колбы образуются хорошо сформированные длинные тонкие иглы фурфуральдоксима, имеющие температуру плавления 84—85°С.

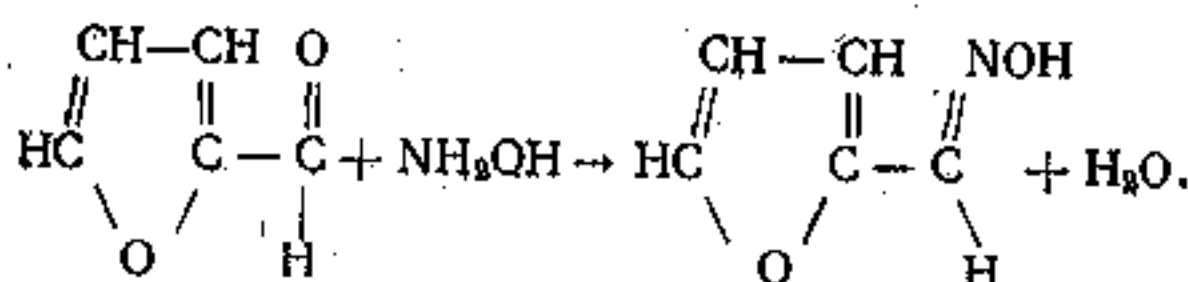
Получение β-фурфуральдоксима идет по следующей реакции:



рез предварительно тарированный стеклянный нутч-фильтр. Осадок хлористого серебра промывают холодной водой, слегка под-

¹ Кристаллизацию β-фурфуральдоксима можно ускорить, если колбу с реакционной смесью резко охладить в токе холодной воды.

или



Если β -фурфуральдоксим получают из технически чистого фурфуrolа, он содержит некоторые загрязнения; в этом случае его несколько раз подвергают перекристаллизации из 10%-ного водного раствора спирта.

§ 218. Определение палладия в электролитах [11, 19, 31, 32]

Для палладирования различных изделий и деталей применяют в основном фосфатные и нитритные электролиты, в состав которых входят: в фосфатные электролиты — фосфорнокислый аммоний, фосфорнокислый натрий, хлористый палладий и бензойная кислота или хлорпалладиеводородная кислота, фосфорнокислый аммоний, фосфорнокислый натрий, хлористый аммоний и водный раствор аммиака; в нитритные электролиты — хлорпалладит натрия и хлористый натрий или азотнокислый аммоний, аммиак и диаминопалладийнитрит¹.

Метод определения палладия в электролитах заключается в обработке анализируемой пробы соляной кислотой и осаждении палладия из солянокислого раствора β -фурфуральдоксимом ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$). По массе полученного осадка фурфуральдоксимины палладия $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ рассчитывают содержание палладия в электролите.

Ход анализа. От тщательно перемешанного электролита отбирают две-три параллельные пробы с таким расчетом, чтобы содержание палладия в каждой пробе было не менее 50 мг. Пробы помещают в фарфоровые тигли или стаканы из стекла «пирекс» и, если они велики по объему, упаривают до объема 5—7 мл. По остывании растворов приливают 10 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и продолжают упаривать до сиропообразной консистенции, затем еще дважды обрабатывают соляной кислотой указанной концентрации и упаривают почти досуха.

В остывшие тигли или стаканы с осадками приливают 5 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), слегка подогревают, добавляют 100 мл дистиллированной воды и растворы кипятят в течение 30 мин, после чего им дают отстояться в течение 2—3 ч.

Если при этом выпал осадок AgCl , его фильтруют через двойной бумажный фильтр, промывают водой, слегка подкис-

ленной соляной кислотой, и под конец чистой водой. Все промывные воды сливают в общий раствор, из которого осаждают палладий 1%-ным водным раствором β -фурфуральдоксима. Количество 1%-ного раствора β -фурфуральдоксима для осаждения палладия берут из расчета: на 50 мг палладия 30—35 мл раствора.

Выпавший по истечении 10—15 мин светло-желтый осадок фурфуральдоксимины палладия фильтруют через тарированный стеклянный нутч-фильтр (тигель № 4), промывают два раза водой, подкисленной соляной кислотой (1%-ный раствор), и затем чистой дистиллированной водой. Далее осадок в виде комплексного соединения палладия сушат в термостате при температуре 105—110°С до постоянной массы и взвешивают.

Для вычисления содержания палладия массу осадка фурфуральдоксимины палладия умножают на фактор пересчета 0,2669 и затем рассчитывают его количественное содержание в литре электролита.

Точность анализа указанным методом $\pm 0,25\%$ против истинного содержания палладия в электролите.

§ 219. Определение благородных металлов в бедных материалах [4]

Для бедных материалов, содержащих не более 1% благородных металлов, наиболее точен пробирный анализ.

В практике работы лаборатории могут встретиться разнообразные бедные материалы, такие как платинированный асбест и силикагель (0,8—2,5% Pt); битая кино- и рентгенопленка (0,5—0,6% Ag); выломки печей и бой тиглей (0,1—2,0% драгоценных металлов); елочные 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 др. Указанные материалы условно можно разделить на три группы, содержащие большое количество: а) кремнекислоты, б) окислов железа и в) серы.

Величина навески опробуемого материала зависит от содержания благородных металлов. Для получения королька золота массой не менее 0,2 мг величина навески обычно составляет 20—100 г. Количество восстановителя или окислителя для различных материалов подбирают в зависимости от характера обрабатываемого материала.

Количество восстанавливаемого свинца

¹ Подробно приготовление электролитов описано в работе [11].

для возможно полного извлечения золота и серебра при малых навесках опробуемого материала (30 г) должно приблизительно равняться навеске этого материала, а при больших — составлять 30—40% от навески материала.

**§ 220. Контроль полноты
разделения и осаждения
благородных металлов
методом хроматографии¹
[14, 33—37]**

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 (нанесенную на фильтровальную бумагу) каплей реагента, при котором получается цветное пятно. Цвет и интенсивность окрашивания пятна указывает на присутствие в растворе того или иного компонента.

Анализ облегчается, если предварительно известны содержащиеся в анализируемой пробе интересные компоненты.

Их можно определить также капельным методом.

Маленькую стружку металла или крупинку материала растворяют в царской водке, которую затем выпаривают, к оставшейся массе приливают 2—3 капли дистиллированной воды и смачивают этим раствором фильтровальную бумагу; определяют необходимые компоненты.

При наложении капли раствора на фильтровальную бумагу необходимо соблюдать следующие условия:

1) капля раствора не должна свисать с кончика капилляра и падать на бумагу; пятно небольшого размера следует получать лишь за счет прикосновения капилляра к бумаге;

2) первое пятно реагента должно быть по возможности круглым, тогда при наложении капли испытуемого раствора она будет равномерно покрывать пятно и окраска будет отчетливее видна.

Необходимая аппаратура. 1. Капилляры — стеклянные трубочки диаметром 2—3 мм, один конец которых вытянут в тонкий капилляр.

2. Флаконы на 30—50 мл с притертыми пробками для хранения реактивов.

3. Фильтровальная бумага.

Необходимые реактивы. 1. Царская водка.

2. Раствор хлористого олова (SnCl_2), который готовят следующим образом.

Развальцованное и мелко нарезанное металлическое олово растворяют в концентрированной соляной кислоте при кипячении в течение 30—40 мин, затем для предотвращения окисления олова в колбу с раствором SnCl_2 опускают 2—3 гранулы металлического олова¹. Реактив SnCl_2 , помещенный в склянку с притертой пробкой, может сохраняться в течение нескольких месяцев.

3. Концентрированный раствор аммиака.

4. Диметилглиоксим (насыщенный спиртовой раствор).

5. β -нитрозо- α -нафтол (10%-ный спиртовой раствор).

**Открытие золота, платины
и палладия раствором SnCl_2**

Золото. На фильтровальную бумагу спускают из капилляра каплю хлористого олова (SnCl_2), затем в центр образовавшегося пятна наносят другим капилляром каплю испытуемого раствора. В присутствии золота появляется темно-коричневое или бурое пятно (в зависимости от содержания) металлического золота.

Платину открывают аналогично золоту. В присутствии платины появляется желто-оранжевое пятно H_2PtCl_4 , интенсивность окраски которого пропорциональна количеству содержащему 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 спускают каплю реактива хлористого олова, затем в центр образовавшегося влажного пятна наносят каплю испытуемого раствора и снова каплю хлористого олова (медленно спуская ее из капилляра). При постепенном всасывании второй порции хлористого олова платина оттесняется 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 в золотом сплаве платины или палладия с помощью SnCl_2 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: если в сплаве присутствует платина, пятно

¹ Процесс растворения олова в соляной кислоте можно значительно ускорить, если в колбу с оловом и соляной кислотой опустить на время растворения платиновую проволоку или какой-либо платиновый предмет. При этом образуется гальваническая пара Sn-Pt .

¹ Метод проверен инж. А. А. Быковой.

не меняется, если палладий — желтизна пятна обесцвечивается (при незначительном количестве палладия) или приобретает грязно-розовый цвет.

Сплав платины с палладием. При нанесении капли испытуемого раствора на влажное пятно SnCl_2 образуется оранжево-желтое пятно; при обработке пятна парами аммиака в центре пятна появляется грязно-желтый или грязно-оранжевый оттенок платины, а по краям пятна — грязно-розовый палладия.

Более характерную реакцию с палладием дает диметилглиоксим или β -нитрозо- α -нафтол.

Открытие палладия в сплавах
 Au-Pd и Au-Pd-Pt диметилглиоксимом

На фильтровальную бумагу наносят каплю диметилглиоксима, в центр влажного пятна спускают каплю испытуемого раствора, в присутствии палладия образуется желтое пятно. Золото и платина с диметилглиоксимом не дают окрашивания, поэтому даже следы палладия в сплаве легко обнаруживаются. Если при нанесении испытуемого раствора на влажное пятно диметилглиоксима желтое пятно не образуется, то в центр этого бесцветного влажного пятна спускают каплю SnCl_2 , при этом образуется кольцо или пятно с центром коричневого цвета, а при наличии в сплаве платины — по краям желто-оранжевого цвета.

Открытие палладия реактивом
 β -нитрозо- α -нафтол

На фильтровальную бумагу спускают каплю реактива (по возможности небольшую), в центр образовавшегося желтого пятна (от реактива) спускают каплю испытуемого раствора при медленном всасывании. Реакция при этом имеет немного замедленное действие.

Золото в присутствии палладия дает пятно, окрашенное в центре 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 спускают из капилляра каплю SnCl_2 , 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 и также через некоторое время исчезает.

Палладий открывается сразу после наложения испытуемого раствора на влажное пятно диметилглиоксима: получается желтое пятно палладия; после обработки пятна парами аммиака на периферии образуется розовое кольцо никеля.

В табл. 95 приводятся цвета различных пятен благородных металлов, получаемых при воздействии различных реагентов капельным методом.

Таблица 95

Цвета пятен благородных металлов при действии реактивов капельным методом

Компоненты, содержащиеся в анализируемом растворе	Результат действия реактива		
	хлористое олово	раствор диметилглиоксима	раствор β -нитрозо- α -нафтола
Золото	Темно-коричневое или бурое пятно	—	Коричневое пятно
Платина	Оранжевое или желтое пятно	—	Цвет пятна почти аналогичен цвету самого реагента
Палладий	Желто-бурое пятно с последующим появлением зеленой капли	Желтое пятно	Серое или темно-серое пятно

Компоненты, содержащиеся в анализиру- емом растворе	Результат действия реактива		
	хлористое олово	раствор диметилглиоксима	раствор β-нитрозо-α-наф- тола
Золото и платина	$\text{SnCl}_2 +$ +испытуемый раствор+ + SnCl_2 — в центре тем- но-коричневое пятно зо- лота, на периферии жел- то-оранжевое кольцо платины. При обработке пятна парами аммиака желтое пятно не изменя- ется (отличие от палла- дия)	Цветное пятно не об- разуется. При действии в центр влажного пятна SnCl_2 коричневое пятно золота, по краям желтое платины	Коричневое или бу- рое кольцо золота. Трудноулавливаемый желтый осадок пла- тины
Золото и палладий	В центре темно-корич- невое пятно золота, вок- руг желто-бурое палла- дия, переходящее в гряз- но-зеленое кольцо. При обработке аммиаком желтизна палладия блед- неет или исчезает при его незначительном количест- ве	Желтое пятно палла- дия, золото окрашивания не дает	Серое или темно- серое пятно палладия, по краям коричневое или темно-бурое коль- цо золота
Платина и палладий	Оранжево-желтое пят- но, переходящее по кра- ям в зеленое. При обра- ботке аммиаком в центре грязно-оранжевое пятно платины, по краям гряз- но-розовое пятно палла- дия	Желтое пятно палла- дия, платина окрашива- ния не дает	Коричневое или бу- рое кольцо золота, в центре серое пятно палладия. Присутст- вие платины неотли- чимо
Золото и никель	—	Диметилглиоксим + ис- пытуемый раствор + + NH_4OH дают розовое пятно никеля, в центре пятна + SnCl_2 коричневое кольцо золота; розовое пятно никеля по краям постепенно исчезает	—
Платина и никель	—	При наличии Pt ее оп- ределяют аналогично зо- лоту и никелю; после на- ложения SnCl_2 в центре оранжевое кольцо плати- ны; пятно никеля уходит на периферию и через не- которое время исчезает	—
Палладий и никель	—	Диметилглиоксим + ис- пытуемый раствор обра- зуется желтое пятно пал- ладия + NH_4OH — розо- вое кольцо никеля; жел- тое пятно постепенно бледнеет	—

Литература

1. Быкова А. А. Заводская лаборатория, 1953, т. 19, с. 659.
2. Гильтнер В. Практика потенциометрических анализов. ОНТИ, 1936.
3. Кольтгоф И. М., Фурман Н. Потенциометрическое титрование. Химтеоретиздат, 1935.
4. Маренков Е. А. Справочник пробирера. Госфиниздат, 1953.
5. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. II, ч. II, вып. 1. ОНТИ—НКТП СССР, 1938.
6. Кольтгоф П. М., Стенгер В. А. Объемный анализ. Госхимиздат, 1952.
7. Мостович В. Я. Пробирное искусство. Metallurgizdat, 1934.
8. Тредвелл Ф. П., Голл В. Г. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946.
9. Тананаев Н. Л. Объемный анализ. Госхимиздат, 1959.
10. Алексеевский Е. В. и др. Количественный анализ. Госхимиздат, 1953, с. 173.
11. Справочник по защитно-декоративным покрытиям. Машгиз, 1951.
12. Базилевский В. М. Вторичные драгоценные металлы. Metallurgizdat, 1947.
13. Золотницкий Д. М. Контроль процессов обработки киноплёнки. Госкиноиздат, 1950.
14. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1953.
15. Сырокомский В. С., Губель-банк С. М. ЖАХ, 1949, № 4, с. 203.
16. Гольбрайх З. Е. ЖОХ, 1944, т. 14, с. 810.
17. Гиллельбранд В. и Ленделле Г. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
18. Бегби Эд. Пробирное искусство. ОНТИ, 1937.
19. Пшеницын Н. К., Некрасов Г. А. ЖАХ, 1957, в. 12, с. 205.
20. Мостович В. Я. Методика исследования золотосодержащих руд, изд. 2-е. Изд. Уральского политехнического института им. С. М. Кирова, 1955.
21. Плаксин И. Н., Кожухова М. А. Цветные металлы, 1931, № 1, с. 24.
22. Орлов С. М., Абрамсон Д. С. Контроль электролитов и качества гальванопокрытий. Машгиз, 1950.
23. Dubsky G. V., а. о. Analyt. Chem., 1933, v. 6, p. 521.
24. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ. Metallurgizdat, 1947.
25. Агеев В. Г. Изв. Томского технологического института, 1923, т. 44, с. 1424.
26. Муромцев Б. А. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, в. 29, с. 77.
27. Пшеницын Н. К. и др. ЖАХ, 1962, т. XVII, в. 3, с. 645.
28. Звягинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. Metallurgizdat, 1945.
29. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра, Metallurgizdat, 1960, с. 110—140.
30. Анисимов С. М. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Metallurgizdat, 1960.
31. Ружников М. С., Шейна К. С. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1959, с. 184.
32. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, в. 30, с. 126.
33. Burstall F. H., а. о. J. Chem. Soc., 1950, p. 516.
34. Kember N. F., Weels K. A. Analyst, 1951, v. 76, p. 579.
35. Кульберг Л. М. и др. Капельный анализ. Госхимиздат, 1951.
36. Ledeger M., Nature, 1948, № 162, p. 776.
37. Ledeger M., Analyt. Chem., 1952, № 7, p. 458.

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

ГЛАВА XXX

ОСОБЕННОСТИ ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА РУД И ПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

§ 221. Краткая характеристика пробирного метода анализа и область его применения

Пробирный анализ в настоящее время — почти единственный метод определения малых количеств платиновых металлов в рудах, хвостах обогащения руд и металлургических продуктах. Простота отделения платиновых металлов от пустой породы и сопутствующих примесей, относительно высокая точность и возможность применения для весьма разнообразных по составу руд и продуктов относятся к числу больших достоинств этого метода анализа.

Свойство платины и палладия легко отделяться в начальной стадии химического анализа серебряного королька от родия, рутения и иридия позволяет с успехом применять пробирный метод для анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов, в том числе родия, иридия и рутения.

Применение пробирного метода для количественного определения платины и палладия основано на свойстве этих металлов

легко образовывать сплавы со свинцом и серебром с низкой температурой плавления и способности свинца легко отделяться от сплавов платины и палладия с серебром при простом окислительном плавлении свинцового сплава. Из всех известных методов пробирный анализ должен быть признан единственным простым, быстрым и наиболее точным для определения малых количеств платины и палладия в рудах и металлургических продуктах.

Родий, иридий, рутений и осмий по физическим и химическим свойствам в меньшей степени удовлетворяют условиям пробирного анализа. Из этих металлов лишь родий сплавляется со свинцом. Рутений, иридий и осмий не образуют сплавов со свинцом. Они также не дают сплавов с серебром. Однако родий и иридий легко сплавляются с платиной и палладием и образуют с ними твердые растворы. Такими же свойствами некоторые из этих металлов обладают по отношению к золоту. В таких сплавах растворяется рутений. Свойства родия, иридия и рутения образовывать сплавы с платиной, палладием и золотом весьма облегчают сплавление их со свинцом и серебром. Следовательно, платина, палладий и золото

¹ Автор проф. С. М. Анисимов.

Таблица 96

Важнейшие свойства платиновых металлов

Свойства	Рутений	Родий	Палладий	Осмий	Иридий	Платина
Атомная масса . . .	101,1	102,91	106,7	190,2	192,2	195,23
Плотность, г/см ³ . .	12,26	12,4	11,9	22,48	22,5	21,4
Температура плавления, °С	>2500	1966	1554,4	>2500	2454	1773,5
Важнейшие окислы	Ru ₂ O ₃ , RuO ₂ , RuO ₄	Rh ₂ O ₃	Pd ₂ O, PdO	OsO ₂ , OsO ₄	Ir ₂ O ₃ , IrO ₂	PtO, Pt ₂ O ₃ , PtO ₂
Летучие окислы . .	RuO ₄ испаряется при 60°C	—	—	OsO ₄ испаряется при 120°C	—	Легко разлагаются

способствуют лучшему коллектированию указанных металлов свинцом и серебром и, удерживая их в сплавах со свинцом и серебром, предупреждают механические потери родия, рутения и иридия при плавке и купелировании.

Осмий в рудах и металлургических продуктах чаще всего содержится в весьма малых и трудно определяемых количествах, поэтому сведения о пробирном анализе осмия весьма ограничены.

Трудность коллектирования родия, рутения и иридия свинцом и серебром при пробирном анализе объясняется также и тем, что эти металлы при высоких температурах образуют устойчивые окислы и соли, являющиеся причиной потерь их при окислительных плавках в пробирном анализе (потери в шлаках, капелях и за счет улетучивания).

В отличие от пробирного анализа золота и серебра, пробирный анализ платиновых металлов — менее разработанная область аналитической химии.

Все шесть металлов платиновой группы составляют две триады (легкие и тяжелые металлы), расположенные в восьмой группе периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Важнейшие свойства платиновых металлов приведены в табл. 96.

§ 222. Руды и продукты, содержащие платиновые металлы

Большую часть платиновых металлов в настоящее время добывают из комплексных медно-никелевых руд. В этих рудах значительную долю их промышленной ценности составляют платиновые металлы. Медно-никелевые руды характеризуются относительно низким содержанием палладия и платины (от нескольких граммов до десятых долей грамма в тонне).

Важнейшая особенность руд — тонкодисперсное распределение в них платиновых металлов. Только платина и часть палладия представлены в виде отдельных минералов, большей частью в виде очень тонких вкраплений. Большая часть палладия, родия, рутения и иридия тесно ассоциированы с сульфидами никеля, меди и железа в форме изоморфных примесей.

Из известных минералов платиновых металлов важнейшими являются следующие:

1) самородные металлы и сплавы, сюда относятся: а) ферроплатина, поликсен, корильскит и другие природные сплавы, содержащие 70—85% платины, железо и небольшие количества меди, никеля, олова и других платиновых металлов; б) порпецит $Pd-Au$, родит $Rh-Au$ и др.;

2) сульфиды, арсениды, антимониды, станиды: к ним принадлежат: куперит PtS , браггит $(Pt, Pd, Ni)S$, сперрилит $PtAs_2$, стибнопалладинит Pd_3Sb , станнопалладинит Pd_3Sn_2 , лаурит RuS_2 и др.

Пустая ультраосновная порода (габбро-диабаз, оливин, пироксен, норит), сопутствующая рудам, содержит большое количество тугоплавких окислов (глинозем, окись магния, окись кальция, магнетит). Вследствие указанных особенностей руд при пробирном анализе их требуется применять специальные методы.

Еще меньшим содержанием платиновых металлов характеризуются хвосты обогащения медно-никелевых руд.

Рудные концентраты и основные металлургические продукты от переработки концентратов (штейны, файнштейн и др.), обогащенные платиновыми металлами, содержат значительное количество сульфидов меди, никеля и железа; поэтому перед пробирной плавкой навески этих продуктов предварительно обрабатывают для отделения указанных примесей.

Концентраты платиновых металлов (продукты обогащения первичных шламов, получаемых при электролизе черновых меди и никеля, а также продукты аффинажа платиновых металлов отличаются высоким содержанием этих металлов, в связи с чем для анализа этих продуктов берутся небольшие навески. Платиновые металлы в этих продуктах находятся также в тонкодисперсном состоянии. Эти продукты содержат значительное количество примесей (медь, никель, железо, свинец, селен, теллур, мышьяк, сурьму, олово, кремнезем и др.), сильно затрудняющих анализ платиновых металлов химическими методами.

§ 223. Методы пробирного анализа платиновых металлов

Из всех пробирных методов для анализа платиновых металлов на практике пользуются:

1) прямой восстановительной тигельной плавкой;

2) обжигом и восстановительной тигельной плавкой;

3) 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 руд, хвостов, шлаков и различных бедных продуктов с малым содержанием платиновых металлов и примесей. Этим методом также пользуются для анализа концентратов платиновых металлов и большинства продуктов их аффинажа, при

анализе которых часть содержащихся в них примесей концентрируется в свинцовосеребряном сплаве и из последнего отделяется при его шерберовании и купелировании.

Второй метод применяют лишь для продуктов с большим содержанием углерода и сульфидов железа и незначительным количеством сульфидов меди и никеля.

Третьим методом пользуются для анализа рудных концентратов, штейнов, файнштейна и различных медь- и никельсодержащих продуктов с большим количеством примесей. Для выделения примесей из продуктов, содержащих платиновые металлы, известны следующие методы.

Сульфатизация крепкой серной кислотой, взятой с большим избытком, при нагревании в присутствии выделяющейся серы [1] или с добавлением серы и углеродсодержащих веществ. Этим методом удается перевести в раствор медь, никель, железо и другие примеси. Сера, органические вещества и выделяющийся сернистый газ предупреждают образование растворимых солей платиновых металлов и восстанавливают платиновые металлы из образовавшихся солей. При анализе продуктов с большим содержанием платины и палладия разбавленный и отфильтрованный серноокислый раствор упаривают, к нему добавляют новую порцию серы и снова нагревают до обильного выделения сернистого газа с периодическим частым перемещением массы в течение 1—2 ч. Нерастворимый остаток перед плавкой нагревают для сжигания серы и углерода.

Родий, рутений и иридий при анализе этим методом не могут быть точно определены вследствие перехода части их в раствор при сульфатизации.

Для отделения меди, никеля и железа и предупреждения перехода в раствор родия, рутения и иридия применяется метод сульфатизации, состоящий в нагревании навески продукта с крепкой серной кислотой, взятой с небольшим избытком против количества, необходимого для разложения сульфидов, в присутствии тонких древесных опилок (10—15%) и серы (5%) при конечной температуре, не превышающей 350°С, до прекращения выделения сернистого газа [2, с. 15]. Для восстановления сульфатов платиновых металлов, образовавшихся в нерастворимом остатке, спек тонко измельчают в ступке и смачивают раствором сахара, применяемого в качестве восстановителя; смесь подсушивают и нагревают в течение 1—2 ч при температуре около 400°С.

Для перевода сульфатов меди, никеля и железа в раствор продукт сульфатизации выщелачивают водой при нагревании. Нерастворимый остаток подсушивают, прокаливают для сжигания оставшихся углерода и серы и подвергают пробирной плавке.

Недостаток этого метода отделения примесей состоит в частичном восстановлении сульфатов меди, никеля и железа, переходе

их в нерастворимое состояние и повышенном выходе остатка, особенно при анализе бедных продуктов с большим количеством примесей. При анализе таких продуктов нерастворимый остаток необходимо сульфатизировать повторно.

Для отделения никеля и меди описан [3] также следующий метод. Тонкоизмельченную сульфидную руду, концентрат или штейн кипятят с крепкой соляной кислотой, содержащей 20% хлористого аммония, до прекращения выделения сероводорода. Пентландит, пирротин, простые сульфиды никеля, железа и окисленные минералы разлагаются крепкой соляной кислотой и металлы переходят в раствор. Если руды содержат большое количество пирита, то навески этих руд предварительно нагревают в закрытом графитовом тигле при 600—700°С для разложения пирита и охлаждают в отсутствие воздуха. Продукт диссоциации пирита — сернистое железо легко растворяется в соляной кислоте. По окончании растворения раствор разбавляют водой и фильтруют. Раствор не содержит платиновых металлов и может быть отброшен. Остаток промывают горячим 5%-ным раствором соляной кислоты и горячей водой и, если он не содержит большого количества сульфидов меди, направляют в плавку.

Для продуктов с большим содержанием сульфидов (штейна и др.) может потребоваться двух- или трехкратная обработка навески соляной кислотой. Если остаток от такой обработки содержит большое количество сульфидов меди, то для отделения последних его обжигают при низкой температуре (500—600°С). Огарок выщелачивают 5—10%-ным раствором серной кислоты. К еще неотфильтрованному раствору добавляют 5 мл раствора хлорной ртути и 5 мл 1%-ного раствора гипофосфита натрия и кипятят до коагуляции осадка. Раствор фильтруют и отбрасывают. Остаток промывают 5%-ным горячим раствором серной кислоты и горячей водой, в остатке концентрируются все платиновые металлы и золото, после чего его направляют в плавку.

Для выделения платиновых металлов из серноокислого раствора предложен способ [4, с. 15], состоящий в нагревании серноокислого раствора с тиомочевинной при конечной температуре 210—215°С. В этих условиях платиновые металлы образуют с тиомочевинной комплексные соединения, которые с повышением температуры разлагаются с образованием сульфидов платиновых металлов. Сульфатизация в комбинации с этим методом выделения платиновых металлов из раствора может найти успешное применение в лабораторной практике для отделения примесей и концентрации платиновых металлов в остатке.

Для отделения примесей в лаборатории ИОНХ АН СССР испытан следующий спо-

соб: навеску руды (хвостов) обрабатывают при нагревании плавиковой и серной кислотами в чугунных чашках для удаления кремнекислоты и перевода железа, меди, никеля и других неблагородных металлов в растворимые сульфаты. Нерастворимый остаток обрабатывается в царской водке, раствор выпаривают с серной кислотой и из сернокислого раствора выделяют платиновые металлы тиомочевинной [4]. Осадок платиновых металлов растворяют в царской водке и раствор, после перевода в хлористый, пропускают через катионит для отделения остатков неблагородных металлов. Из последнего раствора платиновые металлы повторно выделяют тиомочевинной. Прокаленный и восстановленный осадок представляет собой относительно чистый осадок суммы платиновых металлов¹.

§ 224. Пробирная плавка руд и продуктов, содержащих платиновые металлы

Высокая дисперсность платиновых металлов в рудах и особенно в металлургических продуктах и продуктах аффинажа, присутствие в последних платиновых металлов в форме окислов, солей и сплавов с различными примесями, трудность коллектирования родия, рутения и иридия свинцом и серебром затрудняют пробирный анализ.

Медь, железо, никель и олово, с которыми многие платиновые металлы образуют непрерывные ряды твердых растворов, являются лучшими коллекторами платиновых металлов [5—11] по сравнению с металлическим свинцом. При испытании этих коллекторов продукты плавки — сплавы ферроникеля и олова — растворяли в соляной кислоте. Олово из солянокислого раствора удалялось в форме летучего хлорида при выпаривании раствора. Растворы для отделения железа и никеля пропускали через катионит. Железомедноникелевый сплав растворяли также в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты. Азотнокислый раствор выпаривали и переводили в солянокислый. Солянокислый раствор упаривали, разбавляли водой, доводили до $pH=1,5$ и пропускали для отделения примесей через катионит. В очищенном растворе определяли платину и палладий.

К недостаткам указанных методов относятся: необходимость применять высокие температуры для плавки (кроме плавки с оловом), переход примесей в сплавы-коллекторы, длительный и сложный анализ сплавов.

§ 225. Коллектирование платиновых металлов в пробирном 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% [12].

Из платиновых металлов по своим свойствам наиболее близко к золоту и серебру стоит платина. Коллектирование платины, а следовательно, пробирный анализ руд на платину, при соблюдении вышеуказанных условий коллектирования золота и серебра не представляет особых трудностей [13, 14].

Палладий — металл химически более активный, чем платина. Однако его окислы и соли мало устойчивы и разлагаются при высокой температуре. Так, окись палладия PdO начинает разлагаться при $650^\circ C$ и упругость диссоциации ее достигает $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) при $877^\circ C$. Сульфат палладия заметно разлагается при $400^\circ C$, хлорид палладия — при $600^\circ C$ и упругость диссоциации его при $920^\circ C$ равна $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат). Окислы палладия (Pd_2O , PdO) и его соли легко восстанавливаются углеродом и окисью углерода при относительно низких температурах. Так, окись палладия восстанавливается окисью углерода ниже $100^\circ C$. Палладий, как и платина, легко образует сплавы со свинцом и серебром того же типа, какие образует золото со свинцом и серебром. Поэтому поведение палладия при тигельной плавке близко к поведению платины, и палладий также легко коллектируется свинцом, как и платина.

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 со щелочами (содой) образуют прочные соли — рутенат натрия Na_2RuO_4 и осмиат натрия Na_2OsO_4 . Предполагают, что окислы родия и иридия могут также вступать в химические взаимодействия с флюсами и компонентами шихты и таким способом удерживаться в шлаке. Rh_2O_3 начинает разлагаться при температуре около $750^\circ C$ и при $1115^\circ C$ упругость диссоциации его паров достигает $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) $RhCl_3$ устойчив до $948^\circ C$; $Rh_2(SO_4)_3$ начинает разлагаться при температуре около $500^\circ C$. Рутений образует весьма устойчивый окисел RuO_2 , упругость диссоциации которого достигает измеримых величин: $1995—2260 \text{ н/м}^2$ (15—17 мм рт. ст.) лишь выше $1000^\circ C$. $RuCl_2$ начинает разлагаться при $450^\circ C$ и при $745^\circ C$ упругость диссоциации его равна $57,9 \text{ кн/м}^2$ (435 мм рт. ст.). Ir_2O_3 также устойчивый окисел. Упругость диссоциации его при $1139^\circ C$ равна $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат).

¹ Этот метод отделения примесей вследствие своей большой длительности мало пригоден для массового заводского анализа.

Из хлоридов иридия IrCl_3 устойчив до 760°C , IrCl_2 — до 775°C и IrCl — до 800°C .

Однако все окислы и соли родия, рутения и иридия легко восстанавливаются водородом, окисью углерода и углеродом при относительно низких температурах. Так, Rh_2O_3 восстанавливается водородом при темно-красном калении, а если он находится в дисперсном состоянии, то даже при комнатной температуре. RuO_2 также легко восстанавливается окисью углерода. RuCl_3 восстанавливается водородом уже при 190°C .

Степень извлечения платиновых металлов свинцом при тигельной плавке изучалась многими исследователями [14—19].

Установлено, что из шести платиновых металлов наиболее легко коллектируются платина и палладий, за ними следуют родий и осмий, труднее коллектируются рутений и иридий. Коллектирование всех платиновых металлов резко падает при плавке на кислый и вязкий шлак. Потери иридия и осмия также особенно возрастают при плавке на основной шлак. Для большинства платиновых металлов шлаки со степенью кислотности 1—2 с ограниченным содержанием кремнезема наиболее удовлетворяют основному условию плавки — высокому коллектированию платиновых металлов в свинцовом сплаве. Все примеси, увеличивающие вязкость шлака, уменьшают степень коллектирования платиновых металлов. Из них наиболее вредна окись никеля [20].

При значительном содержании никеля в продуктах, поступающих на анализ, его необходимо удалять до плавки.

Наиболее трудно извлекаются ошлакованные платиновые металлы, особенно из кислого и вязкого шлака. Для некоторых платиновых металлов установлена прямая зависимость между степенью их извлечения и выходом свинцового сплава при плавке.

Проведенные испытания показали, что, кроме получения хорошего шлака и нормального выхода свинцового сплава, для достижения высокого извлечения родия, иридия и рутения в свинцовом сплаве необходимо соблюдать особые условия подготовки шихты и ее плавки. К таким условиям относятся следующие:

а) тонкое измельчение пробы перед анализом (до $0,104\text{—}0,07\text{ мм}$);

б) необходимость создания тесного контакта коллектора с платиновыми металлами в шихте; такой контакт лучше всего может быть достигнут механическим перемешиванием шихты в течение 15 мин в склянках, помещенных в механический смеситель, а также смачиванием навесок, содержащих платиновые металлы в форме солей, крепким раствором уксуснокислого свинца и сахара для введения в шихту части коллектора в такой же молекулярнодисперсной форме, как и платиновые металлы;

в) увеличение выхода свинцового коллектора при плавке;

г) более сильная восстановительная среда в процессе плавки, что обеспечивается введением избытка восстановителя в шихту [2, с. 33].

Для всех этих продуктов плавка с избытком восстановителя и ограниченным количеством глета обеспечивает практически полное коллектирование всех платиновых металлов в свинцовосеребряном сплаве.

Ниже приведены примеры шихты с избытком восстановителя и ограниченным количеством глета для руды следующего состава, %: 40 SiO_2 , $12,5\text{ Al}_2\text{O}_3$, $8,6\text{ CaO}$, $10,0\text{ MgO}$, $12,5\text{ Fe}$, $1,6\text{ S}$ и шлака, г:

Шлак	50	—
Руда	—	50
Глет	40	50
Сода	45	120
Бура	25	50
Стекло	15	30
Мука	6	7
Хлористое серебро	0,75	0,025

Результаты опытных плавов по изучению коллектирования платиновых металлов из различных продуктов, содержащих платиновые металлы в дисперсной форме, показали, что при соблюдении ранее указанных условий (тонкое измельчение пробы продукта, хорошее перемешивание шихты, добавление к ней избытка восстановителя, смачивание навесок продуктов, содержащих платиновые металлы в тонкодисперсном состоянии и в форме солей, раствором, уксусно-кислого свинца и сахара) и достаточно высоком выходе свинцового сплава (35—40% от веса шихты при плавке богатых продуктов) может быть достигнуто весьма высокое извлечение всех платиновых металлов в свинцовосеребряный сплав.

При анализе богатых продуктов для повышения точности анализа тигельный шлак рекомендуется переплавлять совместно с шерберным шлаком и материалом капли для извлечения из них небольших количеств оставшихся платиновых металлов.

§ 226. Роль и величина присадки серебра при пробирном анализе платиновых металлов

Серебро в виде хлористого, добавляемое в шихту перед плавкой, играет очень важную роль при пробирном анализе платиновых металлов. Оно образует сплав с платиновыми металлами, предупреждает их потери при шерберовании и купелировании, понижает температуру плавления сплава и служит средством для отделения примесей при купелировании, что особенно важно при анализе продуктов с высоким содержанием примесей. При анализе серебряного сплава уже в начальной стадии анализа почти количественно отделяются родий, иридий и рутений от платины, палладия и золота, что значительно упрощает анализ и

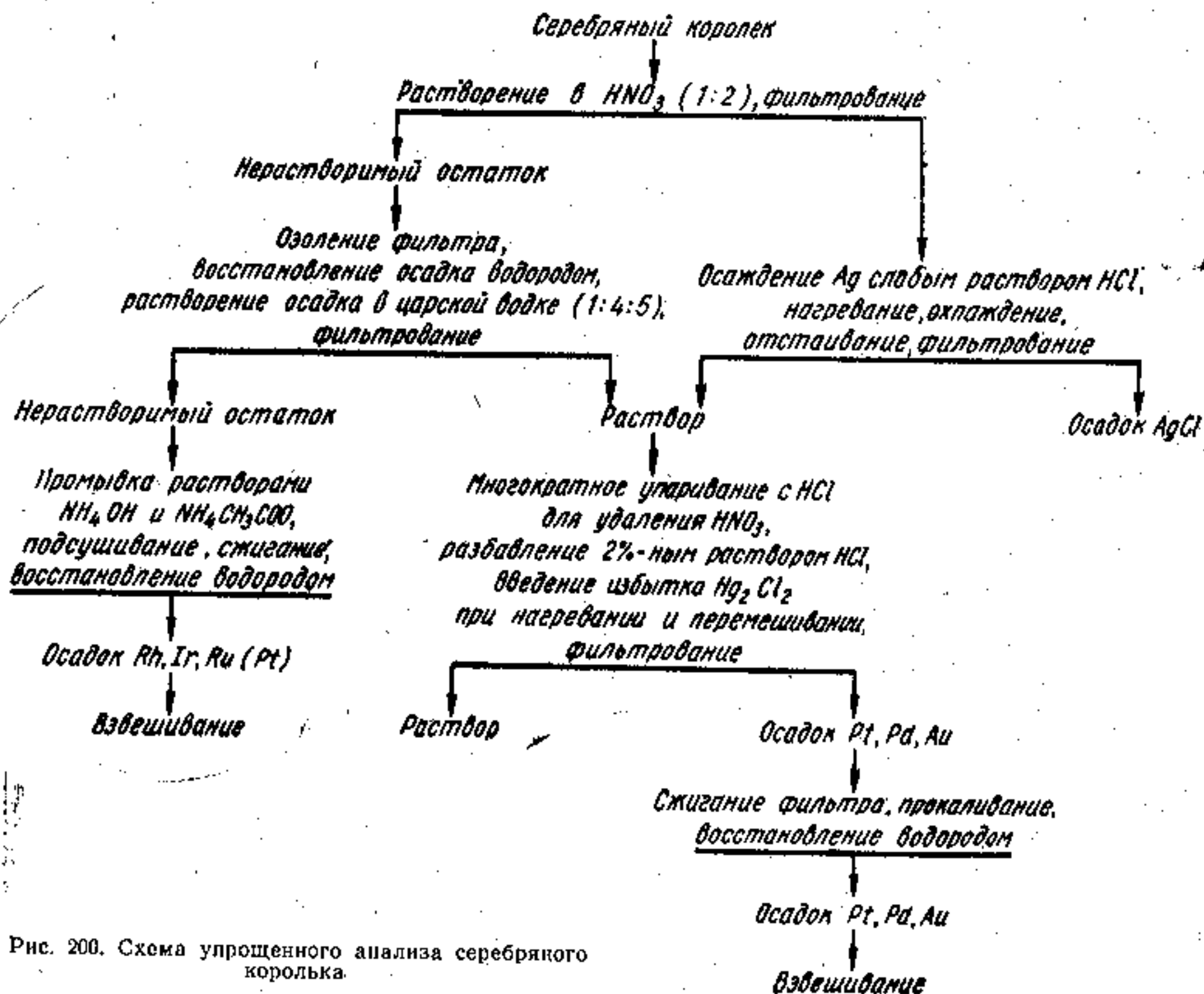


Рис. 200. Схема упрощенного анализа серебряного
королька.

повышает точность количественного определения родия, иридия и рутения.

Величина присадки серебра зависит от состава анализируемого продукта и метода анализа серебряного сплава. Установлено, что присадка серебра, соответствующая отношению суммы платиновых металлов и золота к серебру $1 : (15 + 20)$, вполне достаточна для получения чистого сплава и предупреждения значительных потерь платиновых металлов при купелировании. Для продуктов с большим содержанием родия, иридия и рутения, загрязненных примесями, необходима увеличенная присадка, соответствующая отношению $1 : (25 + 30)$. При такой присадке серебряный сплав в конечной стадии купелирования остается жидким, не имеет на поверхности совсем или имеет мало пленок окислов родия, иридия и рутения и содержит мало примесей. При увеличении присадки серебра сокращаются потери родия, иридия, рутения вследствие улетучивания и всасывания капелью. Увеличение присадки серебра способствует лучшему растворению платины при анализе серебряного сплава.

Шеллер и Поуелл [3] отмечают, что перед купелированием свинцовых сплавов, содержащих платину и палладий, сплавы долж-

ны содержать серебра столько, чтобы сумма платиновых металлов и золота в серебряном корольке не превышала 3%.

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 предварительной пробы берут две навески продукта. Первую навеску плавят с флюсами, восстановителем, без присадки серебра. Свинцовый сплав шерберуют и купелируют. Королек, содержащий, кроме платиновых металлов и золота, примеси, взвешивают. По массе королька и характеру анализируемого продукта рассчитывают присадку серебра к следующей навеске, которую также плавят. Свинцовосеребряный сплав шерберуют и купелируют. Серебряный корольек анализируют по упрощенной схеме (рис. 200).

По данным анализа, определяют сумму платиновых металлов, золота и приближенно сумму родия, иридия и рутения, а по ним — отношение платиновых металлов и золота к серебру и необходимую величину присадки серебра к навеске.

§ 227. Шерберование и купелирование свинцовосеребряного сплава, содержащего платиновые металлы

Шерберованием как самостоятельным методом при определении платиновых металлов не пользуются вследствие ограниченной величины навески, которую допускает брать этот метод, и присутствия в большинстве анализируемых продуктов примесей и солей, образующих газы и летучие окислы. Этот метод может найти применение лишь для анализа некоторых сплавов платиновых металлов.

Шерберование используют как вспомогательную операцию для сокращения массы свинцового сплава и отделения от него примесей перед купелированием. При шерберовании сплава с небольшим содержанием платиновых металлов потери их составляют очень небольшую величину, которой можно пренебречь. При шерберовании богатого сплава, получаемого при анализе концентратов и обогащенных платиновыми металлами продуктов, потери могут достигать для некоторых платиновых металлов (иридия, рутения) заметных величин, и поэтому для повышения точности анализа таких продуктов шерберные шлаки переплавляют совместно с каплей от купелирования сокращенного сплава.

Купелирование свинцовосеребряных сплавов, содержащих платиновые металлы, имеет свои особенности. Серебряные сплавы, содержащие платиновые металлы, имеют высокую температуру плавления, следовательно, температура конца купелирования этих сплавов должна быть выше ($\sim 1050^\circ\text{C}$), чем у свинцовых сплавов, содержащих только серебро и золото. Для предупреждения роста и разбрызгивания сплавов, содержащих большое количество серебра, все корольки с массой более 300 мг медленно охлаждают в струе горящего газа. Для придания сплаву однородной структуры и восстановления поверхностной пленки окислов платиновых металлов корольки переплавляют в маленьком тигле под слоем смеси соды, буры и восстановителя. Чистый корольок поступает на химический анализ. Свинцовосеребряные сплавы, содержащие платиновые металлы, купелируют в каплях, изготовленных из чистой костяной золы.

При купелировании свинцовосеребряного сплава часть платиновых металлов теряется вследствие всасывания их окислов массой капли и улетучивания. Из всех платиновых металлов наибольшие потери дают рутений и иридий. Потери рутения при купелировании достигают 12% главным образом вследствие впитывания его окислов в каплю [17]. Потери рутения с газами незначительны. Потери иридия достигают 4%

[21]. 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 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 окисел Ru_2O_3 . По литературным данным [21], при нагревании в атмосфере кислорода рутений окисляется с образованием летучего окисла RuO_2 . Иридий при окислении в атмосфере воздуха образует устойчивый и нелетучий окисел Ir_2O_3 . Упругость диссоциации этого окисла достигает $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) при 1139°C . В атмосфере, обогащенной кислородом, и при длительном окислении может образоваться летучий окисел IrO_2 [21]. Родий при окислении в температурном интервале $600\text{—}800^\circ\text{C}$ образует устойчивый окисел Rh_2O_3 . Упругость диссоциации этого окисла достигает $98,07 \text{ кн/м}^2$ (1 ат) при 1115°C .

Присутствие серебра в свинцовом сплаве понижает потери платиновых металлов при купелировании. Однако даже при 25—30-кратном количестве серебра от количества платиновых металлов в сплаве потери родия, иридия и рутения достигают значительных величин. Поэтому для извлечения платиновых металлов, потерянных в каплях, с целью повышения точности анализа продуктов, содержащих большое количество родия, иридия и рутения, капли необходимо переплавлять. При плавке пропитанной части капли вместе со шлаками тигельной и шерберной плавки с соблюдением ранее изложенных условий во втором серебряном корольке, поступающем на анализ совместно с первым основным корольком, концентрируется более 90% всех потерянных платиновых металлов, в том числе родий и иридий. При таком комбинированном пробирном анализе достигается высокая точность определения платины, палладия, родия, иридия и повышается точность определения рутения.

§ 228. Пробирный метод анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов

В табл. 97 приводятся данные, характеризующие величины потерь платиновых металлов в отдельных стадиях пробирного анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов и продуктов, обогащенных родием (3—9%), иридием (0,4—1,5%) и рутением (1—3%) [2, с. 70].

Таблица 97

Результаты пробирного анализа концентратов платиновых металлов

Продукты пробирного анализа	Платина		Палладий		Родий		Иридий		Рутений	
	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
Основной серебряный королек	155,868	99,68	533,881	99,79	29,840	91,64	3,670	89,47	12,174	92,23
Тигельный шлак	0,199	0,03	0,623	0,12	0,129	0,40	0,199	4,85	0,486	3,68
Шерберный шлак	0,133	0,09	0,326	0,06	0,094	0,29	0,063	1,54	0,125	0,95
Капель	0,165	0,10	0,163	0,03	2,500	7,67	0,170	4,14	0,415	3,14
Сумма	156,365	100,00	534,593	100,00	32,563	100,00	4,102	100,00	13,200	100,00
Основной серебряный королек	15,360	98,63	32,549	99,62	53,552	95,07	7,839	92,34	19,086	94,08
Тигельный шлак	0,089	0,57	0,085	0,26	0,423	0,75	0,279	3,29	0,496	2,45
Шерберный шлак	0,051	0,33	0,016	0,05	0,083	0,15	0,165	1,94	0,264	1,30
Капель	0,073	0,47	0,021	0,07	2,268	4,03	0,206	2,43	0,440	2,17
Сумма	15,573	100,00	32,671	100,00	56,326	100,00	8,489	100,00	20,286	100,00
Основной серебряный королек	12,252	98,29	30,183	99,39	87,744	94,78	14,801	96,44	29,568	96,76
Тигельный шлак	0,062	0,50	0,080	0,26	0,400	0,43	0,177	1,15	0,304	1,00
Шерберный шлак	0,067	0,54	0,083	0,24	0,202	0,22	0,180	1,17	0,250	0,82
Капель	0,084	0,67	0,023	0,08	4,232	4,57	0,190	1,24	0,435	1,42
Сумма	12,465	100,00	30,369	100,00	92,578	100,00	15,348	100,00	30,577	100,00

Во всех анализированных продуктах — концентратах платиновых металлов — содержались примеси (медь, никель, селен, теллур, мышьяк, олово, свинец). Навески концентратов 1 г плавил с соблюдением ранее указанных условий в тиглях в электропечи. Свинцовосеребряный сплав шерберовали для отделения примесей. Очищенный от примесей и сокращенный свинцово-серебряный сплав купелировали. Основной серебряный королек анализировали. Тигельный и шерберный шлаки и пропитанную глетом часть капли тонко измельчали и переплавляли отдельно с соблюдением тех же условий. Каждый серебряный королек анализировали раздельно. Продукты от каждого анализа тигельных и шерберных шлаков и капель соединяли, переплавляли и их серебряные корольки также анализировали на платиновые металлы.

Потери платины и палладия во всех операциях пробирного анализа относительно невелики; из них наибольшая доля приходится на потери в шлаках тигельной плавки. Потери родия, иридия и рутения достигают значительных величин при тигельной плавке и особенно при купелировании сплавов. В связи с этим при пробирном анализе богатых продуктов для повышения точности их анализа шлаки тигельной и шерберной плавки вместе с материалом капли следует соединять и переплавлять. Основной серебряный королек и серебряный королек от переплавки шлаков и капель направляются на дальнейший анализ. При соединении корольков достигается высокая концентрация платиновых металлов (до 99,9%).

Высокая степень очистки серебряных корольков от примесей, достигаемая при купелировании, дает возможность применять физико-химические методы для определения платиновых металлов в растворах в конечной стадии химического анализа корольков.

§ 229. 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 окислов рутения и впитыванием их в капель. Осмий при купелировании образует летучий окисел OsO_4 , большая часть которого теряется с газами и лишь небольшая часть впитывается в капель. При полном купелировании свинцового сплава, содержащего осмий, до 88,3% последнего теряется с газами и 1,3% впитывается в капель [18]. Даже при частичном купелировании (40 г свинцового

сплава до 7 г) осмий теряется 1,2% с газами и 0,4% в капели.

В связи с этим осмий определяют в свинцовом сплаве методом прямого мокрого анализа. Такой же метод применяют и для определения рутения [2, с. 70].

В последнем случае свинцовый сплав растворяют в слабом растворе азотной кислоты 1 : (4÷5). Нерастворимый остаток спекают с перекисью бария, спек выщелачивают раствором соляной кислоты для перевода рутения в раствор. Солянокислый раствор переводят в сернокислый, из последнего в присутствии бромата натрия рутений отгоняют в виде RuO_4 и в дистилляте рутений осаждают тионалидом или его определяют потенциометрическим методом.

При малом содержании рутения (менее 2 мг) нерастворимый остаток от растворения свинцового сплава анализируют спектральным методом. В этом остатке таким же методом количественно может быть одновременно определен и иридий.

Имеются указания [19] на то, что при растворении свинцового сплава в азотной кислоте часть рутения переходит в раствор. Для предупреждения потерь рутения свинцовые сплавы рекомендуется растворять хлорной кислотой 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. Из раствора рутений осаждают тионалидом.

Метод определения осмия в свинцовых сплавах основан на отгонке осмия в виде его летучей четырехокиси. Сплав растворяют в 6-н. HNO_3 в перегонной колбе, а выделяющуюся четырехокись осмия поглощают раствором едкого натра, из которого осмий осаждают сернистым натрием. Сульфид фильтруют, прокалывают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают. Остаток в колбе, в котором содержится часть осмия, фильтруют и сплавляют с перекисью натрия в серебряном или никелевом тигле. Сплав растворяют в воде, раствор переводят в перегонную колбу, к нему добавляют азотную кислоту или раствор царской водки и четырехокись отгоняют.

Для упрощения анализа четырехокись осмия рекомендуется поглощать солянокислым раствором, насыщенным сернистым газом. Раствор из приемников упаривают. Сульфиты разлагают крепкой 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 токе углекислоты и взвешивают.

В литературе для определения очень малых количеств осмия в свинцовых сплавах описаны два метода: один основан на осаждении осмия тионалидом, а другой — колориметрический метод — осуществляется с применением тиомочевины [24]. Вторым методом можно определить от 400 мкг до 5 мг осмия в 1 л с ошибкой, не превышающей 5%.

§ 230. Методы отделения серебра от платиновых металлов при анализе серебряных королек

Для разваривания серебряных королек и отделения серебра пользуются крепкой серной и разбавленной (1:2) азотной кислотами. Вследствие трудности обращения с горячей крепкой серной кислотой применение ее для массовых анализов и особенно для разваривания больших серебряных королек на практике ограничено.

При применении азотной кислоты серебро из азотнокислого раствора осаждают в виде хлорида. При анализе богатых продуктов хлорид серебра адсорбирует значительное количество платиновых металлов из раствора. Для отделения платиновых металлов хлористое серебро переосаждают. Для предупреждения накопления в анализируемом растворе аммонийных солей хлористое серебро плавят с содой и восстановителем. Серебряный корольек растворяют и из раствора повторно осаждают хлористое серебро. Применение этого метода приводит к получению больших количеств растворов для упаривания. Кроме того, плавка хлористого серебра усложняет анализ и при повторном осаждении хлористого серебра с ним теряется некоторая часть платиновых металлов.

Для упрощения и количественного разделения серебра и платиновых металлов при анализе серебряных королек применяют так называемый термический способ [2, с. 25], основанный на разложении азотнокислых солей платиновых металлов при температуре около 270° С, при которой азотнокислое серебро практически не разлагается. По указанному способу азотнокислый раствор от растворения серебряного королька, содержащий серебро, платину, палладий и небольшое количество родия (1% от родия в корольке), упаривают в кварцевой или стеклянной чашке или стакане из стекла «пирекс» до сухих солей. Соли нагревают в термостате под колпаком с вытяжкой при 270—290° С в течение 2 ч. Азотнокислое серебро растворяют в горячей воде и раствор фильтруют через плотный двойной фильтр.

При 210° С азотнокислое серебро плавится, при дальнейшем повышении температуры соль частично диссоциирует. При 250—290° С разлагается относительно небольшое

количество соли. В водный раствор при выщелачивании соли переходит не менее 97% серебра. Полное разложение соли наступает при 444° С. Разложение азотнокислых солей платиновых металлов начинается при значительно более низких температурах и выше 250° С оно практически заканчивается. В водных растворах от выщелачивания солей, которые нагревали при 270° С и выше в течение 2 ч, платиновые металлы не обнаруживаются. При термическом разложении азотнокислых солей платиновых металлов образуются, как можно предполагать, основные соли, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в крепком растворе соляной кислоты (1:1).

Из отфильтрованного водного раствора азотнокислого серебра, не содержащего платиновых металлов, осаждают чистое хлористое серебро, которое переплавляют с содой на металлическое серебро. Остаток от выщелачивания соли для удаления серебра промывают раствором аммиака, содержащим небольшое количество азотнокислого аммония, который добавляют для предупреждения пептизации остатка, и водой с небольшим количеством хлористого натрия. Все промывные воды не содержат платиновых металлов и их не анализируют.

При анализе богатых продуктов остаток от водного выщелачивания промывают слабым раствором HNO_3 (1:5) для более полного отделения остающегося в нем небольшого количества серебра (0,03—0,15 г). Из азотнокислого раствора с небольшим содержанием платиновых металлов осаждают хлористое серебро, которое отфильтровывают. Азотнокислый раствор присоединяют к раствору, полученному от растворения промытого остатка в соляной кислоте (1:1).

Фильтр с нерастворимым остатком, промытым раствором аммиака и водой, при анализе бедных продуктов подсушивают, осторожно сжигают (при быстром нагревании остаток взрывается) и прокаливают. Прокаленный и восстановленный остаток растворяют в царской водке. Раствор фильтруют и нерастворимый остаток присоединяют к основному нерастворимому остатку родия, иридия и рутения серебряного королька.

§ 231. Методы анализа серебряных королек, содержащих платиновые металлы

Выбор метода анализа серебряных королек зависит от их состава и содержания в них платиновых металлов.

По содержанию платиновых металлов руды, продукты их обогащения, металлургические продукты и продукты аффинажа можно условно разделить на три группы.

К первой группе относятся руды, хвосты обогащения руд, шлаки и другие металлургические продукты с малым содержанием

платиновых металлов. Одна тонна продуктов этой группы содержит сотые и десятые доли грамма или несколько целых граммов (2—5) каждого металла. Для анализа серебряных корольков этой группы продуктов химические методы либо неприменимы, либо дают значительные погрешности в определении платиновых металлов. На практике для анализа этой группы применяют комбинированные пробирно-спектральные методы, состоящие из пробирного анализа с концентрационным методом плавки навесок, спектрального анализа серебряных корольков на платину, палладий, золото и родий и спектрального анализа нерастворимого остатка от растворения свинцовых сплавов в слабом растворе азотной кислоты на рутений и иридий. Для анализа таких корольков с успехом также используют метод экстракционного титрования платины, палладия и золота с применением раствора дитизона.

Для определения малых количеств платины и палладия в растворах описан хроматографический метод [25]. Для серебряных корольков этой группы продуктов с более высоким содержанием платиновых металлов может быть также применен химический метод анализа с фотоколориметрическими определениями платиновых металлов в растворах.

Вторую группу составляют продукты с более высоким содержанием платины и палладия, но с малым содержанием родия, рутения и иридия. Сюда входят рудные концентраты, богатые металлургические продукты (штейны, файнштейн, шламы от электролиза черновых металлов) и полупродукты аффинажа платиновых металлов. Платину и палладий в серебряных корольках этих продуктов можно определять с

достаточной точностью химическими весовыми методами анализа. Однако разделение и определение малых количеств родия, рутения и иридия в этих продуктах известными химическими методами затруднительно.

Недостатки химических весовых методов для анализа небольших количеств платиновых металлов — большая длительность, сложность и относительно невысокая точность. Ошибка в определении металла возрастает с уменьшением его количества.

Для повышения точности анализа платиновых металлов в современную аналитическую практику внедряют физико-химические методы — фотоколориметрические, потенциометрические, полярографические, атомноабсорбционной спектрофотометрии и др.

Наконец, последняя группа представляет собой продукты с высоким содержанием платиновых металлов, к ней можно отнести концентраты платиновых металлов и многие продукты их аффинажа. В серебряных корольках от пробирного анализа этой группы продуктов количественно разделить и определить платиновые металлы можно также химическими методами, которыми пользуются при прямом химическом анализе продуктов этой группы. Для анализа этой группы продуктов в последние годы также нашли успешное применение физико-химические методы (потенциометрический, полярографический и др.). Анализ серебряных корольков с очень малым количеством примесей с применением этих методов состоит из небольшого числа операций, требует меньше времени, дает хорошо сходящиеся результаты анализа параллельных проб и отличается большей точностью определений, особенно родия, рутения и иридия.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РУД И ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

§ 232. Спектральный анализ серебряных королек

Основные достоинства спектрального анализа серебряных королек — возможность одновременного определения в них платины, палладия, родия и золота, относительно высокая чувствительность, удовлетворительная точность метода, а также быстрота анализа и невысокая его стоимость.

Для определения малых количеств рутения и иридия описан [26; 2, с. 171] пробирно-спектральный метод, состоящий из пробирного анализа с применением концентрационного метода больших навесок (300—500 г) на свинцовый сплав, растворения свинцового сплава в слабом растворе азотной кислоты (1:4÷5), сплавления неразстворимого остатка с медью и спектрального анализа 50—100 мг медного королька на рутений и иридий.

Спектральный метод анализа серебряного королька кратко состоит в следующем [2, с. 171; 218]. В зависимости от величины навески и содержания платиновых металлов в продукте серебряный корольек 35—100 мг довешивают чистым серебром до 50—400 мг и сплавляют в дуговой печи. Корольек разрубают на две равные части, которые повторно сплавляют. Корольки, каждый 25—200 мг, вставляют в серебряные водоохлаждаемые зажимы (для 25-мг королек, см. рис. 201) и они служат двумя электродами активизированной дуги переменного тока. Спектры королек фотографируют на спектрографе ИСП-28 при силе переменного тока 6а, ширине щели 0,01 мм, межэлектродном расстоянии 2 мм, при продолжительности обжига 15 сек и двух аналитических экспозициях по 30 сек

каждая. Фотографируют по два спектра от анализируемого королька и от каждого эталона. При фотографировании второго спектра большие корольки повертывают, а эталоны меняют местами. Спектры фотографируют на фотопластинки «спектральные», тип II, светочувствительностью по ГОСТ 16. Для предупреждения искажения результатов анализа обращают внимание на то, чтобы серебряные корольки содержали минимальное количество свинца.

Для анализа приготавливают шесть серебряных королек эталонов такой же массы (50—400 мг) с содержанием каждого из металлов (платины, палладия, родия, золота), равным, %: 0,0025, 0,0050, 0,0100, 0,0250, 0,0500, 0,100.

В 50-мг корольках от плавки 100-г навески продукта удается определять таким методом от 0,012 до 0,5 г каждого металла в тонне продукта. Эталоны приготавливают одним из следующих способов:

а) сплавлением 10-г навесок чистого серебра с соответствующими количествами спектрально чистых платины, палладия, родия и золота;

б) выпариванием растворов, содержащих известные количества платиновых металлов, в свинцовых чашках, шерберованием их с присадкой соответствующего количества серебра и купелированием свинцовых сплавов;

в) приготовлением лигатурного серебряного сплава с 0,5% содержанием каждого металла, взвешиванием части сплава в количестве, необходимом для получения данного эталона, довешиванием чистого серебра до веса королька и сплавлением их.

В спектральном анализе пользуются парами линий, приведенными в табл. 98.

Таблица 98

Аналитические пары линий при определении платиновых металлов и золота в серебряном сплаве

Определяемый металл	Длина волны, нм (Å)		Диапазон определяемых концентраций %
	линия металла	линия сравнения серебра	
Платина	299,79(2997,9)	313,00(3130,0)	0,002—0,2
Платина	270,24(2702,4)	272,17(2721,7)	0,005—0,2
Палладий	324,27(3242,7)	313,00(3130,0)	0,001—0,05
Палладий	311,40(3114,0)	313,00(3130,0)	0,01—0,2
Родий	332,30(3323,0)	313,00(3130,0)	0,005—0,1
Золото	267,69(2676,9)	272,17(2721,7)	0,001—0,05

Относительная ошибка анализа для всех металлов не превышает 8—10%.

Анализ малых серебряных корольков расширяет область применения пробирно-спектрального метода анализа, значительно сокращает величину навески и упрощает анализ.

§ 233. Спектральный метод анализа нерастворимых остатков свинцовых сплавов на рутений и иридий

Присутствие в свинцовых сплавах меди и никеля вызывает растворение части рутения и иридия в азотной кислоте в количествах, пропорциональных содержанию меди и никеля [26]. Для предупреждения перехода в раствор рутения и иридия необходимо предварительно удалить медь и никель из навески продукта и отделить эти примеси из свинцовых сплавов шерберованием. Одним из признаков отсутствия этих металлов в свинцовом сплаве может служить получение лимонно-желтой глазури на шербере.

При анализе малых медных корольков (50 мг) с большим содержанием платины и палладия и высоким отношением суммы платины и палладия к рутению и иридию корольки быстро разрушаются в дуге и анализ таких корольков дает больше расхождения в результатах параллельных проб. 25-мг корольки почти полностью разрушаются после двух экспозиций, в то время как при фотографировании 25-мг корольков эталонов с отношением в них платины, палладия, рутения и иридия, равным 1:1:

1:1, в анализе участвует лишь 20—30% от их массы.

В связи с тем, что в большинстве руд и заводских продуктов количество платины и палладия во много раз превышает количество рутения и иридия, предварительно отделяют большую часть платины и палладия. Для этого нерастворимый остаток от растворения свинцового сплава прокаливают, восстанавливают водородом и сплавляют со 100 мг серебра. Серебряный корольек растворяют при слабом нагревании в азотной кислоте (1:2). Промытый нерастворимый остаток прокаливают, восстанавливают водородом и дополнительно обрабатывают слабым раствором царской водки ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 6$) при нагревании на водяной бане. Второй нерастворимый остаток прокаливают, восстанавливают водородом и сплавляют с 50 мг меди на медный корольек; последний анализируют спектральным методом с применением медных водоохлаждаемых зажимов. Для анализа применяют пары линий, приведенных в табл. 99.

Таблица 99

Аналитические пары линий
для определения рутения и иридия

Определяемый металл	Длина волны, $\text{нм} (\text{\AA})$, линия металла	Линия сравнения меди, $\text{нм} (\text{\AA})$
Рутений . . .	342,8(3428)	334,9(3349)
Иридий . . .	284,9(2849)	285,8(2858)

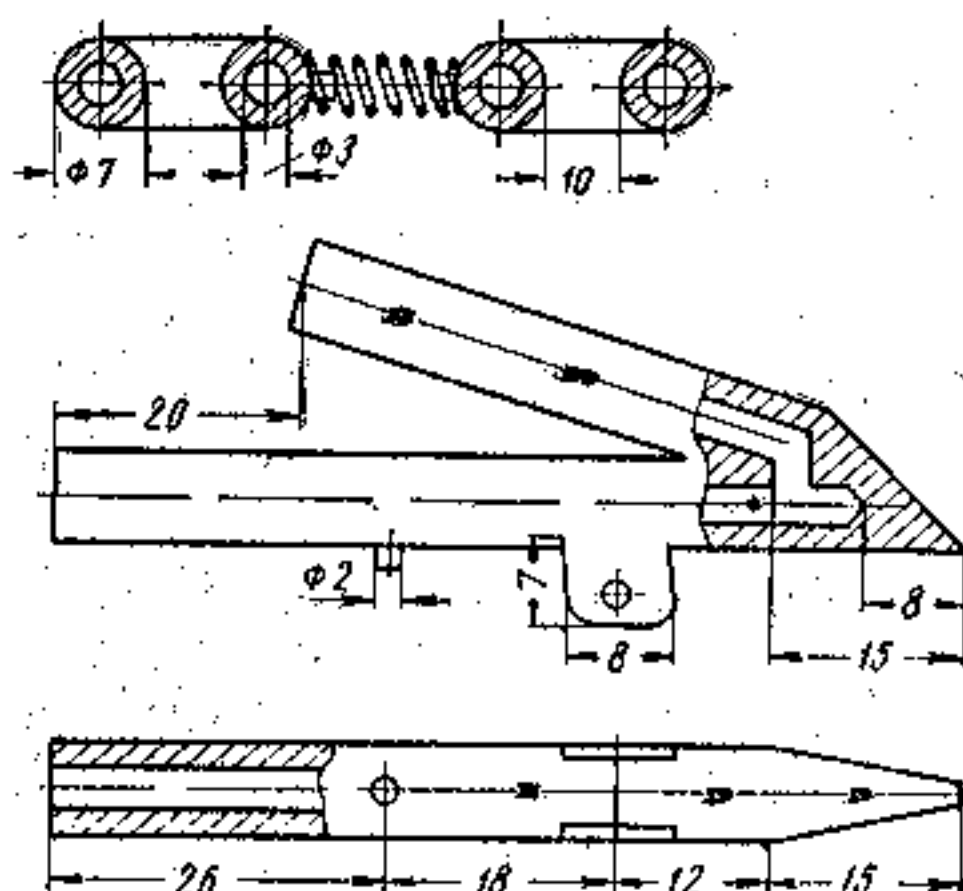
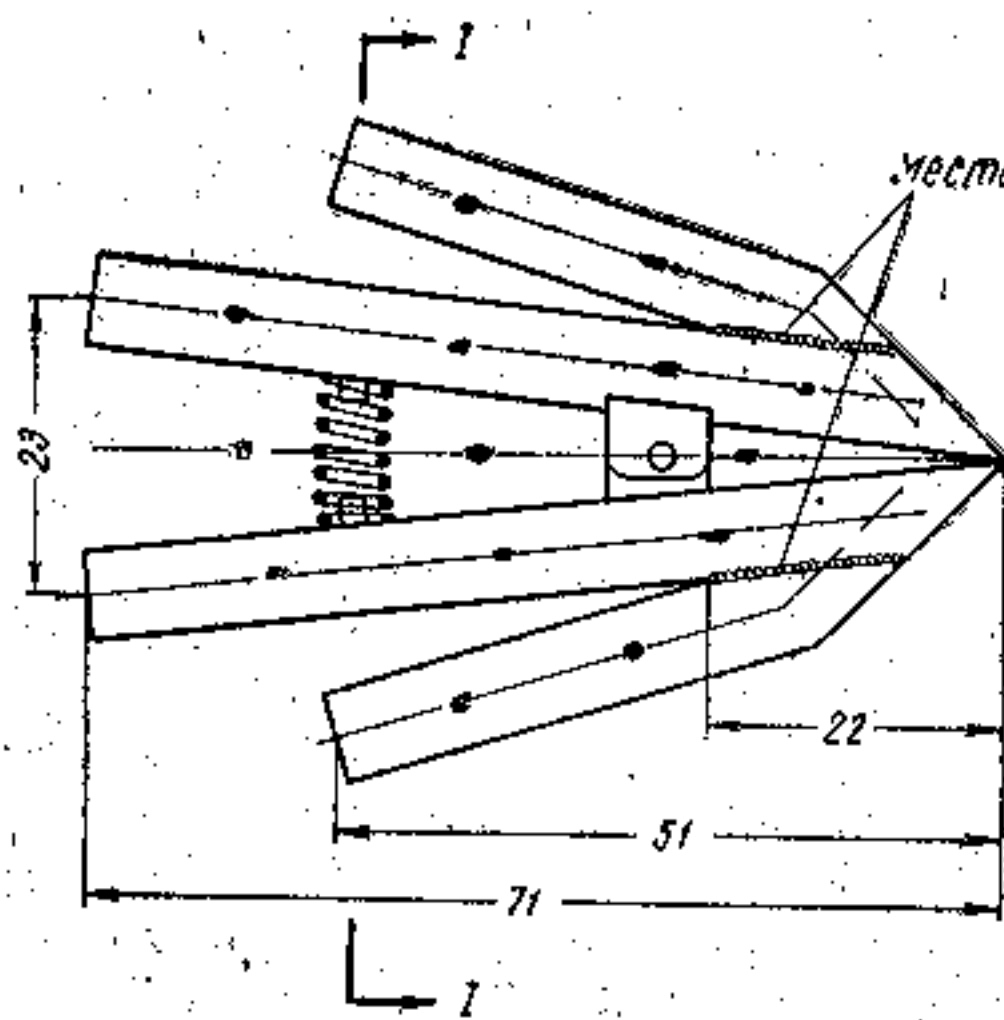


Рис. 201. Малые медные водоохлаждаемые зажимы для спектрографического определения рутения и иридия (трубки нестандартные, изготовлены из красной меди)

Если в навесках проб отношение суммы платины и палладия к рутению и иридию меньше, чем 100:1, то рутений и иридий в 50-мг медных корольках можно определять без отделения платины и палладия непосредственным сплавлением нерастворимого остатка с медью. Нерастворимый остаток можно также прямо сплавлять с медью, если анализировать медные корольки массой более 50 мг (100—400 мг).

Для определения малых количеств платины и палладия в литературе описан также спектральный метод анализа малых серебряных и золотых корольков (15 мг) на свинцовой основе [27, 28]. Серебряный и золотой корольки сплавляют в атмосфере водорода со свинцом; свинцовые корольки взвешивают и анализируют с двумя рядами эталонов. Свинцовый корольок помещают в углубление нижнего медного электрода, верхним электродом служит графит. Корольки анализируют с применением искрового генератора.

Хотя свинец по своим свойствам отличается от платиновых металлов, спектральный анализ корольков со свинцом как внутренним стандартом дает удовлетворительные результаты. Точность этого метода спектрального анализа характеризуют коэффициенты отклонения, которые для платины, палладия и родия соответственно составляют 6; 5; 15%.

Точность анализа платиновых металлов пробирно-спектральными методами можно повысить лучшей подготовкой проб для анализа, увеличением числа навесок, стандартизацией всех условий спектрального анализа серебряных корольков, применением эталонов, близких по составу к анализируемым королькам.

§ 234. Метод экстракционного титрования растворов платиновых металлов и золота

В последнее время в аналитической практике нашли применение высокочувствительные методы анализа, основанные на экстракционном титровании растворов с применением органических экстрагентов. Методы отличаются относительно высокой точностью. К их числу относится метод экстракционного титрования солянокислого раствора платины, палладия и золота раствором дитизона в четыреххлористом углеороде [29].

В разновидности этого метода для титрования палладия рекомендуется раствор диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии бензола [30]. При анализе по этому методу серебряные корольки растворяют в азотной кислоте. Из раствора осаждают хлористое серебро. Нерастворимый остаток дополнительно обрабатывают царской водкой, соединенные растворы упаривают и из

очень слабокислого раствора на холоду выделяют палладий раствором диметилглиоксима. Осадок глиоксимины палладия отфильтровывают и растворяют в горячем растворе соляной кислоты. Раствор палладия упаривают и слабокислый раствор титруют раствором диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии бензола. Раствор интенсивно взбалтывают после каждого добавления реагента, дают отстояться и наблюдают окраску водного слоя. Когда водный слой становится почти бесцветным, добавляют несколько капель раствора сулемы, и раствор взбалтывают до появления красно-коричневого окрашивания. Вновь добавляют раствор реагента, и титрование продолжают до обесцвечивания водного слоя. Титр раствора реагента устанавливают по раствору палладия с известным его содержанием.

В фильтрат, отделенный от глиоксимины палладия, вливают несколько капель раствора хлората калия, и раствор переводят в делительную воронку на 100 мл, в которую добавляют из бюретки раствор дитизона. Воронку закрывают и встряхивают несколько раз. Раствору дают отстояться и нижний слой, окрашенный дитиозонатом золота в золотисто-желтый цвет, сливают через нижний конец воронки. В воронку снова добавляют порцию дитизона и встряхивание повторяют. Экстрагирование золота дитизоном продолжают до тех пор, пока в дитизоновом слое желтый цвет не изменится на фисташково-зеленый. Прекращение образования дитиозоната золота служит признаком окончания титрования.

Платину титруют сразу же после окончания титрования золота. К раствору в делительную воронку добавляют концентрированную соляную кислоту до содержания ее 25% и последовательно небольшие количества хлористого олова ($80 \text{ г SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 180 мл воды и разбавляют 300 мл воды) и раствора дитизона. Раствор встряхивают для экстрагирования платины, и дают отстояться. Нижний слой, окрашенный в золотисто-коричневый цвет, сливают и продолжают титрование. Показателем конца титрования служит появление в дитизоновом слое после встряхивания изумрудно-зеленой окраски.

Титр раствора дитизона устанавливают по стандартным солянокислым растворам золота и платины.

Крепкий раствор дитизона готовят встряхиванием 45 мг дитизона и 200 мл четыреххлористого углерода. Раствор фильтруют и хранят под слоем 30—40 мл раствора сернистой кислоты. Для приготовления слабого рабочего раствора крепкий раствор разбавляют в десять раз четыреххлористым углеродом. 1 мл этого раствора отвечает 0,01 мг золота или платины.

При определении малых количеств платины, палладия и золота в серебряных ко-

рольках, получаемых от пробирного анализа руд, хвостов и шлаков, этот метод обеспечивает высокую чувствительность анализа и дает хорошо сходящиеся результаты параллельных определений. Из навесок 100—200 г метод позволяет определять золото в пределах 0,02—0,04 г/г, а платину и палладий — до десятых долей грамма в тонне продукта.

§ 235. Весовые химические методы анализа серебряных корольков с малым содержанием платиновых металлов

Весовые методы анализа серебряных корольков с малым содержанием платиновых металлов (десятые доли и целые миллиграммы) основаны на последовательном отделении из солянокислого раствора золота — щавелевой кислотой, палладия — диметилглиоксимом и платины — муравьиной кислотой [31, 32].

Эти методы отличаются большой длительностью, малой чувствительностью и точностью и в настоящее время редко применяются. Для анализа серебряных корольков второй группы продуктов с более высоким содержанием платины, палладия (5—10 мг и более) и малым содержанием родия, рутения и иридия известен следующий метод: корольки растворяют в азотной кислоте и выделяют из раствора серебро ранее описанными методами; нерастворимый остаток прокалывают, восстанавливают и растворяют в царской водке для отделения золота, платины (палладия) и присоединяют царскородочный раствор к азотнокислоте для совместного анализа. Соединенные растворы многократно упаривают с соляной кислотой. В последнем нерастворимом остатке родий, иридий и рутений, содержащиеся в небольшом количестве, определяют спектральным методом. Для этого нерастворимый остаток от одного королька (или соединенные остатки от нескольких параллельных навесок) сплавляют с медью. В медном корольке родий, иридий, рутений и небольшое количество платины, остающиеся в нерастворимых остатках, определяют спектральным методом с относительной точностью $\pm 10-15\%$ [2, с. 218, 233]. Вследствие относительно невысокой точности спектрального анализа, которой можно удовлетвориться лишь для определения родия, рутения и иридия при небольшом их содержании, нерастворимые остатки, имеющие более значительную массу, анализируют химическим или спектрофотометрическими методами.

В соединенном хлористом растворе золото отделяют нитрованием. Из отфильтрованного нитритного раствора водным раствором диметилглиоксима осаждают палладий и после разрушения нитрита из

упаренного слабокислого раствора каломелью выделяют платину. Применение нитрита создает условия для легкого количественного разделения золота, палладия и платины. Для успешного осаждения платины необходимо избегать добавления большого избытка нитрита и для разрушения последнего и нитрокомплекса платины раствор должен быть глубоко и многократно упарен с соляной кислотой и водой.

Для сравнительной оценки пробирного метода анализа руд и продуктов с малым содержанием платиновых металлов и методов анализа серебряных корольков от плавки руд и продуктов были произведены анализы нескольких проб руд и шлаков различными методами [2, с. 171].

При анализе спектрально-химическим методом [33, 34] 20-г навески растворяли в царской водке. По окончании растворения к раствору добавляли серную кислоту и раствор упаривали до появления белых паров. К охлажденному раствору приливали соляную кислоту и небольшое количество бертолетовой соли. Нагретый раствор фильтровали. К фильтрату добавляли раствор медного купороса, и из горячего раствора 40%-ным раствором гипосульфита осаждали сульфиды платины, палладия, родия и металлическое золото. Осадок прокалывали, восстанавливали в трубчатой печи в токе водорода и сплавляли с медью в дуговой печи.

Корольки помещали в углубление нижнего угольного электрода. Верхний угольный электрод затачивали на плоскость. Корольки вводили в активизированную дугу переменного тока (сила тока 4 а, напряжение 220 в, расстояние между электродами 2,5 мм, спектрограф ИСП-22, ширина щели 0,010 мм). Спектр каждого королька и эталона фотографировали дважды с экспозицией 30 и 60 сек. Анализ проводили по методу трех эталонов (табл. 100).

Таблица 100

Аналитические пары линий

Определяемый элемент	Длина волны, нм (Å)	
	аналитические линии	линии сравнения меди
Золото	267,60(2675,95)	244,50(2445,0)
Платина	265,95(2659,45)	244,50(2445,0)
Палладий	244,79(2447,91)	244,50(2445,0)
Родий	343,49(3434,89)	337,57(3375,67)

Для определения платиновых металлов в серебряных корольках от пробирного анализа руд и шлаков в этой работе [2, с. 171] были применены следующие методы:

1) спектральный — для определения платины, палладия, родия и золота;

2) метод экстракционного титрования — для определения палладия, платины и золота;

3) химические методы — для определения суммы платины и палладия и отдельного определения платины и палладия.

Для анализа корольков химическими методами отбирались большие навески (1000—2000 г). После отделения золота щавелевой кислотой платину и палладий выделяли из раствора муравьиной кислотой.

При раздельном определении платины и палладия из раствора последовательно отделяли: щавелевой кислотой золото, раствором диметилглиоксима палладий и муравьиной кислотой — платину.

Применение различных методов анализа серебряных корольков дало возможность более правильно оценить результаты пробирного анализа и получить данные для характеристики этих методов анализа.

Сравнительные результаты анализа двух

Таблица 101

Результаты анализа руд и шлаков различными методами

Наименование материала	Метод анализа	Навеска, г	Содержание, г/т				
			Платина	Палладий	Висмут	Золото	Сумма платины и палладия
Шлак (проба 1)	Пробирно-спектральный	100—200	0,52	0,95	0,09	0,06	1,47
	Спектрально-химический	10—20	0,22	0,66	0,05	0,04	0,87
	Экстракционное титрование	100	0,76	1,20	—	0,04	1,96
	Химический метод анализа корольков с определением суммы платины и палладия	400	—	—	—	—	1,40
Шлак (проба 2)	Пробирно-спектральный	100—200	0,48	0,95	0,16	0,07	1,43
	Спектрально-химический	10—20	0,26	0,83	0,07	0,04	1,09
	Экстракционное титрование	100	0,50	1,10	—	0,05	1,60
	Химический метод анализа серебряных корольков с определением суммы платины и палладия	—	—	—	—	—	1,70
Шлак (проба 3)	Пробирно-спектральный	100—200	0,16	0,35	0,079	0,71	0,51
	Спектрально-химический	10—20	0,14	0,21	0,04	0,03	0,35
	Экстракционное титрование	100	0,17	0,40	—	0,06	0,57
	Химический метод анализа серебряных корольков с определением суммы платины и палладия	—	—	—	—	—	0,55
Руда (1)	Пробирно-спектральный	50—100	1,73	3,66	0,24	0,28	5,39
	Спектрально-химический	10—20	1,43	3,60	0,35	0,18	5,03
	Экстракционное титрование	50	1,70	3,66	—	0,18	5,36
	Химический метод анализа серебряных корольков с раздельным определением платины и палладия	1000	1,3	4,2	—	—	5,50
Бедная руда (2)	Пробирно-спектральный	100—200	0,49	0,85	0,11	0,086	1,34
	Спектрально-химический	10—20	0,29	0,70	0,10	0,043	0,99
	Экстракционное титрование	100	0,50	1,00	—	0,08	1,50
	Химический анализ серебряных корольков с определением суммы платины и палладия	400	—	—	—	—	1,20
	То же, с раздельным определением платины и палладия	2000	0,28	0,88	—	—	1,16

проб руд и трех проб шлаков по различным методам даны в табл. 101. Из таблицы видно, что пробирный метод в комбинации со спектральным методом анализа корольков и методом экстракционного титрования дал почти во всех пробах близкие и более высокие результаты для платины, палладия и золота, чем спектрально-химический. Основная причина получения заниженных результатов последним методом, как можно предполагать, заключается в том, что при растворении навесок руд и шлаков часть платиновых металлов теряется как в форме мельчайших включений в нерастворенных частицах породы, так и вследствие адсорбции выделяющимся при разложении в большом количестве кремнеземом.

Метод экстракционного титрования может найти широкое применение и заменить химический метод анализа серебряных корольков. Химические методы требуют больших навесок и отличаются длительностью и малой точностью.

§ 236. Пробирно-химический метод анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов

В литературе описана одна из схем этого комбинированного метода анализа, применяемая на практике [2, с. 70, 110].

Схема пробирного анализа продуктов с высоким содержанием платиновых металлов включает пробирную плавку навески на свинцовосеребряный сплав с избытком восстановителя и высоким выходом свинцового сплава, шерберование, купелирование сплава, переплавку тигельного, шерберного шлака и капли для извлечения потерянных в них платиновых металлов и химический анализ двух серебряных корольков.

Для определения рутения берут отдельные навески и их плавят на свинцовый сплав. Последний анализируют химическим методом совместно со свинцовым сплавом от переплавки шлака.

§ 237. Химический анализ серебряных сплавов, получаемых в пробирном анализе, с высоким содержанием платиновых металлов

Схема анализа приведена на рис. 202. Серебряный корольек растворяют в разбавленной (1:2) азотной кислоте. Раствор после отделения нерастворимого остатка упаривают до сухих солей, сухие соли разлагают при нагревании (270—290° С) в течение 2 ч. Плав солей растворяют в воде и нерастворимый остаток отфильтровывают. Раствор азотнокислого серебра не анализируют. Нерастворимый остаток после отделения серебра растворяют в царской водке

и в растворе определяют платину и палладий.

Нерастворимый остаток, полученный после растворения серебряного королька в азотной кислоте, обрабатывают слабой царской водкой для растворения золота и платины и оставшийся нерастворимый остаток спекают с перекисью бария. Раствор золота и платины переводят в солянокислый, из него выделяют золото сернистым газом, раствор упаривают несколько раз с соляной кислотой досуха для разрушения сульфитных комплексов платины, которую затем осаждают в виде хлороплатината аммония.

Полученный при спекании с перекисью бария спек растворяют в соляной кислоте, осаждают избытком серной кислоты барий и сульфат бария отфильтровывают; фильтрат упаривают до выделения паров серного ангидрида для получения сульфатных солей платиновых металлов.

Из сульфатного раствора отгоняют рутений, окисляя его до четырехокси бромата натрия, не содержащим калия и аммония. Рутений определяют потенциометрическим титрованием раствором хлористого титана [35].

Раствор, оставшийся в реакционной колбе, кипятят с соляной кислотой для разрушения избытка бромата натрия, после чего упаривают почти досуха для удаления соляной кислоты.

Слабый солянокислый раствор обрабатывают насыщенным раствором нитрита натрия, не содержащим калия и аммония. 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 прокаливая осадок и золу присоединяют к раствору, полученному после обработки царской водкой. Раствор упаривают досуха с соляной кислотой, переводят в солянокислый, соли растворяют в минимальном объеме воды и выделяют платину в виде хлороплатината аммония.

Родий в фильтрате восстанавливают цинком; осадок родия плавят с серебром под бурой для очистки от механических примесей. Оставшийся после отделения сульфидов фильтрат нитрокомплекса иридия кипятят с соляной кислотой и определяют иридий потенциометрическим титрованием раствором аскорбиновой кислоты [36].

Воспроизводимость полученных результатов параллельных анализов одного и того же продукта вполне удовлетворительна и значительно лучше, чем при применении схемы химического анализа, особенно для родия, иридия и рутения.

Важное достоинство комбинированного метода анализа состоит в том, что при

1. Серебряный сплав, полученный в пробирном анализе

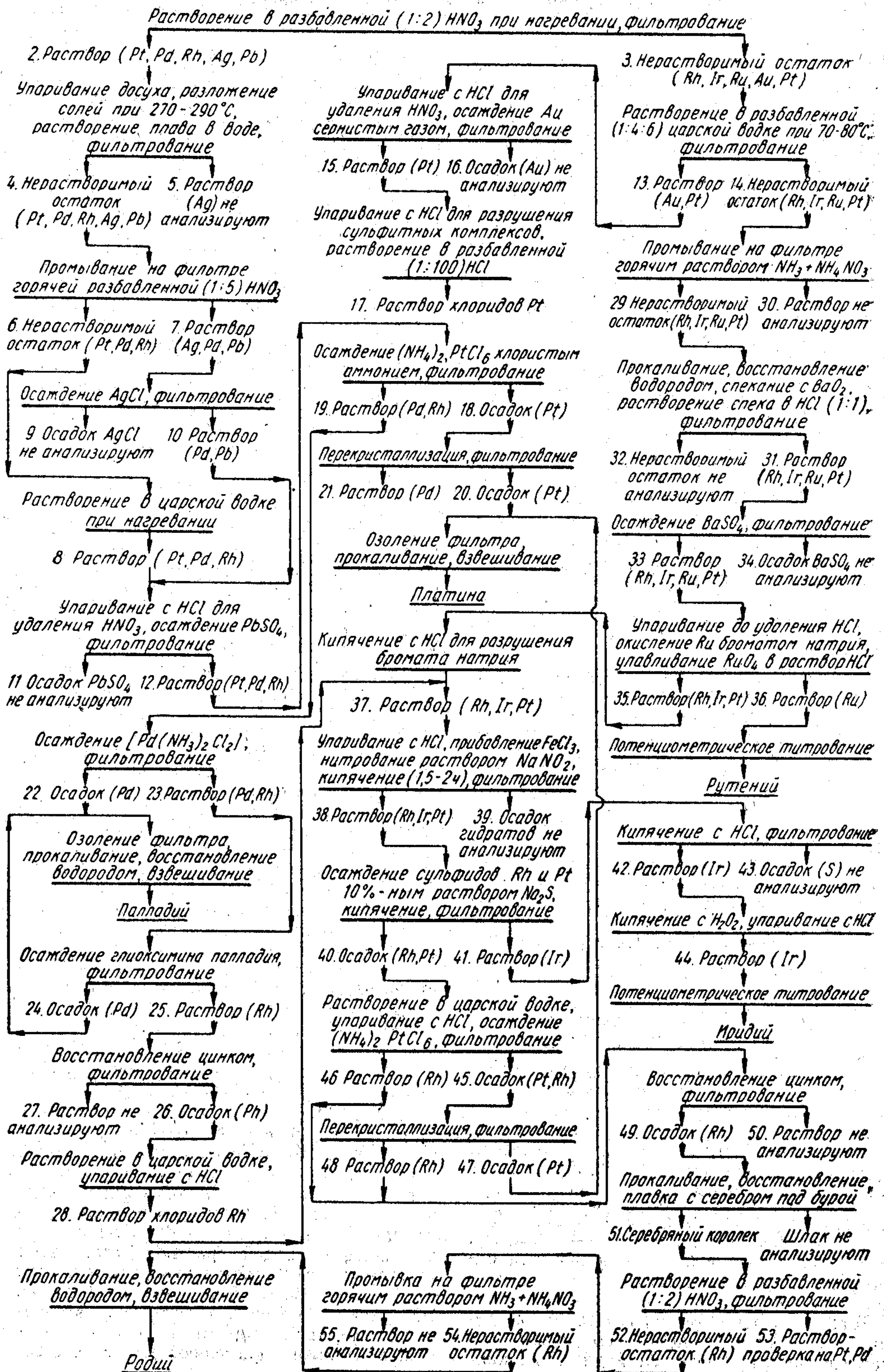


Рис. 202. Схема химического анализа серебряных сплавов, получаемых в пробирном анализе, с высоким содержанием платиновых металлов

пробирном анализе отделяются практически все примеси, и после отделения серебра на анализ поступают чистые растворы платиновых металлов, для анализа которых можно применить физико-химические методы. Достоинство метода заключается также в том, что платину и палладий отделяют в начальной стадии химического анализа серебряного королька от родия, иридия и рутения, что облегчает дальнейшее разделение платиновых металлов и повышает точность определения родия, иридия и рутения. В нерастворимом остатке полностью концентрируются иридий и рутений — около 99% родия; в нем остается около 10% платины в сплаве с ее спутниками.

Для повышения точности анализа платины и палладия эти металлы в современных схемах после выделения их в виде чистых хлористых растворов определяют методами потенциометрического титрования: платину — раствором хлористой меди и палладий — раствором йодистого калия [37, 38]. Применение физико-химических методов анализа платиновых металлов (потенциометрических, а в последнее время полярографических и амперометрических) сократило длительность и повысило точность анализа платиновых металлов в богатых продуктах.

§ 238. Пробирно-колориметрические методы анализа платиновых металлов

В последнее время в литературе опубликовано большое количество работ, посвященных описанию фотометрических и особенно спектрофотометрических методов анализа платиновых металлов с применением различных, большей частью органических реагентов. Многие из этих методов характеризуются высокой точностью анализа и могут с успехом применяться на практике (подробнее см. [62]).

Ниже кратко описаны некоторые колориметрические методы анализа платиновых металлов.

Колориметрические методы анализа платиновых металлов

Палладий. Для фотоколориметрического определения палладия предложен метод, основанный на применении спиртового раствора *n*-нитрозодиметиланилина, который при комнатной температуре с палладием дает красное окрашивание [39]. Лучшие результаты определения получаются при длине волны 525 мμ (5250 Å), pH=2,2 и концентрации палладия 0,25—1 мкг/мл. Этот метод может быть применен для одновременного определения платины в том же растворе.

Для спектрофотометрического определения палладия в свинцовых корольках описан способ с применением йодистого калия

[40]. При анализе корольков с содержанием палладия 1—1000 мкг/мл последний отделяют от свинца экстракцией диметилглиоксимата палладия хлороформом. Хлороформ удаляют выпариванием, органические вещества разрушают азотной и серной кислотами и остаток обрабатывают йодистым калием и сульфитом. Светопоглощаемость раствора измеряют при длине волны 408 мμ (4080 Å). Окраска сохраняется в течение 18 ч. Оптимальные пределы концентраций для кюветы длиной 5 см 0,2—2 мкг/мл палладия.

Для спектрофотометрического определения палладия в водных растворах применяют следующие реагенты: этилендиаминтетрауксусную кислоту (комплексон III) [41], тиомочевину [42] и другие.

Платина. Ранее указанный спиртовой раствор *n*-нитрозодиметиланилина при нагревании с раствором платины дает оранжево-красную окраску, которая сохраняется в течение 24 ч и подчиняется закону Бера до концентрации 150 мкг/мл [43]. Оптимальные пределы концентраций платины для фотоколориметрического определения 0,1—2,4 мкг/мл. Используя аддитивные свойства оптических плотностей, можно одновременно определять платину и палладий в одном растворе [40].

При добавлении раствора хлористого олова к кислому раствору платинохлористоводородной кислоты последний окрашивается в желтый цвет вследствие образования хлороплатинит-иона [49]. Интенсивность окраски зависит от концентрации соляной кислоты в растворе. Конечная кислотность должна быть 0,25-н. Окраска устойчива, но определению платины этим методом сильно мешает палладий, дающий коричневое окрашивание с хлористым оловом. Рутений дает при этом слабое окрашивание и, если он присутствует в количестве, равном содержанию платины, то повышает результат определения на 10%. Иридий существенно не мешает, так же как и медь в 200-кратном и железо в 1000-кратном по отношению к платине количествах. Метод достаточно чувствителен, а в сочетании с экстрагированием окрашенного комплекса этилацетатом позволяет определять платину при концентрации 0,2—0,5 мкг/мл.

Родий. При нагревании солянокислого раствора родия с хлористым оловом раствор постепенно окрашивается в красный цвет [45]. В мало разбавленных растворах окраска вначале имеет коричневый цвет, но при продолжительном нагревании постепенно появляется красноватый оттенок. При разбавлении водой раствор становится желтым, но он остается красноватым, если разбавление вести 2-н. соляной кислотой. Эта реакция более чувствительна, чем такая же реакция хлористого олова с платиной, и ее давно применяют для качествен-

ного и количественного определения родия.

Эту реакцию используют [45] для спектрофотометрического определения родия по следующей методике. Аликвотную порцию солянокислого раствора родия 5 мл (0,1 мг) помещают в мерную колбочку емкостью 10 мл, в нее вливают 1 мл раствора хлористого олова (22,6 г соли и 21 мл 12-м. раствора соляной кислоты в 100 мл) и 2 мл 6-н. соляной кислоты. Раствор разбавляют до 8 мл водой, перемешивают и нагревают на водяной бане 30 мин. После быстрого охлаждения к раствору прибавляют еще 1 мл раствора хлористого олова, перемешивают и разбавляют до метки водой. Через 15 мин измеряют светопоглощаемость раствора при длине волны 520 нм (5200 Å) с реактивной холостой пробой.

Этот метод проверяли в ИОНХ АН СССР. Было установлено, что соединение, образующееся при взаимодействии родия с хлористым оловом, устойчиво при большом избытке последнего. Окраска подчиняется закону Бера для концентраций родия 0,2—29 мкг/мл. Для получения необходимой точности определения родия концентрация его в растворе не должна превышать 2,2 мкг/мл, небольшие количества серной кислоты в растворе не мешают определению. Влияние солей никеля устраняется экстрагированием родия этилацетатом. В случае применения вместо спектрофотометра фотоколориметра ФЭК-М родий можно определять, начиная с концентрации 1 мкг/мл.

Реакция родия с хлористым оловом [46] применена для одновременного определения платины и родия в растворе по методу наложенных поглощений. Окрашенная система подчиняется закону Бера в пределах концентраций 4—24 мкг/мл. Система платина — хлористое олово имеет максимум поглощения при длине волны 403 нм (4030 Å), а система родий — хлористое олово — при длине волны 475 нм (4750 Å). Рутений, золото, платина должны отсутствовать, иридий не мешает определению.

В литературе описан спектрофотометрический метод определения родия [47], основанный на окрашивании в голубой цвет раствора родия, который был обработан избытком гипохлорита; окраска развивается медленно и для ее завершения требуется не менее 1 ч при строгом контроле рН раствора.

Большие количества родия определяют по собственной окраске раствора хлоро родиата.

Для колориметрического определения родия предложены органические реагенты [48]: 2-меркаптооксозол, 5-диметилтиозол и др.

Иридий. Для колориметрического определения иридия известен чувствительный

метод, основанный на применении в качестве восстановителя хлористого олова в присутствии бромистоводородной кислоты [49]. Образующееся при добавлении этих реагентов желтое соединение обладает максимумом поглощения при длине волны 402 нм (4020 Å). Метод позволяет определять в кювете длиной 1 см иридий при концентрации 0,5—3 мкг/мл.

Изучение этого метода в ИОНХ АН СССР показало, что для применения его к растворам, пропущенным через ионообменные смолы, требуются сильные окислители, чтобы разрушить органические примеси в растворе. Установлено, что окрашенная система на свету неустойчива, даже рассеянный свет действует на окраску.

Известен спектрофотометрический метод определения иридия, основанный на образовании пурпуровой окраски раствора иридия при нагревании его со смесью хлорной, фосфорной и азотной кислот [50, 51].

При изучении химизма реакций, образующих окрашенные растворы при окислении иридия смесью серной, хлорной и фосфорной кислот [4, с. 48], установлено, что реакция зависит от концентрации серной и фосфорной кислот. В результате была предложена следующая методика определения иридия спектрофотографическим методом [4, с. 48]. Испытуемый раствор комплексных хлоридов иридия (III, IV) или сульфата иридия (III) выпаривают до минимального объема, к раствору прибавляют не более 5—6 мл смеси кислот (2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, 1 мл фосфорной кислоты плотностью 1,43 г/см³ и 1 мл хлорной кислоты плотностью 1,41 г/см³); если в растворе уже присутствует серная кислота, то ее количество учитывают. Затем раствор выпаривают до появления сине-фиолетовой окраски; с этого момента раствор нагревают 3—4 мин, охлаждают, разбавляют водой и определяют оптимальную плотность раствора при длине волны 570 нм (5700 Å). Закон Бера соблюдается в пределах концентраций иридия 4—60 мкг/мл, средняя погрешность определения равна ±1,4%. При использовании фотоколориметра вместо спектрофотометра для концентраций иридия 5—50 мкг/мл необходимо применять красный светофильтр, для меньших концентраций — зеленый.

Для спектрофотометрического определения иридия использовано внутрикомплексное соединение, образующееся при взаимодействии иридия с комплексом III при рН=12,6 [52]. Иридий определяют в пределах концентраций 2,5—7,5 мкг/мл при длине волны 313 нм (3130 Å). Так как максимум поглощения находится в ультрафиолетовой области, метод не пригоден для работы с фотоколориметром.

В одной из работ [53] предложен метод

открытия, отделения и определения иридия окислением его хлорной кислотой в присутствии сульфата лития и восстановления иридия титровым раствором гидрохинона с солянокислым бензидином в качестве индикатора. Метод пригоден для определения иридия в пределах концентраций 1—100 мкг/мл.

Родий отделяют от иридия меркатобензотиазолом в присутствии трехвалентного титана. Из других реагентов, предложенных для колориметрического определения иридия, следует назвать о-дианизидин [54], *n*-нитрозодиметиланилин [55].

Рутений. Этот элемент легко отделяется от других платиновых металлов отгонкой, поэтому его количественное определение не представляет особых затруднений.

Для колориметрического определения рутения предложено несколько методов. Одним из хорошо известных высокочувствительных реагентов для колориметрического определения рутения является тиомочевина. При добавлении к горячему солянокислому раствору рутения тиомочевины развивается синяя окраска, пригодная для колориметрирования [56] при длине волны 620 нм (6200 Å); влияние остальных платиновых металлов исключается. Окраска устойчива в течение 24 ч. Оптимальный ряд концентрации рутения 2—15 мкг/мл.

Рубеановодородная кислота (дитиоксамид) дает синюю окраску с рутением. В горячих солянокислых растворах окраска развивается быстро и сохраняет устойчивость в течение 48 ч. Измерения поглощения при длине волны 650 нм (6500 Å) наиболее точны до 2 мкг/мл. Оптимальная ошибка не превышает 1%. Остальные платиновые металлы (кроме осмия) не мешают определению.

Опубликован также [58] спектрофотометрический метод определения рутения, основанный на реакции с 1,10-фенантролином в присутствии восстановителя — солянокислого гидроксиламина. Метод чувствителен и точен. Среднее отклонение при повторных анализах составляет 1%. Окраска устойчива в течение 50 ч. Оптимальные пределы концентраций рутения 0,1—5 мкг/мл. Максимум поглощения происходит при длине волны 448 нм (4480 Å). Рутений необходимо предварительно отделять отгонкой от всех катионов (особенно железа).

Для спектрофотометрического определения рутения описан метод с применением роданистого натрия как окрашивающего реагента [59]. Рутений окисляют до RuO_4 и экстрагируют четыреххлористым углеродом. Из последнего его извлекают водным раствором роданистого натрия. Образующуюся синюю окраску роданистого комплекса колориметрируют. Метод прост и применяется для отделения и определения рутения в

присутствии веществ, затрудняющих анализ рутения.

Новый спектрофотометрический метод для определения рутения основан на колориметрической реакции рутения с *n*-нитрозо-1-нафтолом в 3-м. растворе соляной кислоты, насыщенном сернистым газом [60]. Максимум поглощения соответствует длине волны 600 нм (6000 Å). Окраска подчиняется закону Бера в пределах концентраций рутения от 1 до 1 мкг/мл.

К реагентам, применяемым для колориметрического определения рутения, относятся также дифенилтиомочевина, дифенилтиокарбазид.

§ 239. Пробирно-фотометрические методы анализа [26]

Для определения степени точности колориметрических методов анализа был приготовлен раствор платиновых металлов, в который были добавлены железо, никель и медь. Содержание платиновых металлов и примесей в растворе соответствовало их содержанию в 100-г навеске одного из заводских продуктов.

В растворе содержалось (при навеске 100 г):

	мкг	г/г
палладия	450	4,50
платины	194	1,94
родия	20	0,2
иридия	10	0,1
рутения	12	0,2
железа, г	10	} В виде хлорида
никеля, г	1	
меди, г	0,7	

Для перевода платиновых металлов в хлорокомплексы к раствору добавили 1 г хлористого натрия, 5 мл концентрированной соляной кислоты и раствор выпарили до 50 мл, после чего разбавили до 500 мл. Затем раствор нейтрализовали содой до $pH=1,5$ и для отделения примесей пропустили через колонку, наполненную смолой КУ-2. Колонку последовательно промыли двумя порциями раствора соляной кислоты с $pH=1,5$ по 300 мл каждая и двумя порциями воды также по 300 мл каждая. Раствор и промывные воды были объединены и выпарены до небольшого объема с добавленной серной кислотой. Из раствора был отогнан рутений и определен в дистилляте фотометрическим дитиоксамидным методом (с рубановодородной кислотой) [57].

Из раствора, оставшегося в колбе, были выделены тиомочевинной платина, палладий, родий и иридий. Сульфиды растворялись в царской водке. Раствор выпаривался с соляной кислотой, из него осаждался палладий диметилглиоксимом и определялся экстракционным титрованием дитизоном. После кипячения фильтрата с бромом в присутствии соляной кислоты платину оса-

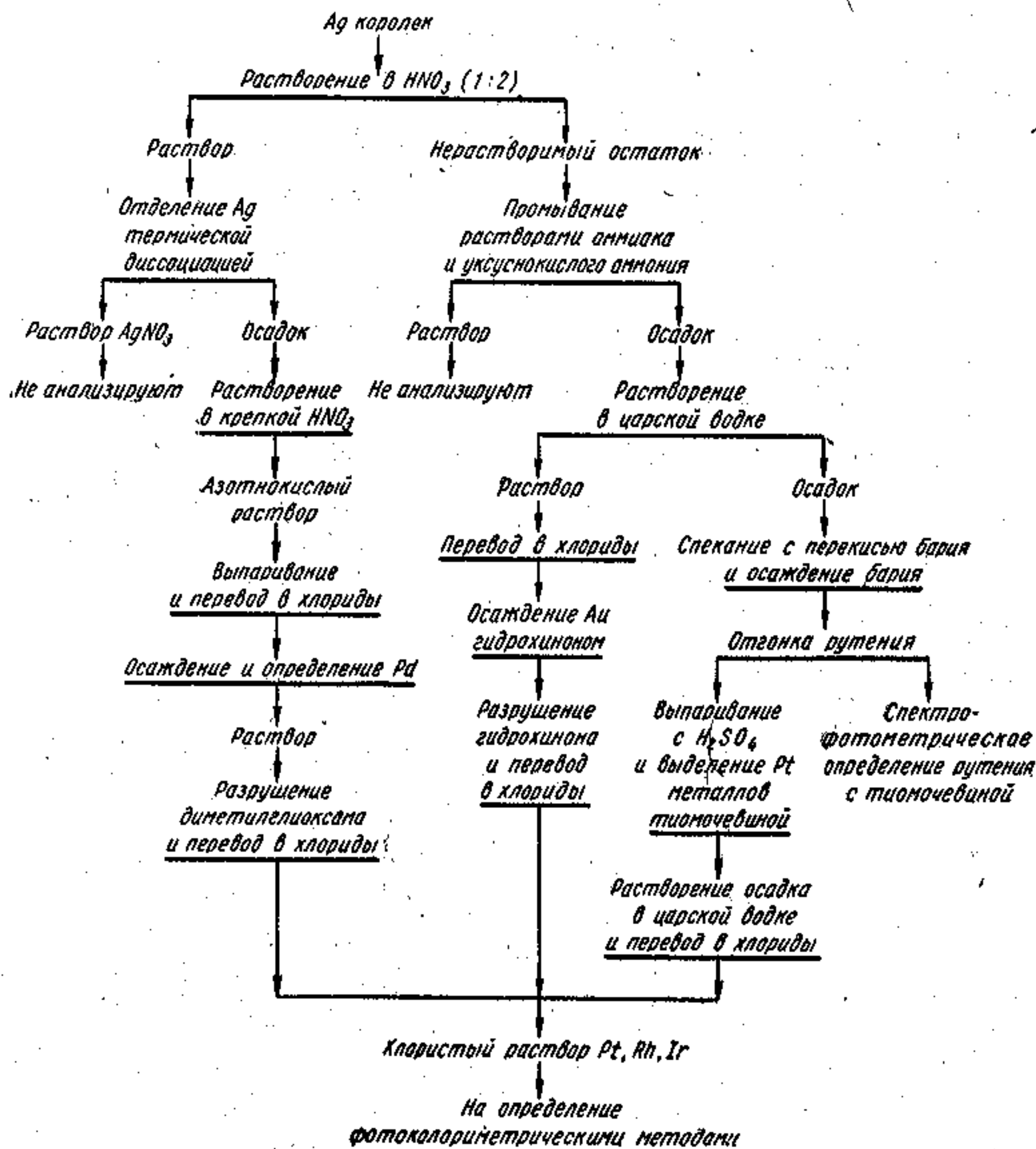


Рис. 203. Схема анализа серебряного королька с применением колориметрических методов анализа

ждали каломелью. Отфильтрованный осадок платины растворяли в царской водке и после перевода в хлориды платину определяли колориметрически с хлористым оловом. Фильтрат, содержащий родий и иридий, выпаривали досуха. Сухой остаток для удаления ртути слегка прокаливали и хлорировали в смеси с хлористым натрием и углем. Раствор хлорокомплексов иридия и родия обрабатывали бромистоводородной кислотой и хлористым оловом и после охлаждения переводили в делительную воронку; родий отделяли от иридия двукратной экстракцией этилацетатом. Водную фазу

колориметрировали на иридий. Этилацетатную вытяжку выпаривали досуха, остаток обрабатывали царской водкой и после трехкратного выпаривания с соляной кислотой родий колориметрировали с хлористым или бромистым оловом. Результаты анализа раствора приведены в табл. 102.

Следовательно, колориметрическими методами с достаточной точностью можно определять относительно небольшие количества платиновых металлов.

Некоторые из вышеописанных методов анализа были применены для определения платиновых металлов в серебряных король-

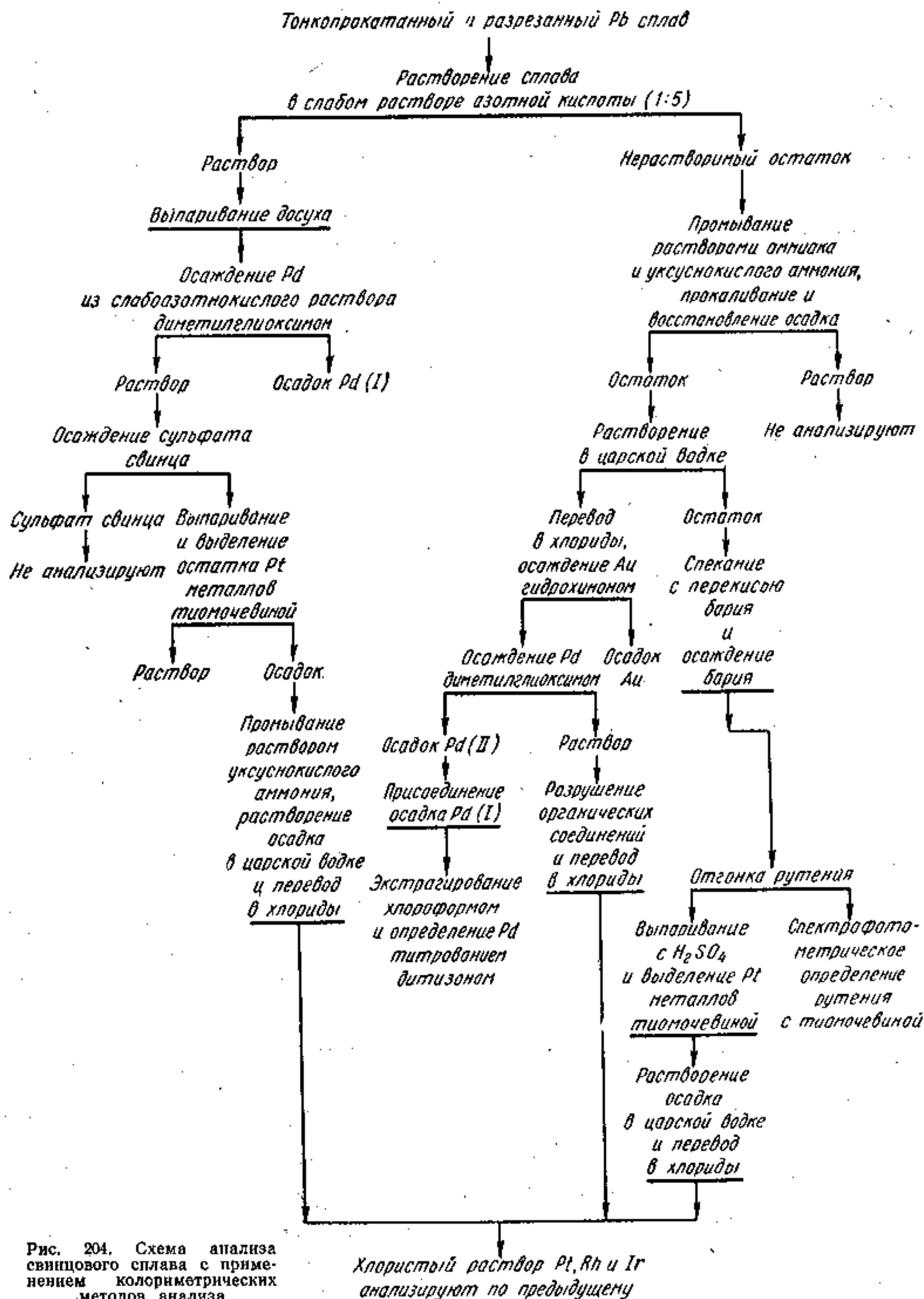


Рис. 204. Схема анализа
свинцового сплава с приме-
нением колориметрических
методов анализа

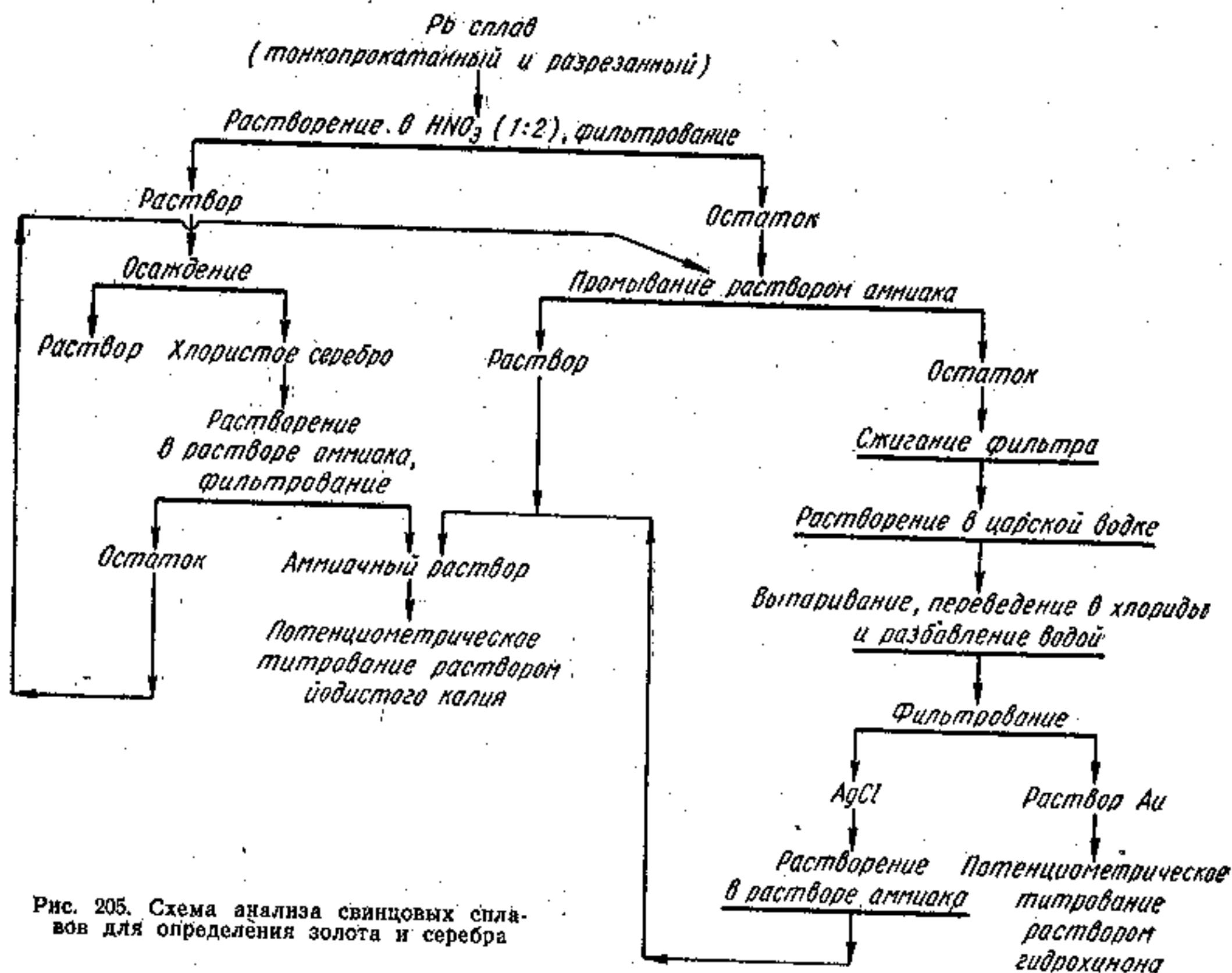


Рис. 205. Схема анализа свинцовых сплавов для определения золота и серебра

Таблица 102

Анализ искусственного раствора

Определяемый элемент	Взято мкг	Найдено мкг	Ошибка	
			мкг	%
Палладий . . .	450	425	—25,0	5,6
Платина . . .	194	180,0	—14,0	7,2
Родий	20	18,0	—2,0	10,0
Иридий	10	8,8	—1,2	12,0
Рутений . . .	12	10,5	—1,5	12,5

ках и свинцовых сплавах. Схемы анализа серебряного королька и свинцового сплава помещены на рис. 203 и 204.

Для упрощения анализа свинцового сплава и предупреждения потерь платиновых металлов вследствие адсорбции их сульфатом свинца, палладий, очень небольшое количество платины и коллоидальный иридий, перешедшие в раствор, можно выделить из раствора гидразингидратом [40].

§ 240. Методы определения золота и серебра в продуктах, содержащих платиновые металлы

Присутствие платиновых металлов затрудняет пробирный анализ золота и серебра. В процессе пробирной плавки в свинцовом сплаве, кроме золота и серебра, коллектируются также все платиновые металлы. При последующем купелировании свинцового сплава в корольке концентрируются все благородные металлы. Если содержание серебра в этом корольке мало, то в нем задерживается значительное количество свинца. Определение серебра в таком сложном сплаве отличается небольшой точностью вследствие неизбежных потерь серебра через улетучивание в процессе купелирования свинцового сплава так и потерь его в процессе сложного и длительного химического анализа сплава. Лучшие результаты дает прямое определение серебра в свинцовом сплаве, полученном после плавки навески. Более правильные результаты получаются также и для золота при прямом его определении в свинцовом сплаве.

Предложенный метод состоит из пробирной плавки навески продукта с соблюдением всех условий, необходимых для полного

коллектирования золота и серебра в свинцовом сплаве [2, с. 132].

Свинцовый сплав сокращают шерберованием и совместно со вторым свинцовым сплавом, полученным от переплавки тигельного и шерберного шлаков, анализируют химическим методом по одной из следующих схем.

По первой схеме [4, с. 163] свинцовые сплавы растворяют в азотной кислоте (1:2). Из раствора выделяют хлористое серебро, которое растворяют в растворе аммиака. К этому раствору присоединяют другие аммиачные растворы серебра и в соединенном растворе восстанавливают серебро раствором глюкозы. Отфильтрованное металлическое серебро растворяют в азотной кислоте (1:2), а серебро в растворе определяют электрометрическим титрованием раствором хлористого натрия.

По другому методу [61] серебро определяют непосредственно в соединенных аммиачных растворах потенциометрическим титрованием раствором йодистого калия. Золото как по первой, так и по второй схеме определяют потенциометрическим титрованием раствором гидрохинона [2, с. 132].

Вторая схема анализа свинцовых сплавов изображена на рис. 205.

§ 241. Методы определения платиновых металлов в черновых металлах (меди, никеле)

Большие трудности представляет анализ черновых и электролитных меди и никеля на платиновые металлы. При растворении меди и никеля в серной и азотной кислотах одновременно с медью и никелем в раствор переходит также большая часть платиновых металлов. Анализ раствора на платиновые металлы в присутствии огромных количеств меди и никеля весьма сложен и длителен.

Для упрощения анализа черновых меди и никеля и особенно электролитных меди и никеля испытан метод, состоящий из сплавления навесок тонких стружек меди и никеля с избытком серы для перевода металлов в сульфиды. Последующий анализ сульфидов производят по ранее описанным способам. Навеску тонкоизмельченного сульфида никеля растворяют в соляной кислоте, а нерастворимый остаток, в котором сконцентрировались платиновые металлы, плавят. Навеску тонкоизмельченного сульфида меди обжигают и огарок выщелачивают слабым раствором серной кислоты для удаления меди. Остаток с платиновыми металлами плавят.

Литература

1. Селиверстов Н. С. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 28, с. 80.

2. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. Metallurgizdat, 1960.

3. Schoeller W. R. a. o. The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, 1955.

4. Сборник. Анализ благородных металлов. Изд. АН СССР, 1959.

5. Плаксин И. Н. и др. Сб. трудов Московского института цветных металлов и золота, 1955, № 25, с. 71.

6. Coburn H. G. a. o. Analytic. Chem. 1956, v. 28, № 8, p. 1297.

7. Plummer M. E. a. o. Analytic. Chem., 1959, v. 31, № 2, p. 254—258.

8. Plummer M. E. a. o. Analytic Chem., 1959, v. 31, № 7, p. 1141.

9. Sant Bhart R. a. o. Analytic Chem., 1961, № 2, p. 1914.

10. Tertipis G. G. a. o. Analytic Chem., 1962, № 1.

11. Fayl G. N. a. o. Analytic Chem., 1961, № 2, p. 278.

12. Shepard O. C., Dietrich W. F. Fire Assaying, 1940.

13. Davis C. N. The Detection and Estimation of Platinum in Ores. U. S. Bureau of Mines. Technical Paper, 1921, p. 270.

14. Hoffman I. a. o. Analytic Chem., 1956, v. 28, № 7, p. 1188.

15. Fraser J. G. a. o. Analytic Chem., 1954, v. 9, № 9, p. 1474.

16. Allen W. F. a. o. Analytic Chem., 1952, v. 24, № 5, p. 840.

17. Allen W. F. a. o. Analytic Chem., 1950, v. 22, № 3, p. 451.

18. Allen W. F. a. o. Analytic Chem., 1952, v. 24, № 5, p. 1569.

19. Thiels R. a. o. Analytic. Chem., 1948, v. 20, № 9, p. 831.

20. Seath J. a. o. Industr. and Engn. Chem., 1940, v. 12, № 3.

21. Плаксин И. Н. и Маренков Е. А. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 2, с. 209.

22. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1947, v. XV, p. 513—516.

23. Russell J. a. o. Industr. and Engn. Chem., 1937, v. 9, № 10, p. 174.

24. Allen W. F. a. o. Analytic Chem., 1952, v. 24, № 10, p. 1608.

25. Kember N. F., Wells K. A. Analyst, 1955, v. 80, p. 135.

26. Анисимов С. М. и др. Вопросы анализа благородных металлов. Сиб. отд. АН СССР, 1963, с. 3.

27. Hawley J. E. a. o. Canad. Min. and Metallurg. Bull. 1953, v. 46, № 490, p. 67.

28. Hoffman J. a. o. Analytic. Chem., 1956, v. 28, № 7, p. 1174.

29. Young K. S. The Determination of Gold, Palladium and Platinum by Dithizone, 1953, v. 76, p. 49—52.

30. Федорова А. Н. Труды IV совещания по анализу благородных металлов. Изд. АН СССР, 1959.

31. Мостович В. Я. Пробирное искусство. Metallurgizdat, 1934.
 32. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ. Metallurgizdat, 1947.
 33. Гинзбург В. Л. и др. Изв. АН СССР, серия физическая, 1955, т. XIX, № 2, с. 211.
 34. Лившиц Д. М. и др. ЖАХ, 1957, № 12, с. 535.
 35. Пшеницын Н. К. и др. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, т. 32, с. 20.
 36. Пшеницын Н. К. Изв. сектора платины АН СССР, т. 30, 1955, с. 176.
 37. Пшеницын Н. К. и др. Определение платиновых металлов методом потенциометрии. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, т. 25, с. 192.
 38. Пшеницын Н. К. и др. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, т. 32, с. 31.
 39. Goe I. H. a. o. Analytic Chem., 1959, v. 26, № 8, p. 1335.
 40. Faser J. G. a. o. Analytic Chem., 1954, v. 26, № 3, p. 495.
 41. Mac Nevin W. M. a. o. Analytic Chem., 1954, v. 26, № 11.
 42. Niellsh W., Mikrochem. Acta, 1954, № 5, p. 532.
 43. Kirkland J. J. a. o. Analytic Chem., 1954, v. 28, № 8, p. 1340.
 44. Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949, с. 385.
 45. Jardner D. a. o. Analytic Chem., 1959, v. 31, № 9, p. 1488.
 46. Aures G. Analytic Chem., 1955, v. 27, p. 1742.
 47. Aures G. H. a. o. Analytic Chem., 1950, v. 22, p. 1403.
 48. Analytic Chem., 1950, v. 22, p. 100.
 49. Berman S. S. a. o. Analyst, 1956, v. 81, p. 566.
 50. Aures G. H. a. o. Analytic Chem., 1950, v. 22, № 11, p. 1403.
 51. Maynes A. a. o. Analyst, 1954, v. 79, p. 230.
 52. Mac Nevin W. M. a. o. Analytic Chem., 1956, v. 28, № 1, p. 16.
 53. Pollard W. B. Bull. of the Institution of Mining and Metallurgy, 1948, № 9, p. 497.
 54. Berman S. S. a. o. Analyt Chem., Acta, 1956, № 4, p. 363.
 55. Westland A. D. a. o. Analytic Chem., 1955, v. 27, № 11, p. 1776.
 56. Aures G. H. a. o. Analytic Chem., 1950, v. 22, p. 1277.
 57. Aures G. H. a. o. Analytic Chem., 1950, v. 22, p. 1281.
 58. Banks C. V. a. o. Analytic Chem., 1957, v. 29, № 10, p. 1412.
 59. Belev W. L. a. o. Analytic Chem., 1961, v. 33, № 6, p. 899.
 60. Manning D. L. a. o. Analytic Chem., 1962, v. 34, № 1, p. 94.
 61. Щиголь М. Б. Заводская лаборатория, 1949, № 12, с. 420.
- Гинзбург С. И. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. Изд-во «Наука», 1965.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ¹

ГЛАВА XXXII

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 242. Качественные реакции металлов платиновой группы

В основе количественного определения металлов платиновой группы лежат реакции этих элементов с различными химическими веществами, многие из которых обладают специфическими селективными свойствами.

Характер и направление этих реакций позволяют успешно использовать их в различных методах современной аналитической практики.

В связи с этим вводная часть предлагаемой главы начинается с описания качественных реакций металлов платиновой группы [1, с. 10; 2].

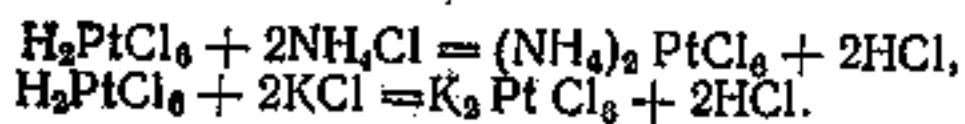
Платина

Соляная, серная и азотная кислоты на платину не действуют. Только тонкодисперсная платина очень медленно растворяется в этих кислотах.

Царская водка растворяет платину с образованием желтого или желто-оранжевого (при больших концентрациях) раствора комплексного соединения.

Растворы щелочей на платину не действуют. Расплавленные щелочи, особенно в присутствии окислителей, растворяют платину.

Растворы соединений четырехвалентной платины реагируют с NH_4Cl и KCl , образуя осадки, практически нерастворимые в воде и в растворах хлористого аммония или хлористого калия [1, с. 21—59]:



Осадки хлороплатинатов аммония и калия окрашены в характерный цвет яичного желтка. С помощью реакции с KCl можно открыть до 0,6 мкг платины.

В присутствии соединений четырехвалентного иридия желтые осадки хлорплатинатов приобретают красную окраску, а в присутствии родия — оранжевую.

Рубеановодородная кислота $(\text{CS}_2)(\text{NH}_2)_2$ при действии на солянокислые растворы, содержащие платину, выделяет осадок иглообразных красно-фиолетовых кристаллов. Проведению реакции мешает палладий и золото.

При действии йодистого калия, взятого в большом избытке, на растворы соединений платины последние окрашиваются в розовый цвет при малом содержании в них платины и в красный — при большом. Чувствительность реакции 2 мкг/мл. Реакцию проводят следующим образом: солянокислый раствор, содержащий соединения платины, выпаривают почти досуха, остаток растворяют в воде, кипятят, подщелачивают раствором NaOH , охлаждают и добавляют 0,1—0,2 г KJ и 4—5 мл уксусной кислоты. При малом количестве платины розовая и красная окраска появляются не сразу, при больших — моментально.

Теллур дает такую же реакцию, как платина, но окраска исчезает при нагревании.

Восстановители (цинк, магний, медь, железо, ртуть, гидразин и др.) восстанавливают платину до металла. При восстановлении ртутью предельная концентрация платины 1:3 000 000. В присутствии 0,2 мкг платины осадок 0,1 г каломели заметно окрашивается (темнеет).

Хлористое олово дает с разбавленным солянокислым раствором хлористых соединений платины желтый или оранжевый раствор. Чувствительность реакции 0,1 мкг/мл.

Сероводород при действии на солянокислый раствор, содержащий платину, выделяет при нагревании темно-бурый осадок сернистой платины. На холоду реакция

¹ Раздел написан при участии сотрудников ИОНХ АН СССР О. Е. Букановой, К. А. Гладышевской, Н. А. Езерской, О. М. Ивониной, И. В. Прокофьевой, Л. М. Ряховой, Л. Г. Сальской, Н. В. Федоренко, А. Н. Федоровой, Н. Н. Чалисовой и М. И. Юзько.

идет медленно. Сернистая платина нерастворима в минеральных кислотах и легко растворяется в царской водке.

Бензидин, взятый в избытке, дает с растворами хлористых соединений четырехвалентной платины желтый осадок, окрашивающийся при нагревании в фиолетово-синий цвет.

n-Диметиламинобензильденроданин дает с солянокислым раствором четырехвалентной платины розово-красное окрашивание. Открываемый минимум платины 0,5 мкг/мл.

Палладий [1, с. 74—94]

В отличие от платины, палладий легче поддается действию минеральных кислот: концентрированная азотная кислота при нагревании растворяет палладий, концентрированная серная кислота также на него действует при нагревании.

В царской водке палладий легко растворяется.

При нагревании на воздухе палладий окисляется, давая на поверхности цвета побежалости, обусловливаемые образованием различных окислов (Pd_2O) — голубой, PdO — черный).

Раствор палладия в царской водке после удаления азотной кислоты выпариванием с HCl и растворением остатка в воде содержит комплексную кислоту H_2PdCl_4 красно-коричневого цвета, где палладий двухвалентен.

Йодистый калий осаждает из кислого раствора уже на холоду темный осадок йодистого палладия. Осадок растворим в едких щелочах, в избытке KJ и в растворе KCN .

Восстановители (цинк, магний, железо, медь, ртуть, Hg_2Cl_2 , гидразин, муравьиная кислота и др.) восстанавливают палладий до металла.

Сероводород легко на холоду осаждает бурый осадок сернистого палладия из солянокислых растворов.

Раствор аммиака осаждает из солянокислых растворов палладия красный осадок комплексной соли Вакелена $[Pd(NH_3)_4] \cdot [PdCl_4]$. При дальнейшем прибавлении раствора аммиака осадок растворяется и раствор обесцвечивается. Из полученного раствора $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ осторожным прибавлением соляной кислоты осаждают светло-желтый осадок палладозамина $[Pd(NH_3)Cl_2]$. Описанные реакции удается провести лишь при значительной концентрации палладия в растворе.

Диметилглиоксим (реактив Л. А. Чугаева) из нейтральных или слабокислых растворов палладиевых соединений на холоду осаждает желтый объемистый осадок. Осадок растворим в растворах аммиака и щелочей. Эта реакция — одна из самых чувствительных на палладий (1 : 10 000). Другие платиновые металлы не мешают

проведению реакции; железо в больших концентрациях препятствует образованию осадка.

α -фурилдиоксим и β -фурфуральдоксим также могут служить для открытия палладия в растворах его соединений.

Насыщенный раствор α -нитрозо- β -нафтола в 50%-ной уксусной кислоте осаждает из слабокислых растворов палладия красно-бурый осадок.

Цианистая ртуть выделяет из растворов соединений палладия белый тяжелый осадок цианистого палладия $Pd(CN)_2$, нерастворимого в разбавленной соляной кислоте. Осадок растворим в избытке цианистого калия и щелочей. Осаждению палладия не мешает присутствие других платиновых металлов.

Хлористое олово в солянокислой среде образует с палладием соединение, окрашивающее раствор в красный цвет. Реакции мешает присутствие платины и родия.

В растворе, где присутствует одновременно соляная и хлорная кислоты, хлористое олово окрашивает раствор палладия в зеленый цвет. В этом случае небольшие количества платины и родия не мешают определению палладия [3]. Реакцию рекомендуется вести следующим образом: к раствору палладия ($\sim 0,6$ мг/мл) добавить 10 мл HCl (2,4-м.) и 10 мл $HClO_4$ (2,3-м.) и прилить 0,5-м. раствор хлористого олова из бюретки по каплям. Через короткое время раствор окрасится в зеленый цвет.

Родий [1, с. 78—80]

Минеральные кислоты и даже царская водка лишь слабо действуют на родий.

Нагреванием родия с расплавленным пиросульфатом можно перевести его в сульфат, растворимый в воде. Выпариванием зелено-желтого сернокислого раствора с концентрированной соляной кислотой можно получить раствор хлористой соли малиново-красного цвета.

В результате действия газообразного хлора на смесь порошка металлического родия и хлористого натрия [4] при $600^\circ C$ в течение 1—1,5 ч образуется соединение Na_3RhCl_6 , растворимое в воде и окрашивающее раствор в красный цвет. Согласно рекомендациям Н. К. Пшеницына и Л. Г. Сальской, хлорирование родия в кварцевой колбе целесообразно проводить в два приема: сначала хлорировать один родий при постепенном повышении температуры от 200 до $700^\circ C$ в течение 1—1,5 ч, а затем смешать продукты реакции с двойным по массе количеством хлористого натрия и снова прохлорировать в тех же условиях. Полученную расплавленную массу надо охладить и растворить в воде.

Восстановители (цинк, железо, магний, медь, гидразин и др.) восстанавливают родий из растворов его соединений до метал-

ла. Hg_2Cl_2 восстанавливает родий лишь очень медленно и в малой степени.

Сероводород осаждает родий из солянокислого раствора в виде черного сульфида при нагревании. На холоду осаждения не происходит. Сульфид родия нерастворим в минеральных кислотах, но растворяется в царской водке.

Йодистый калий осаждает из раствора при нагревании черный йодистый родий. Осадок растворим в избытке йодистого калия и щелочах. Реакция маскируется в присутствии палладия и платины.

Нитрит натрия и хлористый аммоний осаждают из солянокислых растворов родия малорастворимую в растворах NH_4Cl соль $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Осадок имеет желтовато-белую окраску.

Раствор хлористого олова в присутствии соединений родия при нагревании окрашивается в бурый цвет, который после охлаждения переходит в розовый или красный (в зависимости от концентрации родия). Реакцию ведут таким образом: к нескольким миллилитрам хлорида родия добавляют 2—3 мл 10%-ного раствора хлористого олова в 2-н. HCl и кипятят 5 мин. Чувствительность реакции 0,2 мкг/мл. Ртуть и металлы платиновой группы мешают реакции.

При действии висмута натрия на сернокислый раствор родия появляется сине-фиолетовая окраска. Раствор соединения родия выпаривают досуха, добавляют 2—3 мл азотной кислоты и несколько миллилитров воды. Затем осторожно приливают 6 мл серной кислоты и выпаривают до появления белых паров серного ангидрида. Охлаждают раствор, разбавляют водой до 20 мл, прибавляют 1 г висмутата натрия, оставляют на 15 мин и фильтруют. Цинк, магний, медь, никель в количествах, в три раза превышающих содержание родия, не мешают определению. Содержание платины не должно превышать содержание родия более чем в 10 раз. Содержание палладия должно быть не более чем в половину, иридия — в 10 раз меньше содержания родия. Чувствительность 0,17 мкг Rh в 1 мл.

При взаимодействии растворов комплексных хлоридов родия с бикарбонатом натрия получается лимонно-желтый осадок гидрата окиси родия, легко растворимый в кислотах и концентрированных растворах щелочей. Реакцию следует вести так: несколько миллилитров родиевого раствора нагревают до кипения и добавляют к нему по каплям 10%-ного раствора NaHCO_3 до тех пор, пока желтый аморфный осадок не свернется. Если эту реакцию вести в присутствии окислителя, то выделяется зеленый осадок гидрата окиси четырехвалентного родия.

Иридий [1, с. 10]

Минеральные кислоты, царская водка и растворы щелочей на иридий не действуют.

Сильные окислители (Na_2O_2 , BaO_2) при высокой температуре окисляют иридий, после чего он может быть растворен в соляной кислоте. Для перевода иридия в раствор порошок последнего сплавляют в серебряном, золотом или никелевом тигле со смесью перекиси натрия и едкого натра (1:1). На одну часть по массе иридия берут 3 части смеси. После охлаждения сплав растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают нерастворившуюся часть иридия и снова сплавляют с окислителем. Другой способ перевода в раствор иридия заключается в спекании порошка иридия при 700—800° С с четырехкратным количеством BaO_2 в течение 1 ч. Спек по остывании растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают нерастворившийся остаток и вторично спекают остаток с перекисью бария. Из раствора осаждают барий серной кислотой (без избытка кислоты). Сернокислый барий отфильтровывают и промывают. Возможно также перевести иридий в раствор хлорированием.

Соли иридия в присутствии окислителей окрашивают серную кислоту в сине-фиолетовый цвет. Реакцию следует проводить так: раствор, содержащий иридий, нагревают с избытком концентрированной серной кислоты для удаления соляной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют небольшими порциями азотнокислый аммоний и нагревают. Раствор окрашивается в синий или сине-фиолетовый цвет. Окраска заметна уже в присутствии 1 мкг/мл иридия. Малые количества платиновых металлов не мешают определению. В присутствии золота появляется зеленая окраска. В присутствии большого количества платины реакция не удается.

Нагревание иридиевого раствора с хлорной кислотой вместо серной до густых белых паров хлорной кислоты приводит к появлению малиново-красной окраски.

Йодистый калий не дает с иридиевыми растворами осадка ни на холоду, ни при нагревании. Растворы соединений четырехвалентного иридия, например $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, при этом теряют свой красно-бурый цвет и становятся зеленоватыми.

Подобным же образом действуют восстановители: SO_2 , Hg_2Cl_2 , гидросиламин и др.

Сероводород чрезвычайно медленно осаждает иридий из растворов лишь при нагревании в форме темно-бурого сульфида состава $\text{IrS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$.

Нитрит натрия NaNO_2 при действии на солянокислые иридиевые растворы переводит их из красно-бурых в соломенно-желтые. Из этих растворов иридий не осаждается сероводородом и сернистыми щелочами. При добавлении к раствору NaCl и NH_4Cl выпадает труднорастворимая соль $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$.

Хлористое олово окрашивает иридиевые растворы в желто-коричневый цвет, золото

и платиновые металлы мешают определению. Реакция остается заметной при концентрации иридия 0,01 мг/мл.

При действии избытка KCl или NH_4Cl на растворы комплексных хлоридов четырехвалентного иридия выпадают черные кристаллические осадки хлороиридов K_2IrCl_6 и $(NH_4)_2IrCl_6$. Трехвалентный иридий труднорастворимых комплексных хлоридов не дает.

При совместном осаждении платины и иридия NH_4Cl получают изоморфные смеси хлороплатината и хлороиридата аммония. Чем больше примесь иридия, тем темнее окраска осадка. По его окраске можно судить о присутствии иридия в хлороплатинате.

При нейтрализации горячего солянокислого иридиевого раствора $NaHCO_3$ или $NaOH$ в присутствии окислителей ($NaBrO_3$, Cl_2 , Br_2) выпадает синий гидрат окиси иридия. К слабокислоте иридиевому раствору прибавляют окислитель и нагревают до $60^\circ C$, добавляют $NaHCO_3$ в избытке и кипятят раствор. На его поверхности образуется синяя пленка гидроокиси иридия. Этим способом можно обнаружить 0,1 мг иридия в 100 мл раствора Na_2IrCl_6 после 30-мин кипячения.

Растворы солей иридия с уротропином (гексаметилентетрамин) дают характерные осадки красно-коричневых октаэдров комплексного соединения. Предел чувствительности реакции 2 мкг Ir в 1 мл. Мешают реакции серебро, ртуть, палладий; золото не мешает.

Одним из самых чувствительных реагентов на иридий является лейкооснование малахитовой зелени. К 8—10 мл иридиевого раствора добавляют несколько капель 1%-ного раствора в концентрированной уксусной кислоте. Появляется сине-зеленая окраска малахитовой зелени. Чувствительность реакции 1 : 6000000. Окрашенное соединение экстрагируется хлороформом. Мешают проведению реакции окислители; не мешают—ионы $[PtCl_6]^{2-}$, $[RhCl_6]^{3-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[OsCl_6]^{2-}$.

Осмий

При легком нагревании металлического осмия появляется неприятный едкий запах четырехокиси OsO_4 , раздражающий слизистые оболочки носа, горла и глаз.

Металлический осмий не растворяется в минеральных кислотах и царской водке.

При сплавлении со смесями щелочей и KNO_3 или Na_2O_2 осмий переходит в растворимые в соляной кислоте соединения. При обработке остывшего плава соляной кислотой чувствуется запах четырехокиси осмия. Водный раствор щелочного сплава—фиолетового цвета, раствор в соляной кислоте—желтый.

При нейтрализации солянокислых растворов осмия $NaHCO_3$ или $NaOH$ при нагрева-

нии выпадает гидрат окиси осмия черного цвета.

Сероводород из кислых растворов соединений осмия осаждает черный сульфид.

При действии концентрированного раствора роданистого калия на солянокислый раствор, содержащий осмий, появляется голубая окраска раствора. Окрашенное соединение экстрагируется эфиром или амилловым спиртом. Чувствительность реакции 1 : 1000000.

Растворы осмиевых соединений в кислой среде реагируют с тиомочевинной $CS(NH_2)_2$, окрашивая раствор в малиново-красный цвет. Реакция идет даже на холоду, при нагревании она протекает быстрее.

Добавка $SnCl_2$ ускоряет реакцию и углубляет окраску.

Осмий можно открыть в присутствии преобладающего количества рутения, реакцию следует вести так: к солянокислому раствору прибавляют равный объем соляной кислоты и кристаллы тиомочевины и кипятят 1—2 мин, затем к горячему раствору прибавляют 0,5 мл концентрированного раствора диэтилдитиофосфорной кислоты. Кипятят 1 мин, охлаждают раствор и встряхивают с 2—3 мл этилового эфира или хлороформа. При этом муть или осадок растворяется. Водный слой окрашивается в красный или малиновый цвет [5].

Чувствительность реакции в присутствии сорокакратного количества рутения 0,015 мг осмия на миллилитр раствора.

Рутений

Рутений не растворяется в минеральных кислотах и в царской водке.

В отличие от осмия, рутений при нагревании окисляется лишь до двуокиси и из светло-серого делается темно-серым, почти черным.

Рутений в растворимое в соляной кислоте состояние переводят так же, как иридий. Сплав рутения с перекисью натрия при действии соляной кислотой выделяет четырехокись RuO_4 с запахом, напоминающим озон. Раствор плава в соляной кислоте имеет оранжево-бурый цвет.

При нейтрализации растворов комплексных хлоридов рутения $NaOH$ или $NaHCO_3$ до $pH \approx 7$ образуется осадок гидрата окиси рутения бурого цвета.

Сероводород на холоду осаждает из рутениевых растворов черный сульфид. Реакция идет стадийно: сперва красно-бурый раствор бледнеет, а затем переходит в голубой и, наконец, выпадает черный осадок.

При действии роданистого калия на рутениевые растворы на холоду окраска их делается красной, а при осторожном нагревании переходит в фиолетовую. Окрашенное соединение экстрагируют эфиром.

Солянокислый раствор рутения реагирует с тиомочевинной $CS(NH_2)_2$, образуя окра-

шенное в голубой цвет соединение. Чувствительность этой реакции, как и следующей, очень велика [6].

Рубеановодородная кислота $\text{CS}_2(\text{NH}_2)_2$ в растворе уксусной кислоты при кипячении дает с рутениевыми растворами синюю окраску. Осмий не мешает проведению анализа.

§ 243. Определение металлов платиновой группы, золота и серебра в промышленных материалах

Выбор метода определения платиновых металлов, золота и серебра в различных промышленных материалах зависит от содержания благородных металлов, их соотношения и характера преобладающих примесей. Ниже приведен один из вариантов хода анализа, применимый к определению благородных металлов в первичных медных и никелевых шламах, платиновых концентратах и других материалах, содержащих не менее 3% благородных металлов и, наряду со значительными количествами меди и никеля, также селен и теллур¹. В зависимости от содержания определяемых металлов некоторые операции, введенные в методику анализа, могут быть исключены (например, обогащение при помощи тиомочевины в более богатых материалах).

Выбор методов конечного определения отдельных элементов после разделения также зависит от их концентрации в испытуемых растворах.

Использованный в ходе анализа способ отделения платины или суммы платины и палладия от суммы родия и иридия хлористой медью обладает тем преимуществом по сравнению с часто применяемым каломельным методом, что соли двухвалентной меди в отличие от солей ртути легко могут быть удалены из раствора при помощи катионита. Таким образом, они не мешают последующему определению иридия и родия физико-химическими методами.

Благородные металлы в бедных материалах (рудах, хвостах и др.) можно определить только после предварительной концентрации их плавкой на свинцовый сплав [7].

Растворение навески и удаление селена

Навеску материала (1—3 г) растворяют в 60 мл царской водки (1:1) в течение 4—6 ч. Раствор декантируют в другой стакан и заливают осадок новой порцией царской

водки. Если при повторном кипячении с царской водкой раствор не окрашивается в желто-коричневый цвет, растворение считают окончанным.

Раствор выпаривают с соляной кислотой для перевода в хлориды, растворяют соли в концентрированной соляной кислоте (10—15 мл), добавляют 10 мл концентрированной бромистоводородной кислоты (для удаления селена) (или 1—2 г NaBr) и нагревают раствор на плитке в открытом стакане в течение 30 мин. Закрывают стакан часовым стеклом (если жидкости осталось мало, добавляют 5 мл концентрированной HCl) и для разрушения бромидов прибавляют небольшими порциями азотную кислоту (1:1). При этом наблюдается энергичное выделение брома, сопровождающееся сильным вскипанием жидкости. После прекращения выделения паров брома раствор кипятят еще 15—20 мин для полного разрушения бромидов. Прибавляют 0,5 г NaCl и выпаривают с соляной кислотой для перевода в хлориды.

Отделение серебра

Влажные соли смачивают 1 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают на водяной бане 1—2 мин, растворяют соли в горячей воде (300—400 мл) и оставляют раствор на ночь для полного выделения хлористого серебра. Выделившийся осадок фильтруют через фильтр, предварительно смоченный хлорной водой (во избежание восстановления золота), и промывают водой, содержащей небольшое количество NaCl (1 г/л) и хлорной воды. Промывные воды собирают отдельно, кипятят для удаления хлора и присоединяют к общему раствору¹.

Осадок хлористого серебра растворяют на фильтре горячим раствором аммиака (1:1), содержащим небольшое количество $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Уксуснокислый аммоний добавляют в качестве электролита, так как осадок на фильтре, содержащий спутники платины, в его отсутствие может пептизироваться. В случае большого осадка AgCl его лучше смыть обратно в стакан и обработать теплым раствором аммиака. Полученный раствор фильтруют через тот же фильтр. Нерастворимый остаток (н. о. I) для полного удаления серебра промывают раствором аммиака, содержащим несколько миллилитров насыщенного раствора уксуснокислого аммония, и сохраняют. Аммиачный фильтрат нейтрализуют азотной кислотой до кислой реакции, прибавляют несколько капель соляной кислоты, нагревают для коагуляции на водяной бане и остав-

¹ К таким материалам относятся: первичные шламы от электролиза меди и никеля, вторичные шламы, концентраты благородных металлов, полупродукты аффинажа, богатые благородными металлами, отходы, нерастворимые остатки, металлургическая фракция от обогащения фаянштейна и т. п.

¹ При этом необходимо следить за тем, чтобы в основной раствор, содержащий рутений, не попал хлор, так как при дальнейшем выпаривании раствора вследствие этого можно потерять рутений в виде RuO_4 .

ляют на ночь. Выделившееся хлористое серебро фильтруют, промывают водой, подкисленной азотной кислотой, фильтрат сохраняют. Остаток на фильтре снова растворяют и промывают раствором аммиака. Если остается нерастворимый остаток, его растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:1) и раствор присоединяют к основному раствору, содержащему платиновые металлы.

В аммиачном растворе определяют серебро весовым или объемным методами.

Аммиачные фильтраты, полученные после переосаждения хлористого серебра, объединяют и разрушают аммонийные соли азотной и соляной кислотами. В более бедных материалах, в ходе анализа которых применяли обогащение с помощью тиомочевина, аммонийные соли могут быть удалены выпариванием с серной кислотой.

Определение золота

Из солянокислого (10% по HCl) основного раствора навески в объеме 50—100 мл при комнатной температуре осаждают золото 0,5%-ным раствором гидрохинона (1—4 мл).

Раствор оставляют стоять в течение 4 ч и выделившееся золото фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат I сохраняют. Осадок промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и прокалывают, затем растворяют его в разбавленной царской водке (1:3). Раствор выпаривают с соляной кислотой для перевода в хлориды. Сухой остаток смачивают 3 каплями соляной кислоты (1:4), растворяют в 20 мл воды и фильтруют через фильтр, смоченный хлорной водой. Если на фильтре остается окрашенный нерастворимый осадок палладия, его присоединяют к н. о. I. Фильтрат разбавляют до 40 мл, добавляют одну каплю разбавленного раствора серной кислоты (1:4), нагревают на водяной бане и осаждают золото щавелевой кислотой при pH=1—2 (на 1 мг золота требуется 25 мг щавелевой кислоты, т. е. пяти—семикратный избыток ее по сравнению с расчетным). Выделившееся золото отфильтровывают через 2 ч, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, прокалывают и взвешивают. Золото, выделенное гидрохиноном, может быть очищено также от палладия и теллура экстракцией этилацетатом.

Осаждение платиновых металлов тиомочевинной

(для более бедных материалов типа медных и никелевых шламов [8, 9, с. 15])

К фильтрату I перед осаждением платиновых металлов тиомочевинной присоединяют фильтраты, полученные от переосаждения золота и серебра, и предварительно

упаривают их с 10—15 мл серной кислоты для удаления солей аммония. Из объединенного раствора осаждают платиновые металлы тиомочевинной.

К исследуемому раствору добавляют серную кислоту. При исходной массе навески медного или никелевого шламов 3 г достаточно 25—40 мл серной кислоты. Затем раствор нагревают до энергичного выделения паров серного ангидрида. После охлаждения раствор с осадком разбавляют водой и добавляют тиомочевину в кристаллах. На каждый грамм исходной навески шламов необходимо добавить не менее 1 г тиомочевина. Далее раствор постепенно нагревают до 215—220° С, затем нагревание прекращают и пробы охлаждают. После охлаждения раствор осторожно разбавляют водой (примерно в десять раз) и нагревают до кипения для растворения основных сульфатов неблагородных металлов. Осадок фильтруют на фильтр с красной лентой, промывают сначала водой, подкисленной серной кислотой, а затем водой.

Фильтрат проверяют на полноту осаждения платиновых металлов повторной обработкой тиомочевинной. Выделенный осадок после промывания подсушивают и медленно сжигают при низкой температуре, затем прокалывают при 800—900° С и объединяют с первым нерастворимым остатком.

Переведение в раствор нерастворимого остатка

Нерастворимый остаток I после обработки раствором аммиака прокалывают, обрабатывают в золотом тигле повторно 5 мл H_2F_2 с добавлением серной кислоты. Выпаривают до начала выделения паров серного ангидрида. В горячий раствор вводят кусочки бумажного фильтра, который обугливается, затем продолжают нагревание при более низкой температуре (без дымления). Охлаждают раствор, разбавляют водой, нагревают до кипения и фильтруют через фильтр с синей лентой. Фильтрат отбрасывают, осадок сжигают и присоединяют к осадку, выделенному тиомочевинной.

Спекание нерастворимых остатков с перекисью бария

Нерастворимый остаток, объединенный с осадком, выделенным тиомочевинной при анализе бедных материалов, тщательно перетирают в ступке с пятикратным по массе количеством BaO_2 . Смесь переносят в корундовый тигель, на дне которого находится некоторое количество BaO_2 , затем обмывают ступку BaO_2 . Спекуют при температуре 900° С в течение 2—3 ч. Спек опускают в раствор соляной кислоты (1:1), нагревают в стакане, покрытом стеклом, на водяной бане до полного растворения и фильтруют раствор. Если нерастворимый

остаток белый, его отбрасывают. При наличии темных включений спекание повторяют. Раствор спека выпаривают до сухих солей, растворяют соли в 5—6 мл концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане до начала дымления соляной кислоты, разбавляют водой до 250—300 мл, нагревают до кипения и осаждают барий горячей серной кислотой (1:9) из расчета 3,5 мл серной кислоты (1:9) на 2 г BaO_2 . Осадок отфильтровывают не ранее чем через 2 ч, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и отбрасывают.

Отделение палладия

Фильтрат, полученный после осаждения бария, выпаривают до влажных солей. В богатых материалах, не обогащенных тиомочевинной, к нему предварительно присоединяют основной раствор, содержащий платиновые металлы (фильтрат I), объединенный с фильтрами, полученными после переосаждения серебра и золота и обработанными царской водкой с целью разложения аммонийных солей и органических веществ.

Из 3%-ного по HCl объединенного раствора (200—300 мл) осаждают палладий горячим водным или спиртовым раствором диметилглиоксима. Раствору с осадком дают стоять в течение 1—1,5 ч и фильтруют через бумажный фильтр с красной лентой. Осадок промывают водой, смывают его с фильтра обратно в стакан, растворяют в царской водке и после перевода в хлориды повторно осаждают палладий диметилглиоксимом. Осадок прокаливают, восстанавливают и взвешивают. При более точных определениях осадок глиоксимата растворяют в царской водке и после перевода в хлориды осаждают палладий муравьиной кислотой, каломелью или ниоксимом. Фильтраты от первого и второго осаждения объединяют, выпаривают, обрабатывают царской водкой и подготавливают раствор к отгонке рутения.

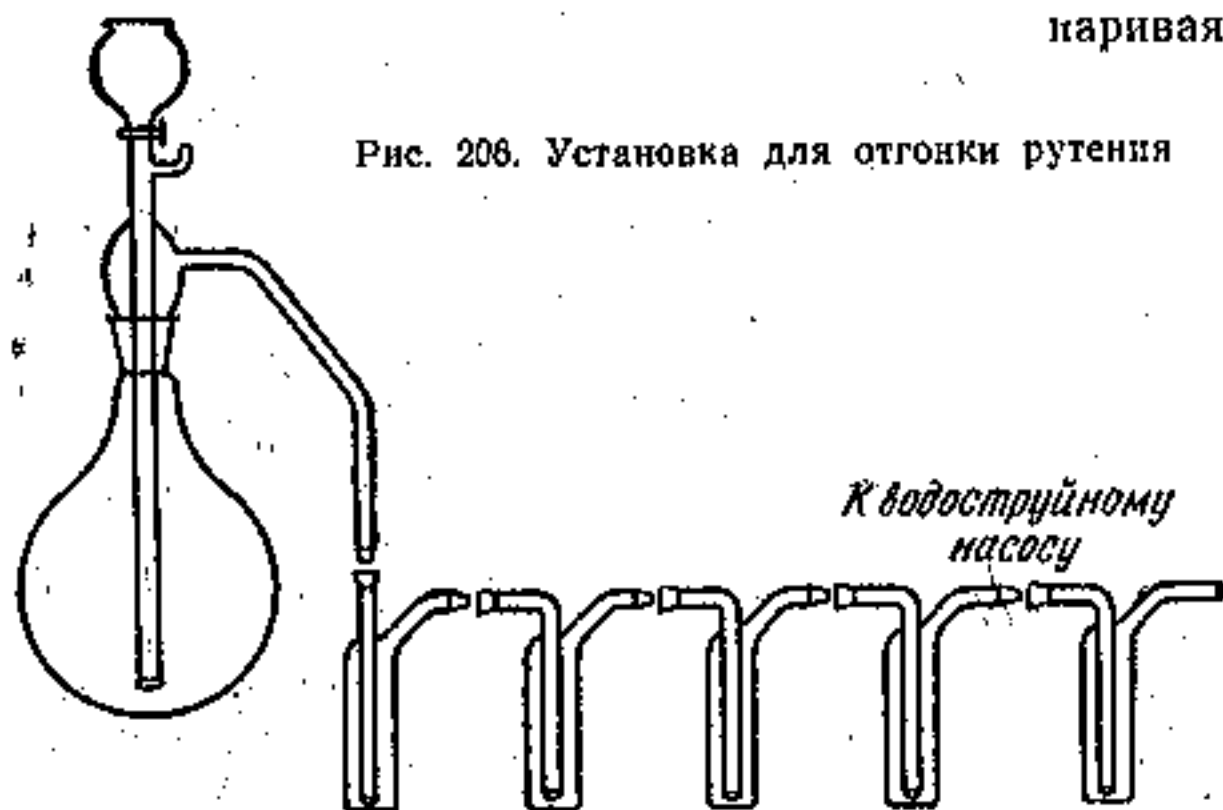


Рис. 206. Установка для отгонки рутения

Отгонка рутения

Раствор выпаривают до небольшого объема, переносят в стакан на 50 мл и упаривают до полноты удаления соляной кислоты (многократное выпаривание с небольшими порциями воды) и в конце до появления паров SO_2 над поверхностью раствора. Количество остающейся кислоты не должно превышать 1—2 мл (соли должны быть полностью смочены H_2SO_4). Полученную массу переносят в реакционную колбу перегонного аппарата (рис. 206). В зависимости от метода конечного определения рутения приемники заполняют соляной кислотой (1:1) или соляной кислотой, насыщенной SO_2 или с добавлением в нее в качестве восстановителя гидроксиламина. Последний приемник заполняют концентрированным раствором щелочи для поглощения Br_2 . Отгонку проводят при просасывании воздуха с помощью водоструйного насоса, добавляя в реакционную колбу 10%-ный раствор NaBrO_3 (5—7 мл) в три приема. Перегонку ведут вначале на холоду, затем при нагревании в течение 1 ч. Под конец доводят раствор в перегонной колбе до кипения и выдерживают при этой температуре 15—20 мин. Из первого приемника раствор переливают в колбу или стакан, закрывают его часовым стеклом и после окончания отгонки объединяют с содержимым всех приемников для определения рутения. В первый приемник наливают свежую порцию соляной кислоты и проверяют полноту отгонки (качественная реакция на рутений с тиомочевинной) [8], продолжая нагревать реакционную колбу в течение 20 мин после добавления в нее еще 2 мл окислителя. После окончания отгонки приливают в перегонную колбу 5—7 мл соляной кислоты (1:1) для разрушения избытка NaBrO_3 и нагревают до прекращения выделения брома. Содержимое всех приемников объединяют и определяют в растворе рутений. Раствор из перегонной колбы переносят в стакан, упаривают до влажных солей, соли повторно (2—3 раза) обрабатывают концентрированной HCl (5—8 мл), выпаривая раствор до дымления HCl , растворяют их в 50 мл воды и фильтруют через фильтр с синей лентой; фильтр промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Небольшой, иногда мало заметный осадок на фильтре сохраняют и присоединяют к осадкам, полученным при отделении платины от родия. Фильтрат разбавляют водой до 200 мл и осаждают серную кислоту горячим 10%-ным раствором хлористого бария. Через 2 ч отфильтровывают сернокислый барий, отмывают его водой, подкисленной соляной кислотой, и отбрасывают.

Отделение неблагородных металлов и теллура при помощи катионита [10]

Фильтрат, полученный после отделения сернистого бария, выпаривают до влажных солей, растворяют их в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Соли смачивают небольшим количеством воды (15—20 мл) и нагревают до кипения. Раствор охлаждают, разбавляют водой до $\text{pH} = 1,5$ и пропускают через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 2 мл/мин. Колонку промывают водой, подкисленной соляной кислотой до $\text{pH} \approx 4$, затем просто водой.

Раствор после отделения неблагородных металлов выпаривают, разрушают органические вещества царской водкой при кипячении и тщательно переводят в хлориды с добавлением 0,8 г NaCl (целесообразно вводить хлористый натрий в виде раствора определенной концентрации).

Отделение платины от родия и иридия

Осаждение платины хлористой медью. После полного удаления соляной кислоты выпариванием на водяной бане до сухих солей прибавляют 10 мл соляной кислоты (1:10), раствор доводят до кипения, прибавляют 90 мл воды, отмечают меткой объем раствора и снова доводят до кипения. Платину осаждают хлористой медью, прибавляя суспензию хлористой меди в 2—3 приема до видимого избытка на дне стакана. Раствор кипятят 20 мин. Если в процессе кипячения раствор упарился, его доливают до метки водой и кипятят еще 5 мин. Раствор охлаждают и фильтруют через фильтр с синей лентой, промывают осадок водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат, содержащий родий и иридий, выпаривают до небольшого объема, окисляют медь несколькими каплями перекиси водорода, выпаривают с соляной кислотой и пропускают через колонку, как описано выше. Осадок на фильтре промывают раствором хлористого натрия (180 г/л в 0,5%-ном растворе HCl) с целью удаления избытка хлористой меди. Промывные воды отбрасывают. Осадок растворяют на фильтре вначале разбавленной царской водкой (1:3), затем более концентрированной (1:2). Нерастворившийся на фильтре иногда мало заметный осадок сохраняют. Раствор выпаривают с соляной кислотой и 0,8 г NaCl и тщательно переводят платиновые металлы в хлориды повторным выпариванием с соляной кислотой. Повторяют осаждение платины хлористой медью, как описано выше.

Фильтрат присоединяют к раствору, полученному после первого осаждения платины, выпаривают с соляной кислотой и пропускают через катионит для отделения меди.

Вторично выделенную платину растворяют на фильтре в царской водке, как описано выше (фильтр сохраняют). Раствор выпаривают с соляной кислотой для перевода в хлориды и определяют платину весовым (Hg_2Cl_2) или колориметрическими методами¹.

Определение родия и иридия

Все фильтры, сохраненные в ходе анализа, объединяют и озоляют. Прокаленный осадок, если он даже незначительно окрашен, спекают с небольшим количеством BaO_2 . Спек растворяют в соляной кислоте и после соответствующей подготовки раствора пропускают его через катионит КУ-2 для отделения бария и примесей неблагородных металлов. Фильтрат объединяют с основным раствором, содержащим родий и иридий, также предварительно пропущенным через колонку с катионитом. В объединенном растворе разрушают органические вещества царской водкой, выпаривают раствор с соляной кислотой для удаления азотной кислоты и определяют иридий полярографическим и родий в том же растворе колориметрическими методами. Если содержание этих элементов в пробе велико, проводят анализ либо его аликвотной части, либо определяют вначале иридий полярографическим [18] или потенциометрическими методами, затем осаждают из раствора родий при помощи меркаптобензотиазола и определяют родий весовым методом [1]. При малом содержании иридия и большом содержании родия определяют иридий полярографическим методом. Затем из другой части раствора родий и иридий выделяют (тиомочевинной) в осадок, прокалывают, восстанавливают и взвешивают. Количество родия определяют по разности.

Отделение платины от родия и иридия каломелью [1, 12]

Солянокислый раствор (1—2% по HCl), содержащий платину, родий и иридий, нагревают до 90° С, после чего к нему прибав-

¹ При отделении платины от родия и иридия при помощи хлористой меди необходимо обеспечить определенную концентрацию ионов хлора в растворе. Оптимальной концентрацией является 0,8 г/100 мл раствора.

Ввиду того что хлористая медь обычно содержит значительное количество хлорной меди, рекомендуется платину осаждать очищенной хлористой медью. Лишь в этом случае можно создавать необходимую концентрацию ионов хлора в растворе. Для получения чистой хлористой меди продажный препарат растворяют в небольшом избытке концентрированной соляной кислоты и вливают полученный темно-зеленый раствор в холодную воду. Раствор, над выделившимся осадком, сливают, осадок промывают декантацией водой и сохраняют в закрытой темной склянке под слоем воды, подкисленной соляной кислотой. Перед употреблением раствор, содержащий CuCl_2 и соляную кислоту, сливают, осадок промывают снова водой до удаления соляной кислоты (проверка по индикаторной бумажке $\text{pH} \approx 7$). После употребления осадок снова заливают водой, подкисленной соляной кислотой.

ляют каломель в количестве, достаточном для полного выделения платины. Платину восстанавливают при нагревании и постоянном перемешивании. Процесс восстановления каломелью можно считать законченным, если после более или менее длительного перемешивания раствора некоторая часть добавленной каломели остается неизменной, сохраняя свой цвет. Осадок платины вместе с избытком каломели отфильтровывают и тщательно промывают водой, содержащей соляную кислоту. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи. Прокаленный осадок растворяют в царской водке при нагревании, удаляют азотную кислоту выпариванием раствора с соляной кислотой (3—4 раза), создают нужную кислотность (1—2% по HCl) и снова осаждают платину каломелью, как описано выше. Осадок прокаливают и взвешивают. В фильтрах определяют родий и иридий. Восстановление палладия каломелью с целью его конечного определения производят таким же образом¹.

Удаление солей ртути

Фильтраты после осаждения и переосаждения платины объединяют и выпаривают до малого объема, затем добавляют 3—4 мл H_2SO_4 и выпаривают до появления густых паров серной кислоты (отсутствие белого налета на стекле, покрывающем стакан, служит признаком полного удаления ртути). Определение родия и иридия физико-химическими методами в сернокислом растворе представляет значительные трудности, поэтому необходимо вначале выделить эти элементы тиомочевинной, прокалить осадок, слечь его с BaO_2 , растворить спек и в полученном растворе определить родий и иридий при помощи методов, приведенных ниже.

§ 244. Методы конечного определения золота, палладия, родия, иридия, рутения и платины [1]*

Осаждение родия 2-меркаптобензотиазолом

К раствору, содержащему родий и иридий, добавляют 5—10 мл серной кислоты и 0,1—0,2 г сульфата натрия (если в растворе присутствует хлористый натрий, то добавлять сульфат натрия нет необходимости).

¹ Продажный препарат каломели часто содержит некоторое количество железа, которое при прокаливании образует небольшой нелетучий остаток. От примеси железа препарат каломели легко может быть освобожден. Для очистки от железа каломель нагревают на водяной бане с концентрированной соляной кислотой в фарфоровой чашке в течение 1 ч. Окрашенную соляную кислоту разбавляют водой, каломель фильтруют, промывают на воронке Вюхнера, разбавленной соляной кислотой, и сушат на водяной бане.

* И. В. Прокофьев а. Диссертация, ИОНХ АН СССР, 1958.

После перевода в сульфаты и последующего охлаждения, раствор разбавляют водой до объема 50—80 мл, доводят до кипения, снимают с плитки и прибавляют к нему 1—2%-ный раствор 2-меркаптобензотиазола в 0,2—0,5-н. едком натре. На 1 мг родия добавляют не менее 1 мл 1%-ного раствора реактива. После добавления реактива к горячему раствору по каплям приливают раствор сульфата титана (III). Раствор продажного препарата разбавляют вдвое. 10%-ным раствором серной кислоты до слабо-розовой окраски раствора над осадком. При добавлении восстановителя — $Ti(III)$ образуется красно-коричневый осадок соединения родия с меркаптобензотиазолом. Кроме того, ввиду плохой растворимости самого реактива в кислом растворе избыток реактива выделяется также в виде белого осадка.

После осаждения родия раствор с осадком снова нагревают до кипения для коагуляции осадка, затем фильтруют на фильтре с красной лентой, промывают вначале 5—10%-ной серной кислотой во избежание гидролиза солей титана, а затем водой, чтобы отмыть осадок от щелочного сульфата. Если конечное определение родия предполагают провести весовым путем, то осадок сушат, осторожно сжигают вместе с фильтром и прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают в платиновом тигле смесью плавиковой и серной кислот для удаления кремнекислоты. Осадок отфильтровывают на маленький плотный фильтр, промывают водой, подкисленной кислотой, высушивают, сжигают. После прокаливания в токе водорода взвешивают металлический родий.

Колориметрическое определение родия при помощи йодистого калия [1, с. 10; 9, с. 38—69]

Раствор, содержащий родий, выпаривают с соляной кислотой и небольшим количеством хлористого натрия до сухих солей. Для удаления свободной кислоты осадок смачивают небольшим количеством воды и снова выпаривают. Полученный сухой остаток растворяют в 20—25 мл воды, прибавляют 20 мл 15%-ного раствора йодистого калия, раствор хорошо перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Полученный таким образом окрашенный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу, разбавляют водой до 50 мл и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 480 мμ (4800Å) или фотоэлектроколориметре, пользуясь синим светофильтром.

Содержание йодистого калия в стандартном растворе должно быть равно его концентрации в испытуемом растворе. Иридий не мешает определению, если соотношение $Ir : Rh$ не превышает 1 : 2.

Колориметрическое определение родия при помощи хлористого олова
[1, с. 10]

Раствор, содержащий родий и иридий (при соотношении Rh : Ir не менее 1 : 1), выпаривают с соляной кислотой до минимального объема на водяной бане, прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл 1-н. раствора хлористого олова в 1—2-н. соляной кислоте. Раствор разбавляют водой до 25—30 мл, нагревают на песчаной бане 20—25 мин, переносят в мерную колбу, доводят до метки 1—2-н. соляной кислотой и колориметрируют его после охлаждения с синим светофильтром. Если содержание иридия превышает допустимое, родий предварительно отделяют меркаптобензотиазолом. После прокаливания осадка его спекают с перекисью бария, спек разлагают соляной кислотой и в растворе определяют родий.

Определение платины, родия, иридия или рутения тиомочевинной
[1, с. 10,8]

Исследуемый раствор, содержащий иридий, платину или рутений, выпаривают с серной кислотой до появления паров серного ангидрида, чтобы получить раствор сульфатов этих элементов. Если раствор не содержит солей щелочных металлов, то к нему добавляют ~ 0,1 г сульфата натрия. При содержании платинового металла в количестве менее 20 мг достаточно брать примерно 10 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой до объема ~ 50 мл, добавляют тиомочевину из расчета 0,1 г на 5 мг определяемого металла и нагревают сернокислый раствор до 210° С.

При содержании в пробе платины, родия и рутения осадки имеют черный цвет; иридий образует сульфидный осадок коричневого цвета. Раствор с осадком охлаждают, разбавляют водой и фильтруют через бумажный фильтр с красной лентой. Осадок хорошо промывают водой, сушат вместе с фильтром во взвешенном тигле, сжигают при хорошем доступе воздуха и прокаливают. Платину взвешивают после прокаливания. В случае определения иридия, родия и рутения прокаленные осадки восстанавливают в токе водорода и затем взвешивают в виде металла.

При осаждении платины, рутения и иридия в количествах менее 1 мг рекомендуется после нагревания раствора до 210° С и последующего охлаждения разбавить его водой, добавить немного бумажной массы (часть фильтра) и вновь нагреть до кипения. Такой прием позволяет добиться лучшей коагуляции осадка. Затем осадок отфильтровывают и промывают, как уже было описано ранее.

В тех случаях, когда необходимо осадить платину или иридий из растворов, содержащих органические вещества, эти последние необходимо разрушить выпариванием раствора с азотной и серной или хлорной и серной кислотами до паров серного ангидрида. После удаления избытка окислителя осаждение производят так, как указано в методике.

Весовое определение рутения тионалидом [1, с. 10, 13]

К 200 мл раствора комплексного хлорида рутения 0,2—0,5-н. по HCl прибавляют 4 г хлористого натрия и нагревают до кипения. К кипящему раствору понемногу приливают спиртовый раствор тионалида (на 1 мг рутения ~ 6 мг тионалида). После этого кипятят раствор 1 ч до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют и осторожно прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле. Полученную окись рутения восстанавливают до металла в токе водорода. Азотная кислота мешает осаждению рутения.

Фотоколориметрическое определение рутения с помощью о-фенантролина
[1, 14]

Фенантролин, применяемый для колориметрического определения рутения, по сравнению с тиомочевинной дает более устойчивую окраску с рутением.

Отогнанный рутений в виде RuO_4 и поглощенный соляной кислотой в присутствии такого восстановителя, как $NH_2OH \cdot HCl$, можно сразу определить по цветной реакции с фенантролином.

Для этого к аликвотной части раствора добавляют 2,5 мл 5%-ного раствора $NH_2OH \cdot HCl$, 5 мл 20%-ного раствора NaCl и 5 мл 0,01-м. раствора о-фенантролина (молекулярная масса 180,2 г) и раствор доводят до pH ~ 6 с помощью NaOH и HCl. После этого раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5 ч для развития окраски. Удобно работать в пробирках, помещенных в отверстия пластины, покрывающей водяную баню. Раствор при действии разбавленной щелочи перемешивают стеклянной палочкой, опущенной в пробирку. Затем охлаждают, разбавляют водой до 50,0 мл. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 448 нм (4480 Å) по отношению к глухой «нулевой» пробе или на фотоколориметре с синим светофильтром. В последнем случае при использовании кюветы длиной 2 см при синем светофильтре оптическая плотность раствора достигает 1 при концентрации рутения 6 мкг/мл.

*Колориметрическое определение
рутения при помощи тиомочевины*
[1, с. 10]

Солянокислый раствор, содержащий рутений, выпаривают до малого объема, переносят в пробирку на 25 мл, прибавляют 1,5 мл 10%-ного раствора тиомочевины и 3-н. раствор соляной кислоты до 20 мл. Нагревают раствор в кипящей водяной бане в течение 10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки 3-н. соляной кислотой и колориметрируют с красным светофильтром.

*Колориметрическое определение
платины при помощи хлористого олова*

Солянокислый раствор, содержащий 0,1—0,025 мг платины, помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 10 мл соляной кислоты (1:10), 2 мл 10%-ного раствора хлористого олова в 2-н. соляной кислоте, доводят до метки водой и колориметрируют с синим светофильтром, применяя в качестве стандарта соляную кислоту (1:10).

*Амперометрическое
определение рутения [15]*

Солянокислый раствор из приемников после отгонки четырехоксида рутения, не содержащий восстановителей (SO_2 или гидроксиламина), переводят в стакан на 50 мл и выпаривают досуха. Приливают 5 мл 0,8—1,0-н. HCl и 5—6 капель перекиси водорода и нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор не обесцветится или не станет слабо-розового цвета (в случае содержания более 1,0 мг рутения). При этом рутений переходит в трехвалентное состояние. Затем добавляют равный объем концентрированной соляной кислоты. При этом трехвалентный рутений окисляется и образуется Na_2RuCl_6 и раствор окрашивается в темно-красный цвет. Раствор нагревают под стеклом до тех пор, пока выделение пузырьков станет не очень интенсивным, затем кипятят не более 5 мин на плитке для удаления хлора, который мешает определению рутения.

Раствор быстро охлаждают, переносят в стакан для титрования, погружают в него электроды (вращающийся платиновый и насыщенный каломельный), накладывают напряжение +0,5 в и титруют из микробюретки гидрохиноном. Титрование следует проводить не позднее 30—40 мин после приготовления раствора. Раствор гидрохинона готовят из точной навески продажного препарата, растворяя его в дважды перегнанной воде. Для увеличения устойчивости раствора прибавляют 10 мл HCl на литр. Приготовленный таким образом раствор не меняет титр в течение 2 месяцев. Концентрацию гидрохинона выбирают так,

чтобы 1 мл раствора соответствовал 1 мг или 0,1 мг рутения. Титр раствора гидрохинона устанавливают и проверяют амперометрическим титрованием стандартного раствора рутения.

*Полярграфическое
определение иридия [11]*

Раствор, содержащий иридий, родий и ртуть, выпаривают до малого объема. Прибавляют 10—15 мл царской водки и кипятят для разрушения органических соединений, перешедших в раствор при пропускании его через катионит. Затем раствор несколько раз выпаривают с соляной кислотой в присутствии NaCl для удаления нитрозосоединений. После этого приливают 5 мл HCl (1:1) и несколько капель перекиси водорода и нагревают на водяной бане, прикрыв стаканчик стеклом, до тех пор, пока выделение пузырьков не станет умеренным. При этом трехвалентный иридий окисляется до четырехвалентного. Затем раствор кипятят на плитке 5 мин для удаления из раствора хлора, образовавшегося при взаимодействии HCl с H_2O_2 , охлаждают, переводят в мерную колбу на 10 или 25 мл и разбавляют до метки 0,1-н. соляной кислотой. Часть раствора переносят в электролизер и снимают полярограмму четырехвалентного иридия в интервале напряжений от +0,9 до +0,5 в (относительно насыщенного каломельного электрода) ¹.

Катодом служит вращающийся платиновый электрод, анодом — насыщенный каломельный электрод, поляризация анодная.

Вслед за исследуемыми растворами снимают при той же чувствительности полярограммы эталонных растворов иридия. Эталонные растворы готовят из стандартного раствора иридия в таких же мерных колбах, что и исследуемые растворы. Концентрация иридия в них должна быть того же порядка, что в исследуемых растворах. Содержание иридия рассчитывают по формуле

$$C_x^* = \frac{ch_x \cdot 100}{h \cdot 1000g}$$

где C_x — искомая концентрация иридия, %;

c — содержание иридия во всем эталонном растворе, мг;

h_x — высота волны исследуемого раствора;

h — высота волны эталонного раствора, снятого при той же чувствительности, что и исследуемый раствор;

g — навеска, г.

¹ Если перед полярграфированием не весь иридий переведен в четырехвалентное состояние, то волна смещается в анодную область. При определении высоты волны нужно измерять волну и в катодной, и в анодной областях.

*Определение иридия методом
потенциометрического титрования
солью Мора в растворе серной кислоты
[1]*

Раствор, содержащий 0,1—10 мг иридия в виде хлорида или сульфата, разбавляют водой не менее чем до 30 мл и выпаривают с 5 мл концентрированной серной кислоты в стакане на 50 мл до выделения паров серного ангидрида и обесцвечивания раствора (если раствор мутный, его разбавляют водой и повторяют выпаривание). Затем раствор охлаждают и вводят в него 2 мл концентрированной H_3PO_4 и 1—2 мл 50%-ного по массе HClO_4 . Смесь растворов нагревают на плитке до появления сине-фиолетового окрашивания, выдерживают 1—2 мин (не более) до прекращения заметного углубления окраски, снимают с плитки и охлаждают. В охлажденный раствор добавляют 20 мл воды, перемешивают и кипятят 1—2 мин. Затем переносят раствор в стакан для титрования, разбавляют его водой и титруют стандартным раствором соли Мора. При соблюдении указанных условий продукты восстановления HClO_4 (Cl_2 , Cl_2O) не обнаруживаются при титровании, так как в растворе остаются лишь их следы. Однако в отдельных случаях, при высоком содержании иридия, в начале титрования можно заметить скачок потенциала, характеризующий присутствие заметных количеств хлора, не удаленных при предварительном кипячении раствора. При обнаружении такого скачка потенциала на кривой титрования содержание иридия в растворе рекомендуется рассчитывать по количеству миллилитров соли Мора, затраченных на титрование между первым и вторым скачками потенциала.

В связи с этим вначале следует титровать осторожно, добавляя соль Мора малыми порциями (по каплям). По достижении значения потенциала 700—800 в можно приливать восстановитель до появления бледно-фиолетовой окраски раствора, не измеряя промежуточных значений потенциала, и затем продолжить титрование по каплям до эквивалентной точки.

Индикаторным электродом служит платиновая проволока, в качестве электрода сравнения берут насыщенный каломельный электрод. Концентрацию стандартного раствора соли Мора подбирают в зависимости от содержания иридия в исследуемых пробах.

*Определение иридия
потенциометрическим титрованием
в растворе комплексных хлоридов [1]*

К испытуемому раствору, содержащему комплексные хлориды иридия различной валентности, добавляют 0,5—1,0 г NaCl и не-

сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты, после чего раствор выпаривают досуха на водяной бане. Добавление соляной кислоты препятствует переходу гексахлоридов $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ в аквосоединения $[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, образование которых при нагревании водного раствора могло бы затруднить дальнейшее окисление трехвалентного иридия до четырехвалентного. Сухой остаток растворяют в 0,5—1,0-н. соляной кислоте, затем добавляют 2—5 мл царской водки или перекись водорода и кипятят. При этом трехвалентный иридий окисляется до четырехвалентного. Избыток перекиси водорода удаляют кипячением раствора, а азотную кислоту — двух-трехкратным выпариванием раствора с соляной кислотой на водяной бане до сухих солей. Остаток растворяют в 50 мл 0,5—1,0-н. соляной кислоты и титруют раствором восстановителя. В качестве восстановителей при титровании можно применять соль Мора, гидрохинон, аскорбиновую кислоту и др.

*Колориметрическое определение
палладия при помощи
бромистоводородной кислоты [1]*

Осадок диметилглиоксимата палладия смывают с фильтра в стакан, в котором вели осаждение, обмывают фильтр горячим раствором царской водки (1:1), добавляют в раствор, содержащий палладий, еще 5 мл царской водки и выпаривают на плитке до малого объема. Прибавляют 30—50 мл царской водки и кипятят раствор для разрушения органических соединений. Затем добавляют 5—6 мл концентрированной (50%) хлорной кислоты и выпаривают раствор до появления паров хлорной кислоты. В горячий раствор осторожно приливают несколько миллилитров соляной кислоты для разрушения нитрозосоединений и вновь упаривают раствор до паров хлорной кислоты. Для полного разрушения нитрозосоединений рекомендуется добавить еще 1—2 мл HCl (при этом не должны выделяться окислы азота). Раствор нагревают до появления паров HClO_4 и охлаждают, затем разбавляют раствор 20 мл воды, прибавляют 2 мл бромистоводородной кислоты (40%) или соответствующее количество бромистого натрия и перемешивают для растворения красного осадка хлората палладия.

Раствор переносят в мерную колбу на 80—100 мл, доливают до метки водой и измеряют оптическую плотность на фотоэлектрокolorиметре в кюветах с $l=1$ см с применением синего светофильтра. Содержание палладия определяют по калибровочной кривой. Определению мешают платина и рорий.

*Весовое определение
палладия ниоксидом [1]*

Раствор, содержащий от 10 до 50 мг палладия в виде комплексного хлорида, разбавляют водой приблизительно до 200 мл. Значение pH раствора при осаждении палладия может изменяться в пределах 0,5 до 8,0. Низкие значения pH способствуют более полному отделению палладия от других металлов, присутствующих в растворе, поэтому раствор предварительно подкисляют соляной кислотой из расчета, чтобы содержание последней отвечало приблизительно 3% по объему.

Раствор нагревают на водяной бане, прибавляют при помешивании избыточное количество 0,8%-ного водного раствора ниоксима с тем, чтобы получить 30%-ный избыток реактива (~ 4 мл 0,8%-ного раствора ниоксима на каждые 10 мг палладия).

После коагуляции раствор фильтруют через взвешенный стеклянный тигель № 3 или 4 с пористым дном. Осадок промывают на фильтре горячей водой, сушат в течение

1 ч при 110—120°С и после охлаждения взвешивают. Фактор пересчета на Pd 0,2743.

Методика пригодна для определения палладия в присутствии платины при соотношениях Pd:Pt не менее 1:1.

**§ 245. Вероятные ошибки
при химических анализах**

Химический анализ материалов, содержащих благородные металлы, как и все другие методы анализа, нуждается в дальнейшем совершенствовании. Определения отдельных металлов платиновой группы этим способом делаются с тем большей точностью, чем выше содержание этого металла в анализируемом материале. О величине возможных отклонений содержания элемента, установленной на основе работ, проведенных различными методами при разном порядке операций и разными аналитиками, можно судить по данным, приведенным в табл. 103.

Таблица 103

Величина возможных отклонений содержания элементов

Определяемый элемент	Содержание %	Число определений	Среднее отклонение от среднего значения определяемого компонента. %	Методы определения

Анализ шлама медного электролиза

Платина	2,06	11	±1,3	Весовой, колориметрический
Палладий	4,90	12	±0,7	Весовой
Золото	0,30	7	±4,6	»
Родий	0,13	5	±1,5	Колориметрический
Рутений	0,34	9	±4,4	Колориметрический, амперометрический
Иридий	0,012	9	±8,0	Полярграфический

Анализ шлама никелевого электролиза

Платина	0,47	11	±1,7	Весовой, колориметрический
Палладий	1,47	12	±0,6	Весовой
Золото	0,035	11	±4,9	»
Родий	0,055	6	±7,3	Весовой, колориметрический
Рутений	0,020	9	±3,3	Колориметрический, амперометрический
Иридий	0,005	9	±13,0	Полярграфический

Проба шлама

Растворение в царской водке,
переведение в хлориды, фильтрование

Нерастворимый остаток

Раствор

Растворение в NH_4OH

Осаждение Au гидроксидом,
фильтрование

Раствор

Осадок

Осаждение AgCl ,
фильтрование

Обработка
 HF и H_2SO_4

Обработка в царской водке,
переведение в хлориды

Прокаливание,
растворение
в царской водке,
переведение в хлориды,
фильтрование

Осадок
Растворение
в NH_4OH
Определение
 Ag

Раствор
Разрушение
 NH_3
выпариванием
с H_2SO_4

Фильтрование

Нерастворимый
осадок

Выпаривание
с H_2SO_4

Осаждение
тиомочевой,
фильтрование

Осадок

Раствор

Прокаливание,
спекание с BaO_2 ,
растворение спека,
осаждение Ba ,
фильтрование

Раствор

BaSO_4

Осаждение Pd , фильтрование

Осадок

Раствор

Растворение в царской водке,
перееосаждение Pd ,
фильтрование

Обработка царской водкой, переведение в хлориды,
выпаривание с H_2SO_4 , отгонка Ru

Осадок Pd

Раствор

Остаток

Возгон

Разрушение NaBrO_3 ,
фильтрование

Колориметрическое определение Ru

Раствор (Pt , Ir , Rh)

Осадок
(или фильтр)

Осаждение H_2SO_4
(10% раствором BaCl_2),
фильтрование

Раствор

Осадок
 BaSO_4

Выпаривание с HCl

Колонка

Разрушение органики

Переведение в хлориды

Осаждение Pt (SnCl_2)

Фильтрование

Фильтрат

Выпаривание

Колонка

Ir

Rh

Поларографическое
определение

Колориметрическое
определение

Спекание
с BaO_2

Раствор

Осадок

Осадок
Растворение на фильтре
в царской водке

Раствор

Осадок
(или фильтр)

Переведение
в хлориды,
перееосаждение Pt (SnCl_2)
фильтрование

Раствор
Растворение на фильтре
в царской водке

Раствор

Осадок
(или фильтр)

Переведение
в хлориды,
осаждение Pt (Hg_2Cl_2),
фильтрование

Раствор

Осадок

Выброс

Прокаливание

Pt

На рис. 207 приведена схема химического анализа медных и никелевых шламов на содержание благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург С. И. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. Изд-во «Наука», 1965.
2. Шеллер В. Р. и Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов (перев. с англ.), Госгеолтехиздат, 1962.
3. Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949, с. 405.
4. Пшеницын Н. К., Сальская Л. Г. Методы анализа платиновых металлов. Изд-во АН СССР, 1954, с. 3—7.
5. Пшеницын Н. К. Изв. сектора платины, ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 32, с. 5—14.
6. Auger G. H. a. o. Anal. Chem., 1950, v. 22, p. 1277.
7. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра, Metallurgizdat, 1960, с. 70—94.
8. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В. ЖНХ, 1958, № 3, с. 996.
9. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959.
10. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А. ЖНХ, 1957, № 2, с. 1057.
11. Пшеницын Н. К. и др. ЖНХ, 1958, № 3, с. 1791.
12. Пшеницын Н. К., Яковлева Е. А. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, т. 22.
13. Rogers W. J. a. o. Industr. and Engin. Anal. Chem. Ed., 1940, № 12, p. 561.
14. Banks C. V., O'Lauchlin J. W. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 10, p. 1412.
15. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. ЖНХ, 1961, т. 16, с. 196.

ГЛАВА XXXIII

АНАЛИЗ ЗАВОДСКИХ СПЛАВОВ¹

§ 246. Анализ платиноиридиевых, платинородиевых и палладиевоиридиевых сплавов

Примерный состав промышленных сплавов этого типа приведен в табл. 104.

Таблица 104

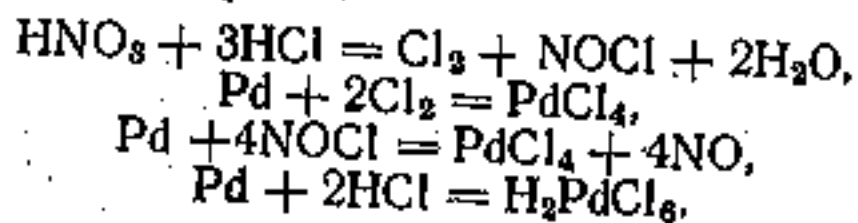
Примерный химический состав сплавов на платиновой основе, %

Марка сплава	Pt	Ir	Rh	Pd
ПлИ-5	95,0	5,0	—	—
ПлИ-10	90,0	10,0	—	—
ПлИ-15	85,0	15,0	—	—
ПлИ-17,5	82,5	17,5	—	—
ПлИ-25	75,0	25,0	—	—
ПлИ-30	70,0	30,0	—	—
ПлРд-7	93,0	—	7,0	—
ПлРд-10	90,0	—	10,0	—
ПлРд-15	85,0	—	15,0	—
ПлРд-20	80,0	—	20,0	—
ПлРд-10	90,0	—	—	10,0
ПлПд-15	85,0	—	—	15,0
ПлПд-20	80,0	—	—	20,0

Химический анализ сплавов обычно выполняют в две стадии: первая стадия — растворение, вторая — анализ раствора.

Растворение палладиевоиридиевых сплавов

Палладиевоиридиевые сплавы растворяют в царской водке в соотношении 1:3. При растворении образуется палладохлористоводородная кислота, как это видно из следующих реакций:



Аналогично протекает реакция с иридием $[\text{Ir} + \text{HNO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3(\text{IrCl}_6) + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}]$.

При этом образуется иридохлористоводородная кислота (H_3IrCl_6) и иридиевохлористоводородная кислота (H_2IrCl_6) в различном соотношении в зависимости от температуры раствора [1].

Растворение платиноиридиевых и платинородиевых сплавов

Платиноиридиевые и платинородиевые сплавы с содержанием иридия и родия до 15% растворяют в царской водке (1:3). Сплавы платины с содержанием иридия и родия свыше 15% не растворяются в царской водке. Для перевода этих сплавов в раствор существует два метода:

а) дезинтеграция сплавов в расплавленном алюминии;

б) электролитическое растворение.

Дезинтеграция сплавов в расплавленном алюминии. Сущность метода заключается в сплавлении навески сплава с шестикратным количеством алюминия под слоем флюсов в течение 40—50 мин при 1100°С.

Для анализа навеску платиноиридиевого или платинородиевого сплава с содержанием иридия или родия выше 15% помещают в фарфоровый тигель и сплавляют с шестикратным количеством алюминия. Во избежание окисления алюминия, а также иридия и улетучивания последнего сверху металл покрывают слоем флюсов, состоящих из двух частей хлористого натрия и одной части хлористого кальция. Тигель закрывают крышкой, помещают в шамотный тигель и ставят в электромуфель. 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 соляной кислоты (1:10) и растворяют при нагревании. При этом алюминий переходит в раствор, а в осадке остается мелкоизмельченный осадок сплава. Хорошо отстоявшийся осадок отфильтровывают, промывают декантацией, а затем переносят на фильтр. Осадок на фильтре вновь промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, 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-

¹ Авторы: В. Г. Левин, Т. П. Юфа.

чего оба раствора фильтруют, фильтраты объединяют и анализируют¹.

Электролитическое растворение. Сущность этого метода состоит в растворении сплавов под действием переменного тока в солянокислом электролите. В качестве электродов применяют анализируемый сплав. В литературе отсутствует единое мнение о механизме растворения металлов при электролизе с переменным током.

Леблан [2] считает, что растворение металлов под действием переменного тока возможно лишь тогда, когда в электролите образуются устойчивые комплексные ионы, не диссоциирующие при пропускании тока.

Броше и Пти [3] критикуют взгляды Леблана. Они считают, что при электролизе с переменным током, кроме растворения и комплексообразования, происходят выделение металла из раствора, выделение газов и другие процессы.

Наши исследования показали, что при растворении сплавов платины с иридием и родием в соляной кислоте с помощью переменного тока, явления пассивирования анодов, присущего платиновым металлам, не наблюдается. Это объясняется, очевидно, депассивирующим действием ионов хлора, которые, по мнению Б. В. Эршлера [4], препятствуют образованию окисной 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 электролита, расстояния между электродами и ряда других факторов.

Проба сплава поступает на анализ в виде двух пластин со следующими размерами: длина пластины 90—100; ширина 30—40 и толщина 0,5—0,3 мм*.

Для удаления загрязнений с поверхности пластины их предварительно протирают спиртом и кипятят в соляной кислоте. Затем промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают.

Практически указанный метод осуществляют следующим образом [5, с. 176]. В стеклянный стакан емкостью 250 мл наливают 200 мл электролита (20%-ный раствор со-

ляной кислоты). Обе пластины из анализируемого сплава закрепляют в зажимы и погружают в электролит (рис. 208). Растворение производят переменным током при силе тока не менее 50 а и плотности тока $\sim 1,0$ а/см². Напряжение на зажимах 12—15 в. Продолжительность растворения пробы 1—1,5 ч. В течение этого времени в раствор переходит около 2 г сплава, что вполне достаточно для анализа одной навески на определение Ir весовым методом.

При растворении сплава с течением времени объем раствора уменьшается, поэтому к нему периодически необходимо добавлять свежие порции электролита (горячий 20%-ный раствор соляной кислоты) до первоначального объема.

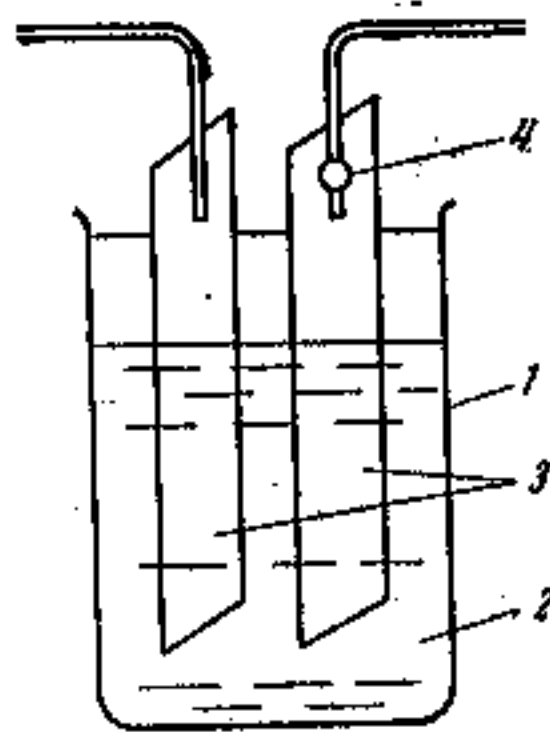


Рис. 208. Установка для электролитического растворения сплавов:

- 1 — стеклянный стакан;
2 — раствор электролита;
3 — электроды; 4 — зажимы

По истечении времени растворения ток выключают, отвинчивают пластины, хорошо обмывают их дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают. Разность в массе пластин до и после электролиза дает представление о количестве растворившегося сплава.

Полученные после электролиза растворы выпаривают до объема 10,0—15 мл, охлаждают и фильтруют.

Нерастворимый остаток подсушивают, прокаливают, восстанавливают в токе водорода, взвешивают и вычитают из навески.

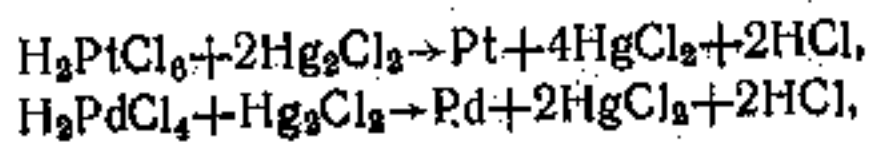
Определение иридия

Иридий в сплавах определяют весовым и фотоколориметрическими методами. Весовой метод основан на отделении иридия от платины и палладия каломелью.

При действии каломели на подогретый до температуры 90—95°С раствор сплава и тщательном перемешивании платина и палладий восстанавливаются до металла и выпадают в осадок по реакциям:

¹ Этот метод переведения сплава в раствор может быть использован при анализе труднорастворимых отходов производства.

* Размеры пластин могут быть и другими, но плотность тока должна быть равной 1,0 а/см².



а иридий остается в растворе и восстанавливается до трехвалентного состояния Ir^{3+} .

Далее иридий осаждают в виде гидроксида $\text{Ir}(\text{OH})_3$ углекислым натрием. Часть углекислого натрия при этом расходуется на нейтрализацию свободной кислоты, а остальное количество — на образование основной соли ртути и осаждение иридия. В результате реакции образуется основная соль ртути переменного состава, которая служит коллектором, способствующим полному переходу иридия в осадок.

Для отделения иридия от платины фильтрат переводят в стакан емкостью 1000 мл, 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 до полного осаждения платины. При агитации с каломелью температура не должна быть ниже $90-95^\circ\text{C}$. При восстановлении платины необходимо поддерживать постоянный объем жидкости в стакане 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 прокаливают. Прокаливание необходимо вести при постепенном повышении температуры под хорошей тягой во избежание отравления парами ртути.

В фильтрате после отделения платины осаждают иридий при помощи углекислого натрия в присутствии окислителя (хлорной воды). Вначале добавляют 15—20 мл хлорной воды, затем насыщенный раствор углекислого натрия до появления осадка иридия, после чего добавляют еще 15—20 мл хлорной воды и небольшой избыток насыщенного раствора углекислого натрия и кипятят в течение 40 мин. Полноту осаждения иридия проверяют добавлением еще 10—15 мл хлорной воды и в случае сохранения окраски раствор снова кипятят в течение 10—15 мин.

Осадок иридия отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой, подсушивают, прокаливают при постепенном повышении температуры, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают. После взвешивания осадок промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой (4—5 капель концентрированной соляной кислоты на 40 мл воды), снова подсушивают, прокаливают, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают.

Операцию промывания осадка и последующего взвешивания повторяют до получения постоянной массы.

Фотоколориметрическое определение иридия

в платиноиридиевых сплавах [5, с. 65]

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 применяют хлорную кислоту HClO_4 с окислительно-восстановительным потенциалом $e_0 = 1,6$ в.

Фиолетовая окраска раствора иридия подчиняется закону Бера.

Проба сплава поступает на анализ в виде двух пластин следующих размеров: длина пластины 105—110, ширина 19—20 и толщина 0,3—0,4 мм.

Растворение анализируемого и эталонного сплавов производят электролизом при плотности тока $1,3 \text{ а/см}^2$. Продолжительность растворения 1 ч, при этом в раствор переходит до 1,2 г сплава. Раствор, полученный после электролиза, выпаривают до 150 мл и охлаждают. Затем фильтруют для отделения мелких частиц сплава и механических примесей в мерную колбу на 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 в граммах на миллилитр:

$$a = \frac{p}{250},$$

где a — количество сплава, г/мл;
 p — навеска сплава, г.

Исходя из концентрации сплава в 1 мл раствора, рассчитывают необходимый объем раствора в миллилитрах для приготовления 100 мл указанного сплава по формуле

$$V = \frac{0,002 \cdot 100}{a},$$

где V — объем, необходимый для приготовления раствора, мл;
 a — количество сплава, г/мл.

Рассчитанное количество раствора переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки и хорошо перемешивают. Из растворов анализируемого сплава и стандартного раствора отбирают в стаканы емкостью 150 мл по 4 аликвотных части: для

сплава платина +10% иридия — по 25 мл (что составляет по массе 0,05 г) и для сплава платина +25% иридия — 20 мл, (0,04 г).

Растворы выпаривают до объема 0,5 мл, затем разбавляют водой до 5 мл. Для окисления иридия в раствор вводят хлорную кислоту (плотность 1,26 г/см³): для сплава платины с 10% иридия — 15 мл, для сплава платины с 25% иридия — 30 мл.

Растворы выпаривают до выделения паров хлорной кислоты и выдерживают при нагревании каждую аликвотную часть: для сплава платины с 10% иридия — 10 мин; для сплава платины с 25% иридия — 15 мин.

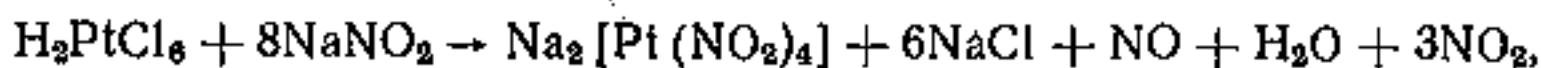
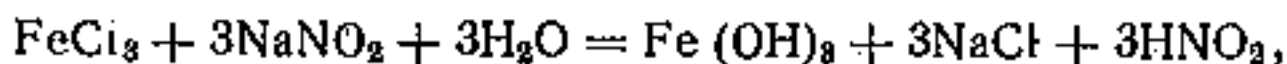
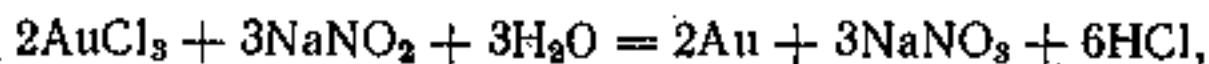
Охлажденные растворы разбавляют 20 мл воды и переносят в мерные колбы емкостью 50 мл — для сплава платины с 10% иридия и 100 мл — для сплава платины с 20% иридия. Растворы доводят водой

Определение примесей (золота и палладия) в платинородиевых и платиноиридиевых сплавах химическим методом.

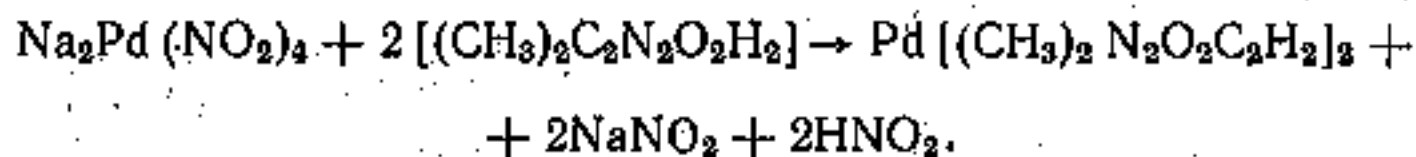
Примеси в этих сплавах определяют двумя методами: химическим и спектральным.

Химическим методом определяют примеси в сплавах содержание некоторых 0,01% и выше.

Сущность метода состоит в том, что при кипячении растворов хлоридов платиновых металлов с избытком раствора нитрита натрия все хлориды переходят в растворимые нитриты, при этом золото осаждается в виде металлического, а железо в виде гидрата окиси. В отфильтрованном растворе палладий осаждают раствором диметилглиоксима. В процессе нитрования растворов протекают следующие реакции:



Осаждение палладия диметилглиоксимом характеризуется реакцией



до метки, перемешивают, переносят в кюветы с толщиной слоя жидкости 10 мм и фотоколориметрируют с зеленым светом, фильтром.

Содержание иридия, %, в сплаве рассчитывают по следующей формуле:

$$C_{\text{Ir}} = \frac{D_{\text{Ir}} C_{\text{эт}}}{D_{\text{ср}}},$$

где D_{Ir} — оптическая плотность испытуемого раствора (средняя из 3—4 навесок);

$D_{\text{ср}}$ — оптическая плотность стандартного раствора (из 4 навесок);

$C_{\text{эт}}$ — содержание иридия в эталонном сплаве, %.

Средняя оптическая плотность не может быть подсчитана в том случае, если расхождение между параллельными пробями D_1 и D_2 превышает 0,016. В качестве эталонного сплава берут ранее проанализированный сплав, близкий по содержанию металлов к номиналу, тщательно проанализированный химическим и фотоколориметрическим методами.

Анализ производят по следующей схеме. Взвешенные пластины сплава помещают в стаканы емкостью 500 мл, наливают 400—500 мл электролита и производят растворение электролитическим методом. Для определения примесей берут две навески по 5 г в виде аликвотных порций, отфильтрованного раствора.

Определение палладия. Фильтрат упаривают для удаления избытка соляной кислоты до 50 мл, затем переводят в колбу на 750 мл, разбавляют водой до 300 мл, нагревают до 80°С и вводят осторожно небольшими порциями (во избежание потерь от вскипания) 100 мл 50%-ного раствора нитрита натрия.

Раствор кипятят в течение полутора часов до удаления запахов окислов азота с сохранением первоначального объема (для чего время от времени в него добавляют горячую воду). При этом платина, палладий, иридий остаются в растворе в виде комплексных соединений, золото восстанавливается до металла и переходит в осадок,

а железо также переходит в осадок в виде гидрата окиси.

Осадок золота и гидрата окиси железа отфильтровывают и промывают горячей водой для удаления натриевых солей. Воронку с осадком переносят в колбу емкостью 250 мл и осадок на фильтре растворяют нагретым раствором царской водки (1 ч. азотной, 4 ч. соляной кислоты и 10 ч. воды). Фильтр тщательно промывают горячей водой.

Фильтрат упаривают до влажных солей и переводят в солянокислый раствор, упаривая его дважды с 5,0 мл воды и 5,0 мл соляной кислоты до сиропообразного состояния. Полученные хлориды разбавляют в 100 мл горячей воды, после чего к ним добавляют небольшими порциями 50 мл 50%-ного раствора нитрита натрия. После кипячения в течение 1 ч осадок золота и гидрата окиси железа вновь фильтруют и тщательно промывают горячей водой от натриевых солей. Фильтрат присоединяют к раствору, полученному от первой порции нитрования.

Для осаждения палладия к объединенному фильтрату приливают 60 мл насыщенного водного раствора диметилглиоксима. При этом выпадает осадок глиоксимины палладия. По окончании коагуляции осадка его фильтруют, тщательно промывают горячей водой, подсушивают и прокаливают при постепенном повышении температуры. Осадок восстанавливают в токе водорода.

Для отделения палладия от возможной засады платины осадок переносят в стакан емкостью 25 мл и растворяют 15 мл разбавленной царской водки. Раствор переводят в хлориды двукратным выпариванием с 5,0 мл соляной кислоты и 5,0 мл воды. Хлориды растворяют в 5—6 мл горячей воды и фильтруют в колбу емкостью 250 мл. К фильтрату осторожно добавляют 50 мл 50%-ного 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. Подсушенный осадок помещают в тарированный фарфоровый тигель, прокаливают при постепенном повышении температуры до 800° С, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают.

Допустимые расхождения между параллельными навесками 0,01 %.

Определение золота. Осадок, содержащий золото, промывают на фильтре 4—5 раз горячей разбавленной серной кислотой (1:5) и несколько раз горячей водой. При этом железо переходит в раствор. Осадок золота подсушивают, прокаливают при 600—700° С и взвешивают.

Расхождения в определении золота между параллельными навесками не должны превышать 0,01 %.

§ 247. Анализ сплавов на палладиевой основе [7, с. 181]

Состав сплавов на палладиевой основе чаще всего характеризуется данными табл. 105.

Таблица 105

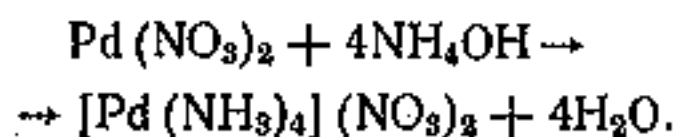
Химический состав сплавов на палладиевой основе, %

Марка сплава	Pd	Ir	Ad	Cu	Co	Ni
ПдСр-20	80,0	—	20,0	—	—	—
ПдСр-40	60,0	—	40,0	—	—	—
СрПд-40	40,0	—	60,0	—	—	—
СрПд-20	20,0	—	80,0	—	—	—
ПдСрМ-36-4	60,0	—	36,0	4,0	—	—
СрПдМ-30-20	30,0	—	50,0	20,0	—	—
ПдСрК-35-5	60,0	—	35,0	—	5,0	—
ПдСрН-13-2	85,0	—	13,0	—	2,0	—
ПдСрН-45-5	50,0	—	45,0	—	5,0	—
ПдИ-10	90,0	10,0	—	—	—	—
ПдИ-18	82,0	18,0	—	—	—	—

Определение серебра

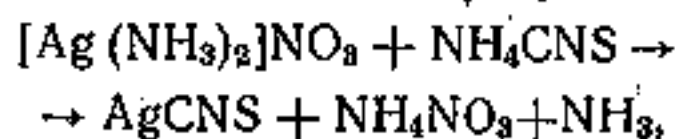
Для определения серебра в присутствии палладия объемно-аналитическим методом необходимо связать последний в бесцветный комплекс, который бы в дальнейшем не разрушался при действии роданистого аммония.

В качестве комплексообразователя используют аммиак. При взаимодействии азотнокислого палладия с аммиаком вначале выделяется красный осадок $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$, а затем этот осадок растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного комплекса нитрата тетрамина палладия:



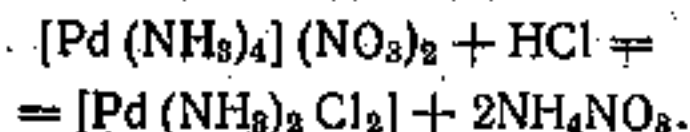
Азотнокислое серебро при действии аммиака переходит в раствор в форме $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

При титровании аммиачных растворов серебра роданистым аммонием аммиачно-серебряная соль разрушается с образованием осадка роданистого серебра:



в то же время комплексное соединение палладия при титровании серебра не разрушается.

После удаления роданистого серебра палладий в растворе определяют в форме палладозамина с последующим количественным осаждением остатка его в виде глиоксимины палладия $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{H}]_2$:



Навеску сплава 1 г, взятую для анализа, помещают в колбу 250 мл и растворяют в 50 мл азотной кислоты (1:1), не содержащей хлора. По окончании растворения сплава раствор упаривают 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 трехвалентного железа ранее указанного состава.

Содержание серебра в сплаве, %, рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Ag} = \frac{TV \cdot 100}{p},$$

где V — объем раствора роданистого аммония, израсходованного на титрование, мл;

T — титр раствора роданистого аммония по серебру, г/мл;

p — навеска анализируемого сплава, г.

Определение палладия

Осадок роданистого серебра фильтруют и хорошо промывают холодной водой. В фильтрат вводят 5 мл концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции и тщательно перемешивают до выпадения осадка палладозамина. Осадок фильтруют через 1 ч, хорошо промывают 12%-ным раствором NH_4Cl . Из фильтрата после отделения палладозамина осаждают остатки палладия 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима.

Полученный осадок глиоксимины палладия фильтруют и промывают горячей водой. Осадки палладозамина и глиоксимины палладия объединяют, подсушивают и прокаливают при постепенном повышении температуры. Полученную губку восстанавливают в токе водорода, охлаждают в струе углекислого газа и взвешивают.

Определение меди

Метод основан на прямом определении меди по сине-голубой окраске аммиачного комплекса в присутствии палладия и серебра. При добавлении аммиака палладий и серебро образуют бесцветные комплексы:

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, а медь дает интенсивную устойчивую окраску.

Для определения меди берут 2—3 навески анализируемого сплава по 0,2 г и две навески эталонного сплава. В качестве эталонного сплава берут сплав 60% Pd + 40% Ag. Навески помещают в стаканы емкостью 150 мл и растворяют в 30 мл азотной кислоты (1:1). После растворения сплава в стакан вводят 8 мл титрованного раствора меди с титром 0,001 г/мл.

Стандартный и испытуемый растворы упаривают до 5 мл, охлаждают и вводят в них по 20 мл аммиака для образования аммиачного комплекса меди и осаждения гидрата окиси железа. Охлажденные растворы фильтруют в мерные колбы на 100 мл. Осадок промывают холодной водой и раствор доводят до метки. Хорошо перемешанные растворы переносят в кюветы с толщиной слоя жидкости 50 мм и фотоколориметрируют с красным светофильтром.

Анализ сплава

85% Pd + 13% Ag + 2% Ni

Сплав переводят в раствор электролитическим методом. Электролитом служит 20%-ная азотная кислота. Сила тока 20—25 а. Напряжение на ванне 12—15 в. Плотность тока 0,65 а/см². Продолжительность растворения 2 ч. За указанный период растворяется до 2 г сплава. Серебро в сплаве определяют объемно-аналитическим методом в виде AgCNS , а палладий — весовым методом.

После определения серебра осадок роданистого серебра фильтруют и хорошо промывают холодной водой. В фильтрат для создания щелочной среды добавляют 30 мл аммиака и для осаждения никеля 25 мл 1%-ного раствора демитилглиоксима.

После 30-мин отстаивания осадок глиоксимины никеля фильтруют, промывают горячей водой, помещают в тигель и снова прокаливают. Охлажденный осадок взвешивают¹.

§ 248. Анализ сплавов на серебряной основе

Серебро в сплавах, составы которых приведены в табл. 106, определяется объемным методом, медь — йодометрическим способом или колориметрически, никель — по известной реакции Л. А. Чугаева или объемным методом (титрованием трилоном Б).

§ 249. Анализ золотосереброплатинового сплава

Определение серебра в сплаве (72% Au + 23,5% Ag + 4,5% Pt) основано на обра-

¹ Подробности метода изложены С. Ю. Файнбергом [6].

Таблица 106

Химический состав сплавов на серебряной основе, %

Марка припоя	Ag	Cu	Zn	P	Cd	S	Pb	Ni
Пер-72	72,0	28,0	—	—	—	—	—	—
Пер-50	50,0	50,0	—	—	—	—	—	—
Пер-45	45,0	30,0	25,0	—	—	—	—	—
Пер-25	25,0	40,0	35,0	—	—	—	—	—
Пер-10	10,0	53,0	37,0	—	—	—	—	—
Пер-71	71,0	28,0	—	1,0	—	—	—	—
Пер-25ф	25,0	70,0	—	5,0	—	—	—	—
Пер-15	15,0	80,0	—	5	—	—	—	—
Пер-50К д	50,0	16	16,0	—	18,0	—	—	—
Пер-40	40,0	16,7	17,0	—	26,0	—	—	—
Пер-62	62,0	28,0	—	—	—	10,0	—	0,3
Пер-2,5	2,5	—	—	—	—	5,5	92,0	—
Пер-2,0	2,0	—	—	—	5,0	30,0	63,0	—
Ag78+Cu2	78,0	20,0	—	—	—	—	—	2,0
Ag96+Cu2+N i2	96,0	2,0	—	—	—	—	—	2,0

зовании нерастворимого хлористого серебра при действии соляной кислоты. Осадок AgCl легко коагулирует.

Определение золота в присутствии платины основано на осаждении его в виде металлического действием нитрита натрия. Платина при этом образует растворимое нитритное соединение $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$.

Определение серебра

Навеску сплава 1 г помещают в 250-мл колбу 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 упаривают 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 переосаждают серебро. Осадок AgCl фильтруют через тарированный тигель Шотта. Тигель с осадком сушат при 120°C до постоянной массы и взвешивают. Хлористое серебро пересчитывают на металлическое по коэффициенту 0,7526.

Определение золота

В фильтрате после определения серебра золото осаждают 50%-ным раствором нитрита натрия. Раствор кипятят в течение 1 ч (до удаления запаха окислов азота и полной коагуляции осадка).

Осадок фильтруют, промывают горячей водой, затем серной кислотой (1:5) для удаления железа и вновь горячей водой.

Осадок сушат, прокаливают и взвешивают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звягинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, Металлургиздат, 1945.
2. Леблан. Руководство по электрохимии. ОНТИ, 1931, с. 316.
3. Brochet A., Petit I., Z. Elektrochem. Soc., 1904, № 10, S. 909; 1905, № 11, S. 102, 274, 369, 441.
4. Эршлер Б. В., Розенталь К. И. Совещание по электрохимии. Изд-во АН СССР, 1953, с. 446.
5. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959.
6. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, 1953.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА¹

§ 250. Анализ платины

При определении чистоты металлов платиновой группы в современной лабораторной практике получили широкое распространение спектральные методы анализа, позволяющие оперировать с небольшими количествами вещества и обеспечивающие достаточную надежность определения содержащихся в металлах примесей. При определении примесей спектральным анализом обычно применяют корольковый метод [1] и метод глобульной дуги [2, 3]. 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: палладий, родий, иридий, рутений, железо — от 0,005 до 0,2%, никель, медь, золото — от 0,002 до 0,05%.

При определении концентраций примесей применяют метод трех эталонов.

Применяемая аппаратура и реактивы. Кварцевый спектрограф ИСП-28, ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели спектрографа. Возможно применение любого другого кварцевого спектрографа средней дисперсии. Трехступенчатый ослабитель со ступенями пропускания в 10, 50 и 100%. Генератор активизированной дуги переменного тока ДГ-1, ДГ-2 или аналогичной конструкции. Нерегистрирующий микрофотометр типа МФ-2. Лабораторная дуговая печь или высокочастотная печь для выплавки корольков массой до 2 г. Пресс винтовой или гидравлический для обжима выплавленных корольков. Весы аналитические. Весы пробирные. Зажимы (электрододержатели), охлаждаемые водой, с серебряными наконечниками (рис. 209). Тигли графитовые с диаметром внутреннего отверстия 9 и глубиной 20 мм (рис. 210). Электроды графитовые диаметром 6 мм.

Эталон из платины, изготовленные специализированной организацией. Серебро электролитическое, не содержащее определяемых примесей. Фотопластинки спектральные, тип II, чувствительностью 16—22 ед. ГОСТ 2817—50 или фотопленка нитропозитивная МЗ-35. Кюветы, бюксы и пинцеты для обработки фотопластинок (фотопленок), хранения и захватывания корольков.

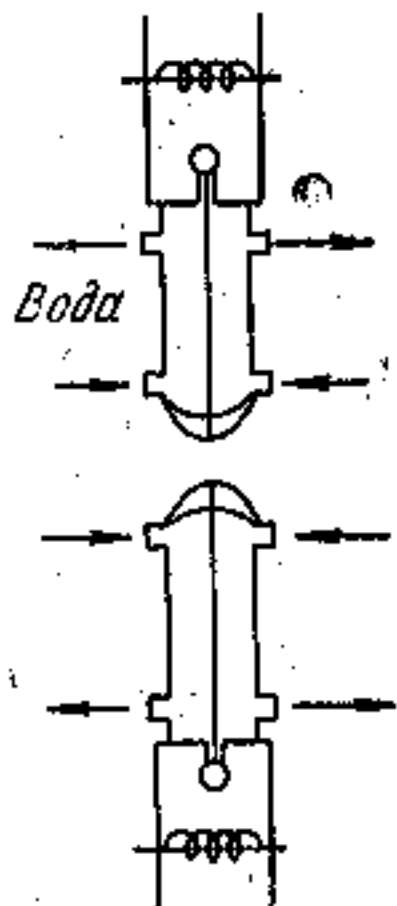


Рис. 209. Водохлаждаемые зажимы с серебряными наконечниками.

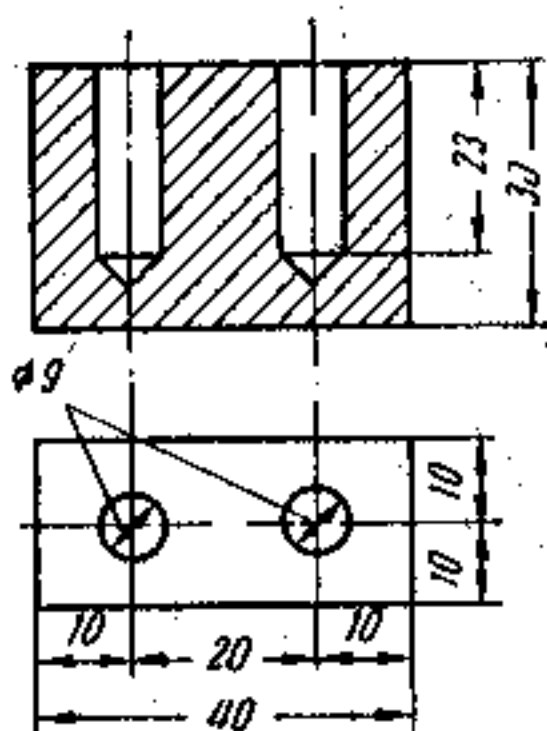


Рис. 210. Тигель графитовый.

В качестве проявителя используют параметиламинофенолсульфат (метол) по ГОСТ 24—60 (2,2 г); натрий сернокислый безводный (сульфит натрия) по ГОСТ 195—41 (96,0 г); гидрохинон по ГОСТ 2549—60 (8,8 г); натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—41 (48,0 г); калий бромистый по ГОСТ 4160 (5 г); воду дистиллированную по ГОСТ 6709—53 (до 1000 мл).

Фиксацией служит тиосульфат натрия кристаллический по ГОСТ 244—41 (400 г); натрий сернокислый безводный по ГОСТ 195—41 (25 г); кислота уксусная по ГОСТ 61—51 (8 мл); вода дистиллированная по ГОСТ 6709—53 (1000 мл).

Подготовка образцов. От каждой пробы отбирают десять навесок из расчета пяти пар корольков (массой по 1,5 г каждая). Взятые навески переносят в графитовые тигли, куда добавляют по 0,5 г спектрально чистого электролитического серебра. Далее проводят плавку в дуговой или в высокочастотной печи. Конец плавки определяют по появлению точки в центре расплавлен-

¹ Автор канд. техн. наук А. А. Куранов.

ного металла. Затвердевший королёк в состоянии красного каления опускают в чашку с водой для более быстрого охлаждения.

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.

Фотографирование спектров. Электроды вставляются в зажимы с серебряными наконечниками. Зажимы охлаждают проточной водой. Спектры фотографируют при следующих средних условиях: спектрограф ИСП-28 или ИСП-30; ширина щели 0,015—0,020 мм; освещение щели с помощью трехлинзовой системы с промежуточной диафрагмой, дуговой промежуток 2,5 мм, сила тока 6,0—6,5 а; продолжительность обжига 10—15 сек, экспозиция 30 сек.

Спектры фотографируют на фотопластинку «Спектральная», тип II, 16—22 ед. — по ГОСТ 2817—50 или на позитивную кинопленку МЗ-35. Фотопленку наклеивают на чистую стеклянную пластинку столярным клеем. При погружении ее в проявитель пленка отклеивается от пластинки.

Для усреднения ошибки от неравномерности эмульсии фотоматериала и изменения температуры внешней среды в процессе съемки рекомендуется вначале сфотографировать два-три спектра эталонов и проб, затем съемку повторить 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.

Глобульный метод определения примесей в платине

Вид пробы: губка, лента, стружка или проволока.

Методика обеспечивает возможность определения примесей в следующих диапазонах концентрации, %:

Серебро	0,0005—0,005
Магний	0,001—0,01
Кремний	0,001—0,05
Алюминий, олово, сурьма	0,003—0,05
Цинк	0,005—0,03
Свинец	0,005—0,05

При определении концентрации примесей применяют метод трех эталонов.

Применяемая аппаратура и реактивы. Кварцево-стеклянный спектрограф типа КСА. Можно применять любой другой спектрограф большой дисперсии. Генератор активизированной дуги переменного тока ДГ-1 или ДГ-2. Источник постоянного тока мощностью 5—6 кВа, обеспечивающий напряжение до 200—300 в. Реостат на 30—60 ом. Амперметр. Нерегистрирующий микрофотометр типа МФ-2. Эталоны плати-

ны, изготовленные специализированной организацией. Весы аналитические. Электроды графитовые диаметром 6 мм. Настольный токарный станок с набором инструмента для заточки угольных электродов. Фотопластинки «Спектральные», тип II. Кюветы, бюксы и пинцеты для обработки фотопластинок, хранения и захватывания корольков. Кислота соляная, крепкая, х. ч. (ГОСТ 3118—46).

Проявитель, фиксаж и прочие реактивы берутся в соответствии с рецептурой, применяемой при фотографировании образцов по корольковому методу.

Подготовка образцов. От поступившей на анализ пробы берут на аналитических весах по пять навесок по 200 мг каждая. В случае анализа платины повышенной чистоты количество навесок увеличивают до десяти.

Для удаления поверхностных загрязнений пробы кипятят в разбавленной соляной кислоте (1:1) в течение 2 мин. Затем их промывают в дистиллированной воде и сушат.

В случае анализа губчатой платины навески металла прессуют в стальной матрице (марка стали ШХ15) с диаметром внутреннего отверстия 4 мм (рис. 211).

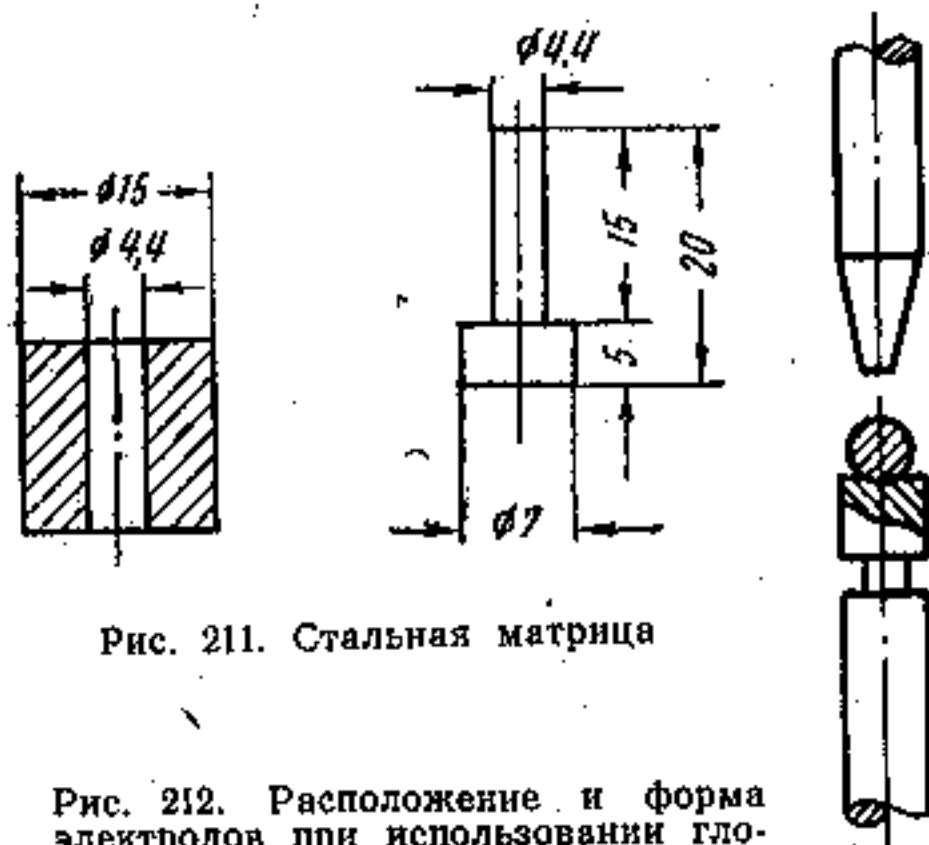


Рис. 211. Стальная матрица

Рис. 212. Расположение и форма электродов при использовании глобульной дуги

В качестве электродов применяют спектральные угли диаметром 6 мм по ТУФМ 7640009. Нижний электрод фигурный с небольшим углублением, куда помещают пробу (рис. 212). Противозлектродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус.

Фотографирование спектров. Спектры фотографируют при следующих средних условиях: спектрограф КС-55 или КСА; ширина щели 0,025 мм; барабан длин волн устанавливают по шкале «кварц» на 291 нм (2910 Å). Освещение щели трехлинзовым конденсором. Высота промежуточной диафрагмы 5 мм. Межелектродный промежу-

ток корректируют непрерывно в течение всей экспозиции по увеличенному 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», тип II, а длинноволновую — на фотопластинку «Спектральная», тип I. Источником возбуждения спектров служит дуга посто-

янного тока силой 8—9 а. Пробу подключают к положительному полюсу источника тока. Анализ можно проводить и с помощью дуги переменного тока. Но в этом случае абсолютная чувствительность определения примесей несколько ниже, чем для случая дуги постоянного тока.

Продолжительность экспозиции 120 сек. Фотопластинку с длинноволновой частью спектра проявляют в течение 2 мин, а с коротковолновой — в течение 4 мин при температуре 18—20° С.

Точность определения примесей в платине характеризуется средними квадратичными случайными погрешностями единичного измерения. Для концентрации примесей в пределах менее 0,01% погрешности укладываются в интервале 25—50%, при концентрациях выше 0,01% — в интервале 10—25%. Аналитические линии приведены в табл. 107.

Таблица 107

Аналитические линии

Определя- емый эле- мент	Длина волн, мкм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Pd	355,3 (3553,08)	348,3 (3483,43)
	325,9 (3258,78)	326,8 или 334,4 (3268,42 или 3343,90)
Rh	365,7 (3657,98)	367,4 (3674,05)
	339,7 (3396,85)	326,8 или 334,3 (3268,42 или 3343,90)
Ir	269,4 (2694,23)	271,6 или 267,5 (2715,77 или 2674,57)
Ru	366,1 (3661,35)	367,4 (3674,05)
	302,1 (3020,64)	302,4 (3024,29)
	259,9 (2599,39)	259,6 или 267,6 (2596,00 или 2674,57)
Ni	341,5 (3414,7)	348,3 (3483,43)
	303,8 (3037,94)	307,9 (3079,57)
Cu	327,4 (3273,96)	348,3 или 326,8 (3483,43 или 3268,42)
Au	267,6 (2675,95)	267,5 (2674,57)
	312,3 (3122,78)	307,9 (3079,57)
Ag	328,1 (3280,68)	326,8 (3268,42)
Mg	280,3 (2802,69)	285,3 (2853,11)
Si	288,2 (2881,58)	285,3 (2853,11)
Al	309,3 (3092,71)	302,4 или 307,9 (3024,29 или 3079,57)
Sn	283,9 (2839,99)	285,3 (2853,11)
Sb	259,8 (2598,06)	259,6 (2596,00)
Zn	334,5 (3345,02)	326,8 (3268,42)
Pb	280,2 (2802,00)	285,3 (2853,11)

§ 251. Анализ палладия

Определение примесей в палладии осуществляют корольковым методом.

Вид пробы: губка, лента, стружка или проволока.

Методика обеспечивает возможность определения примесей в следующих диапазонах концентраций: платина, родий — от 0,005 до 0,1%, иридий, рутений, золото, железо, медь и никель — от 0,062 до 0,05%.

Реактивы и аппаратура, применяемые при анализе, те же, что и при определении платины корольковым методом.

Подготовка образцов. От каждой пробы отбирают десять навесок (из расчета пять 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 ранее.

Фотографирование спектров. Электроды вставляют в зажимы с серебряными накопечниками. Спектры снимают при следующих средних условиях: спектрограф ИСП-22 или ИСП-30; ширина щели 0,015—0,20 мм; освещение щели трехлинзовым конденсатором с высотой промежуточной диафрагмы 5 мм; дуговой промежуток 2,5 мм; сила тока дуги переменного тока 6,0—6,5 а; обжиг 10—15 сек; экспозиция 30 сек. Спектры фотографируют на фотопластинку «Спектральная», тип II, или на позитивную киноплёнку МЗ-35.

Точность определения примесей в палладии находится в интервале 25—50% для концентраций ниже 0,01% и 10—25% — для концентраций выше 0,01%. Аналитические линии приведены в табл. 108.

Таблица 108
Аналитические линии

Определя- емый эле- мент	Длина волн, нм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Pt	270,6 (2705,89)	268,6 (2686,28)
Rh	332,3 (3223,09)	332,1 (3320,99)
Ru	336,1 (3361,15)	356,7 (3566,63)
Ir	266,5 (2664,79)	268,6 (2686,28)
Au	267,6 (2675,95)	268,6 (2686,28)
Fe	302,1 (3020,64)	302,2 (3021,75)
Cu	324,8 (3247,54)	321,9 (3218,97)
Ni	341,5 (3414,77)	332,1 (3320,99)

§ 252. Анализ губчатого иридия и родия

Методики определения примесей в иридии и родии не отличаются одна от другой. Ниже дана методика определения примесей в иридии, по родию приведена таблица аналитических линий (табл. 110 на стр. 380).

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 следующих диапазонах концентраций:

в иридии: платина, палладий, рутений, золото, железо, медь, никель, свинец, кремний, магний, алюминий, барий — от 0,005 до 0,1%; родий и осмий — от 0,02 до 0,1%;

в родии: палладий, золото, железо, никель, алюминий от 0,005 до 0,1%; медь — от 0,001 до 0,01%; платина, свинец, иридий, рутений, кремний — от 0,01 до 0,1%; барий — от 0,0005 до 0,02%.

Применяемая аппаратура и реактивы. Спектрограф КС-55 или ДФС-8. Генератор активизированной дуги переменного тока ДГ-1 или ДГ-2. Источник постоянного тока мощностью 10 кВа на напряжение 200—300 в. Остальные материалы и лабораторная аппаратура та же, что и при спектральном методе анализа палладия.

Подготовка образцов. От каждой поступившей на анализ пробы, представляющей собой мелкодисперсный порошок, на аналитических весах отбирают пять навесок по 100 мг. Навески тщательно растирают в течение 10—15 мин с 50 мг спектрально чистого угольного порошка до получения однородной смеси. Смесь прессуют в сталь-

ной матрице диаметром 4 мм под давлением 392—490 Мн/м² (40—50 кг/мм²). На нижний угольный электрод помещают брикет анализируемой пробы. Противозлектродом служит спектральный уголь диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус (рис. 213).

Фотографирование спектра. Спектры снимают при следующих средних условиях: спектрограф КС-55 при установке барабана длин волн по шкале «кварц» на 285 нм (2850 Å) или спектрограф ДФС-8 при установке барабана на 415 нм (4150 Å); ширина щели 0,010—0,017 мм; освещение щели трехлинзовым конденсатором с высотой промежуточной диафрагмы 5 мм; межэлектродное расстояние 2,5 мм; сила тока 7—8 а, экспозиция 60 сек.



Рис. 213. Расположение и форма электродов при анализе губчатого иридия или родия

Межэлектродное расстояние необходимо непрерывно регулировать по промежуточному изображению.

Длинноволновую часть спектра фотографируют на фотопластинку «Спектральная», тип I, а коротковолновую — на фотопластинку «Спектральная», тип II.

Таблица 109
Аналитические пары линий,
применяемые при анализе иридия

Определя- емый эле- мент	Длина волн, нм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Pt	299,8 (2997,97)	299,6 (2996,08)
Pt	270,2 (2702,39)	265,7 (2656,80)
Pd	342,1 (3421,24)	331,1 (3310,52)
Pd	343,3 (3433,45)	331,1 (3310,52)
Ru	342,8 (3428,31)	331,1 (3310,52)
Au	312,3 (3122,78)	331,1 (3310,52)
Fe	296,7 (2966,90)	Фон
Fe	438,3 (4383,54)	Фон
Cu	327,4 (3273,96)	331,1 (3310,52)
Cu	324,8 (3247,54)	331,1 (3310,52)
Ni	341,5 (3414,80)	331,1 (3310,52)
Pb	405,8 (4057,82)	Фон
Si	288,2 (2881,58)	299,6 (2996,08)
Si	261,6 (2616,12)	265,7 (2656,80)
Mg	280,3 (2802,70)	281,3 (2812,80)
Al	308,2 (3082,15)	299,6 или 309,0 (2996,08 или 3090,16)
Ba	455,4 (4554,04)	Фон

Предел погрешностей при определении примесей в иридии укладывается в интервале от 7 до 2% (табл. 109).

При определении примесей в родии погрешности анализа составляют в пределах 7—22%.

Таблица 110

Аналитические пары линий,
применяемые при анализе родия

Определя- емый эле- мент	Длина волн, нм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Pd	325,8 (3258,78)	323,8 (3237,66)
Au	312,3 (3122,8)	300,6 (3005,82)
Fe	299,7 (2996,90)	300,6 (3005,82)
Ni	303,8 (3037,93)	300,6 (3005,82)
Al	308,2 (3082,15)	300,6 (3005,82)
Al	309,3 (3092,71)	300,6 (3005,82)
Cu	327,4 (3273,96)	323,8 (3237,66)
Pt	306,5 (3064,71)	300,6 (3005,82)
Pt	299,8 (2997,96)	300,6 (3005,82)
Pb	283,3 (2833,08)	300,6 (3005,82)
Pb	405,8 (4057,82)	Фон
Ir	313,3 (3133,32)	300,6 (3005,82)
Ru	287,5 (2874,98)	300,6 (3005,82)
Si	288,1 (2881,58)	300,6 (3005,82)
Si	252,9 (2528,51)	262,9 (2629,90)
Ba	455,4 (4554,04)	Фон

§ 253. Определение примесей в платиноиридиевых и платинородиевых сплавах

Платиноиридиевые сплавы с содержанием иридия 3—40% и платинородиевые сплавы с содержанием родия 5—20% анализируют спектральным методом.

Вид пробы: кусок металла 40—70 г с площадью 300—400 мм² для обыскривания.

Методика обеспечивает определение примесей в следующих диапазонах концентраций палладия, родия, иридия, золота и железа — от 0,01 до 0,2%.

Применяемая аппаратура и реактивы. Кварцевый спектрограф ИСП-28 или спектрограф аналогичной конструкции. Освещение щели спектрографа с помощью трехлинзовой осветительной системы. Генератор дуги переменного тока ДГ-1 или ДГ-2. Микрофотометр типа МФ-2. Эталоны, изготовленные специализированной организацией. Прочие материалы и аппаратуру берут те же, что и при спектральных анализах платины и палладия.

Подготовка образцов. Площадку для обыскривания слегка зачищают напильником. Для удаления поверхностных загрязнений пробу кипятят в течение 2 мин в соляной кислоте (1:1).

Фотографирование спектров. Спектры снимают при следующих средних условиях: спектрограф ИСП-28 или ИСП-30; ширина щели 0,02 мм; дуговой промежуток 1,5 мм; сила тока 5 а; экспозиция 30 сек. Фотографируют по 4—5 спектров проб и эталонов. Фотопластинки проявляют в течение 2 мин при температуре 18—20° С.

Предел погрешностей при определении примесей в платиноиридиевых и платинородиевых сплавах в среднем находится в интервале 12—20%.

Таблица 111

Аналитические пары линий,
применяемые при анализе платиноиридиевых
сплавов

Определя- емый эле- мент	Длина волн, нм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Rh	343,5 (3434,89)	334,4 (3343,90)
Pd	324,3 (3242,70)	334,4 (3343,90)
Pd	340,5 (3404,58)	342,8 (3427,93)
Au	267,6 (2675,95)	267,5 (2674,57)
Fe	259,8 (2598,37)	267,5 (2674,57)

Таблица 112

Аналитические пары линий,
применяемые при анализе платинородиевых
сплавов

Определя- емый эле- мент	Длины волн, нм (Å)	
	линии примесей	внутренний стандарт
Pd	324,3 (3242,70)	Pt 324,2 (3240,20)
Ir	284,9 (2849,73)	Rh 285,6 (2856,18)
Au	267,6 (2675,95)	Pt 267,5 (2674,57)
Au	312,3 (3122,78)	Pt 324,0 (3240,20)
Fe	258,6 (2585,87)	Rh 258,7 (2587,30)
Fe	259,8 (2598,34)	Pt 267,5 (2674,57)

§ 254. Определение примесей в серебряномедных сплавах

Серебряномедные сплавы с содержанием меди 4—50% можно анализировать спектральным методом.

Вид пробы: металлические стержни из анализируемого металла диаметром 6—7 мм и длиной 20—30 мм, заточенные с обоих концов на овал (нормальная форма электродов).

Метод позволяет определять примеси в следующих диапазонах концентраций: висмут, сурьма, свинец от 0,001 до 0,01%; железо от 0,005 до 0,10%.

При снятии спектра металлические стержни закрепляют специальными водоохлаждаемыми держателями (рис. 214).

Подготовка образцов. Пробы, поступившие на анализ в виде стержней, обтачивают с торцов на овал. С целью удаления загрязнений железом стержни обрабатывают в соляной кислоте (1:1) при темпера-

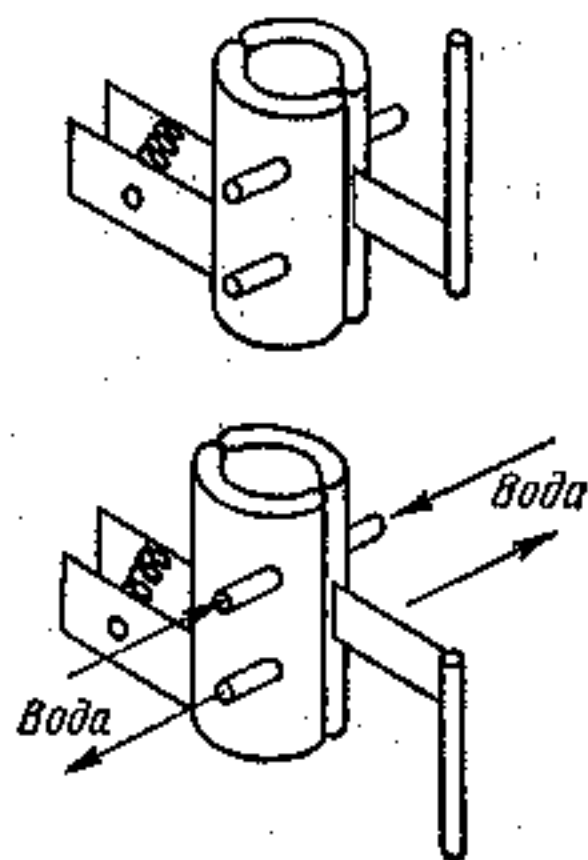


Рис. 214. Водоохлаждаемые зажимы

туре кипения, затем промывают в дистиллированной воде и протирают фильтровальной бумагой.

Фотографирование спектров. Спектры снимают при следующих средних условиях: спектрограф ИСП-28; освещение щели с помощью трехлинзовой осветительной системы; ширина щели спектрографа 0,015 мм;

дуговой промежуток 1,5 мм; сила тока 5 а; время предварительного обжига 30 сек; экспозиция 45 сек. Фотографируют по 4—5 спектров проб и эталонов. Фотопластинки проявляются в течение 2 мин при температуре 18—20° С.

Точность определения примесей этим способом в пределах 10—20%. Аналитические пары линий приведены в табл. 113.

Таблица 113

Аналитические пары линий

Определяемый элемент	Длина волн, нм (Å)
Bi	306,8 (3067,72)
Pb	283,3 (2833,08)
Fe	259,9 (2599,39)
Sb	252,9 (2528,54)

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин Г. Е. и др. Методы анализа платиновых металлов. Металлургиздат, 1960.
2. Куранов А. А., Рукша Н. П. Материалы 3-го Уральского совещания по спектроскопии. Металлургиздат, 1962.
3. Куранов А. А. Изв. АН СССР, сер. физ. 1959, т. 23, № 9, с. 1140.
4. Золотухин Г. Е. Изв. АН СССР, сер. физ. 1955, т. 19, № 1, с. 67.
5. Kochler W. Metall, 1953, v. 7, № 11/12, p. 422—427.

АНАЛИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ПО ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ¹

§ 255. Содержание метода и условия его проведения

Наряду с химическим, спектральным и другими методами анализа сплавов благородных металлов в последнее время нашел применение физический метод анализа сплавов, основанный на измерении их т. э. д. с.

Сущность анализа 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: платина — иридий, платина — родий, иридий — родий, иридий — палладий, золото — серебро, медь — никель, медь — цинк, никель — хром, ниобий — цирконий, вольфрам — рений и т. д.

Метод определения химического состава сплавов по т. э. д. с. быстр, довольно точен и не сложен. 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.

О чувствительности метода т. э. д. с. можно судить по следующему примеру. Платиноиридиевые сплавы, содержащие 0,0001—0,03% иридия, анализировали спектральным методом, проверяли методом т. э. д. с. относительно спектрально чистой платины и по температурному коэффициенту электросопротивления (т. к. э. с.)^{*}.

Для сплавов платина — иридий были

получены результаты, приведенные в табл. 114.

Таблица 114

Зависимость т. э. д. с. от содержания
иридия в сплаве

Состав сплава	Спектральный анализ по иридию %	Т. э. д. с. мкв	$\alpha_{0-100} \cdot 10^{-3}$ град ⁻¹
Pt (взятая в шихту для сплавов)	0,01	—8	3,923
Pt+0,0001% Ir	0,014	—5	—
Pt+0,0005% Ir	0,014	—3	—
Pt+0,001% Ir	0,015	+7	—
Pt+0,005% Ir	0,012	+20	3,918
Pt+0,01% Ir	0,014	+82	3,906
Pt+0,03% Ir	0,0285	+107	3,894

Из таблицы видно, что между содержанием иридия в сплаве и т. э. д. с. сплава имеется определенная зависимость, которая подтверждается также температурным коэффициентом электросопротивления.

При больших концентрациях одного из компонентов в сплаве точность анализа по т. э. д. с. также не уступает химическому и спектральному методам, а в большинстве случаев этот метод более точен.

Один из основных недостатков этого метода при анализе сплавов заключается в том, что он не позволяет качественно определять компоненты и примеси в сплаве. Однако в сочетании с другими методами анализа, например спектральным, может дать большой эффект в отношении повышения точности, производительности труда и снижения затрат при анализе.

Спектральным методом в данном случае определяют количественно примеси и качественно подтверждают определяемый компонент в сплаве, а методом т. э. д. с. устанавливают количественное содержание компонента.

На точность анализа методом т. э. д. с. влияют следующие факторы:

- 1) процентное содержание компонентов в сплаве;
- 2) температура горячего спая;
- 3) природа сплавов;
- 4) подготовка проб (пластическая деформация и термическая обработка проб перед анализом);

¹ Авторы: А. П. Адаховский, В. М. Карболин.

^{*} Температурный коэффициент электросопротивления α (т. к. э. с.) означает изменение электросопротивления образцов на 1° С. В литературе при т. к. э. с. обычно ставятся диапазоны температур (например, 0—100° С). Наиболее часто при определении т. к. э. с. пользуются температурами: 0 и 100, 25 и 100° С. В таких случаях обозначения т. к. э. с. соответственно будут:

α_{0-100} и α_{25-100}

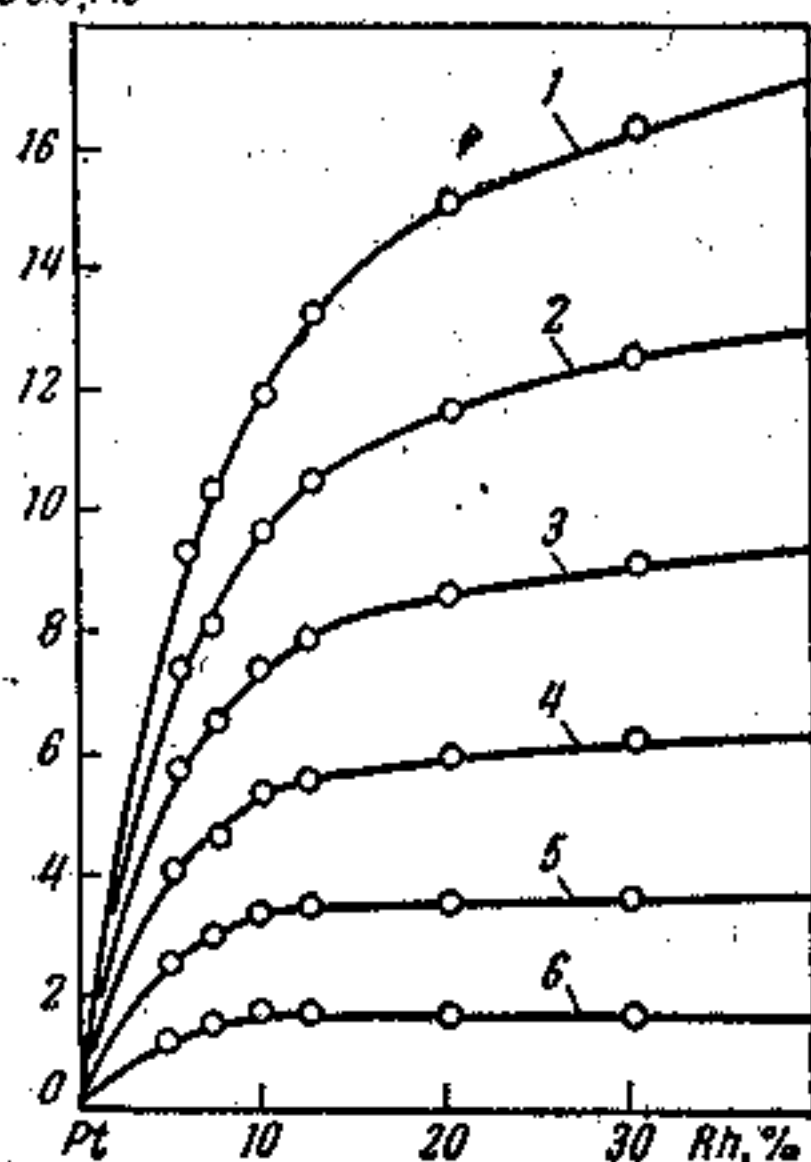
$\int \varepsilon d\tau, \text{мВ}$ 

Рис. 218. Изотермы интегральной т. э. д. с. сплавов платины с родием:

1 — 1200° C; 2 — 1000° C; 3 — 800° C;
4 — 500° C; 5 — 400° C; 6 — 200° C

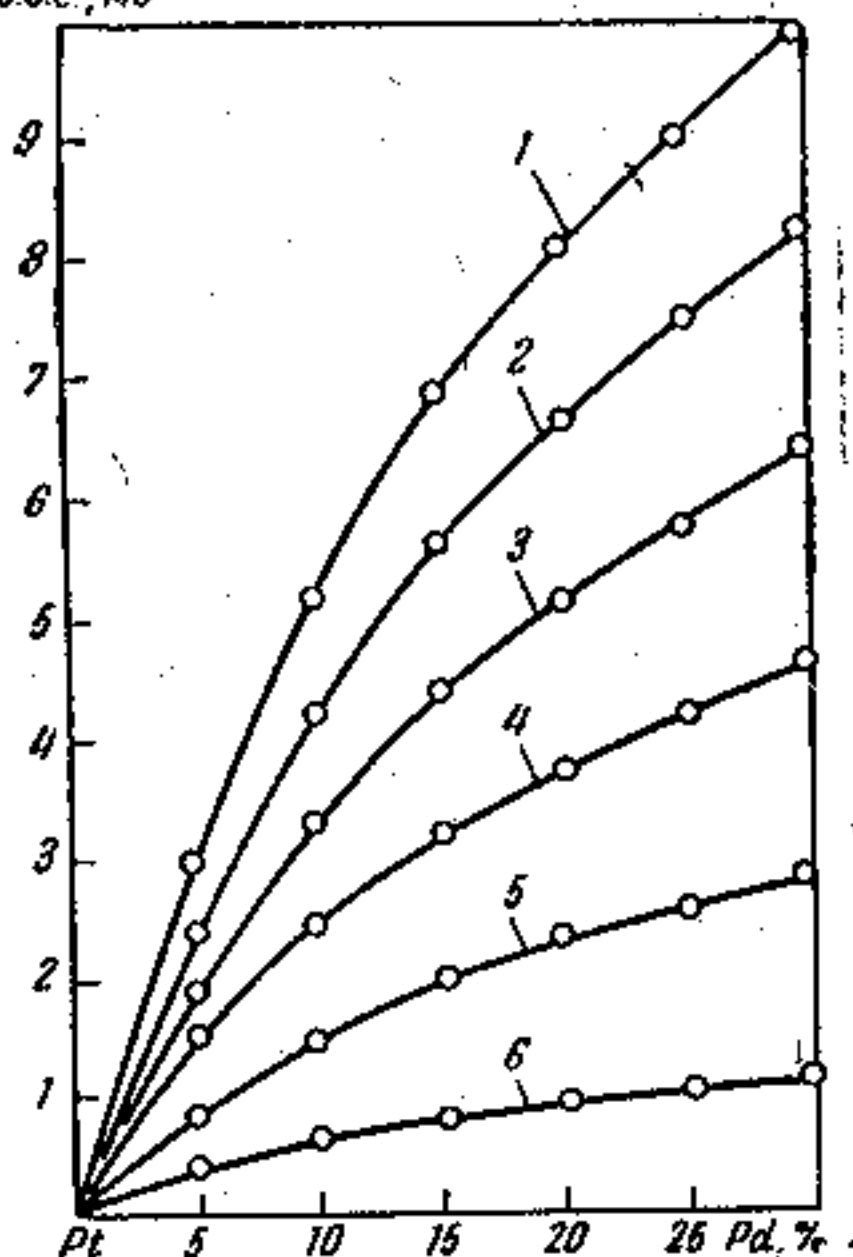
 $\int \varepsilon d\tau, \text{мВ}$ 

Рис. 220. Изотермы интегральной т. э. д. с. сплавов платины с палладием:

1 — 1200° C; 2 — 1000° C; 3 — 800° C;
4 — 600° C; 5 — 400° C; 6 — 200° C

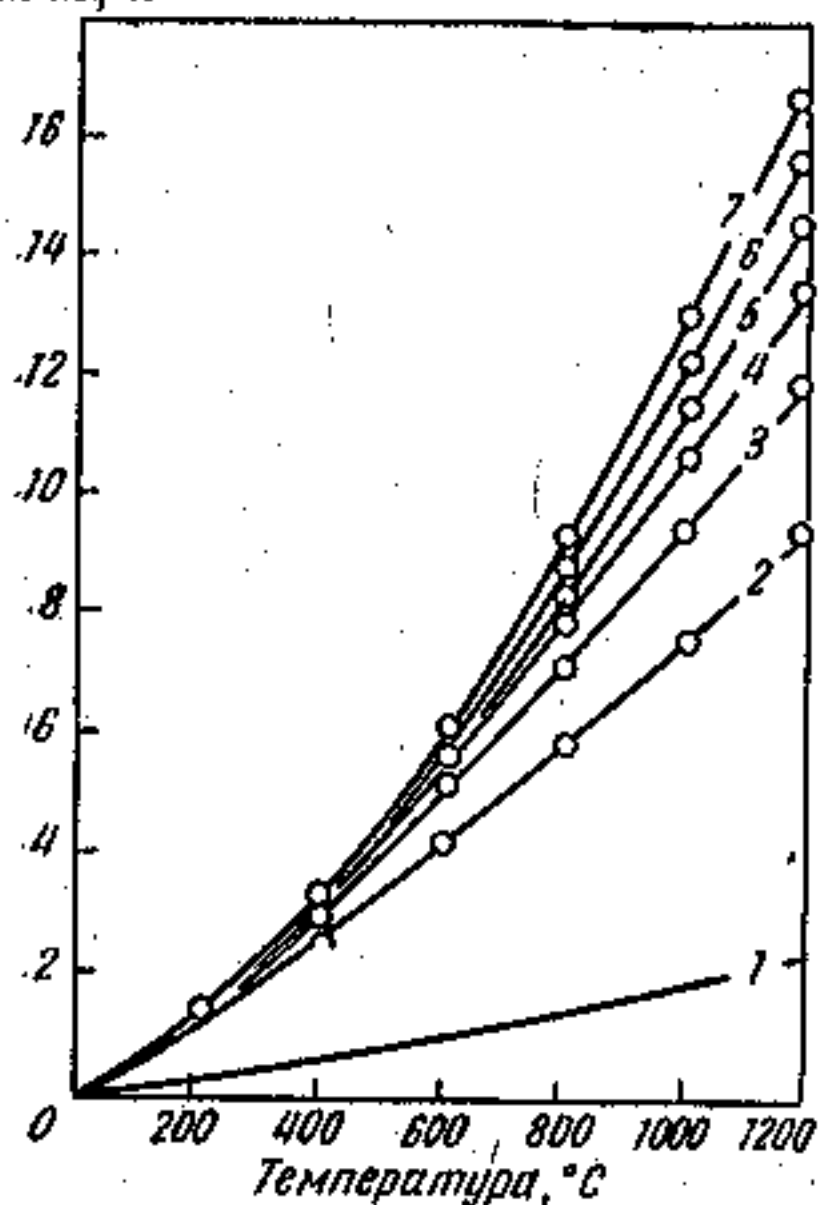
 $\int \varepsilon d\tau, \text{мВ}$ 

Рис. 219. Интегральная т. э. д. с. сплавов платины с родием в паре с х. ч. платиной:

1 — Pt+1% Rh; 2 — Pt+6% Rh; 3 — Pt+10% Rh;
4 — Pt+13% Rh; 5 — Pt+20% Rh;
6 — Pt+30% Rh; 7 — Pt+40% Rh

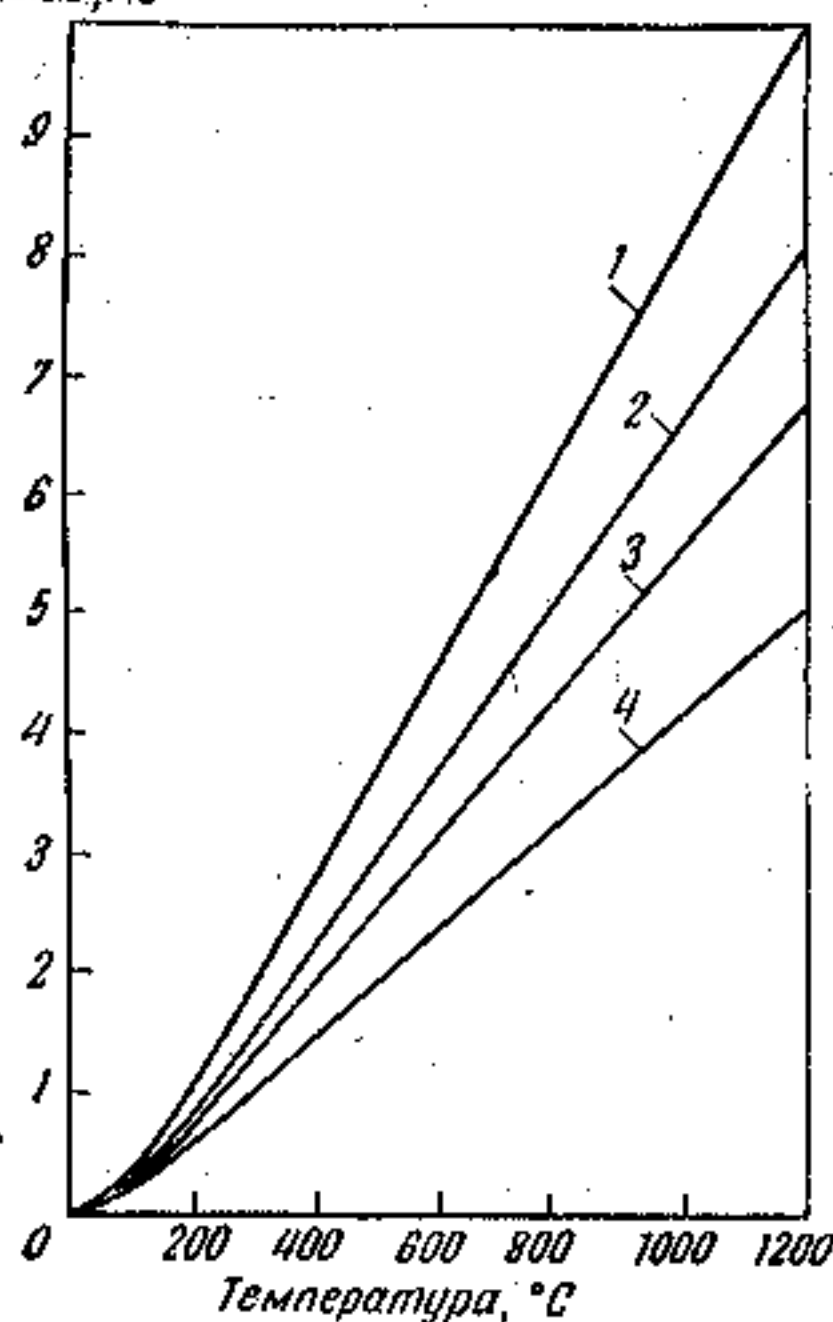
 $\int \varepsilon d\tau, \text{мВ}$ 

Рис. 221. Интегральная т. э. д. с. сплавов платины с палладием в паре с х. ч. платиной:

1 — Pt+30% Pd; 2 — Pt+20% Pd; 3 — Pt+15% Pd;
4 — Pt+10% Pd

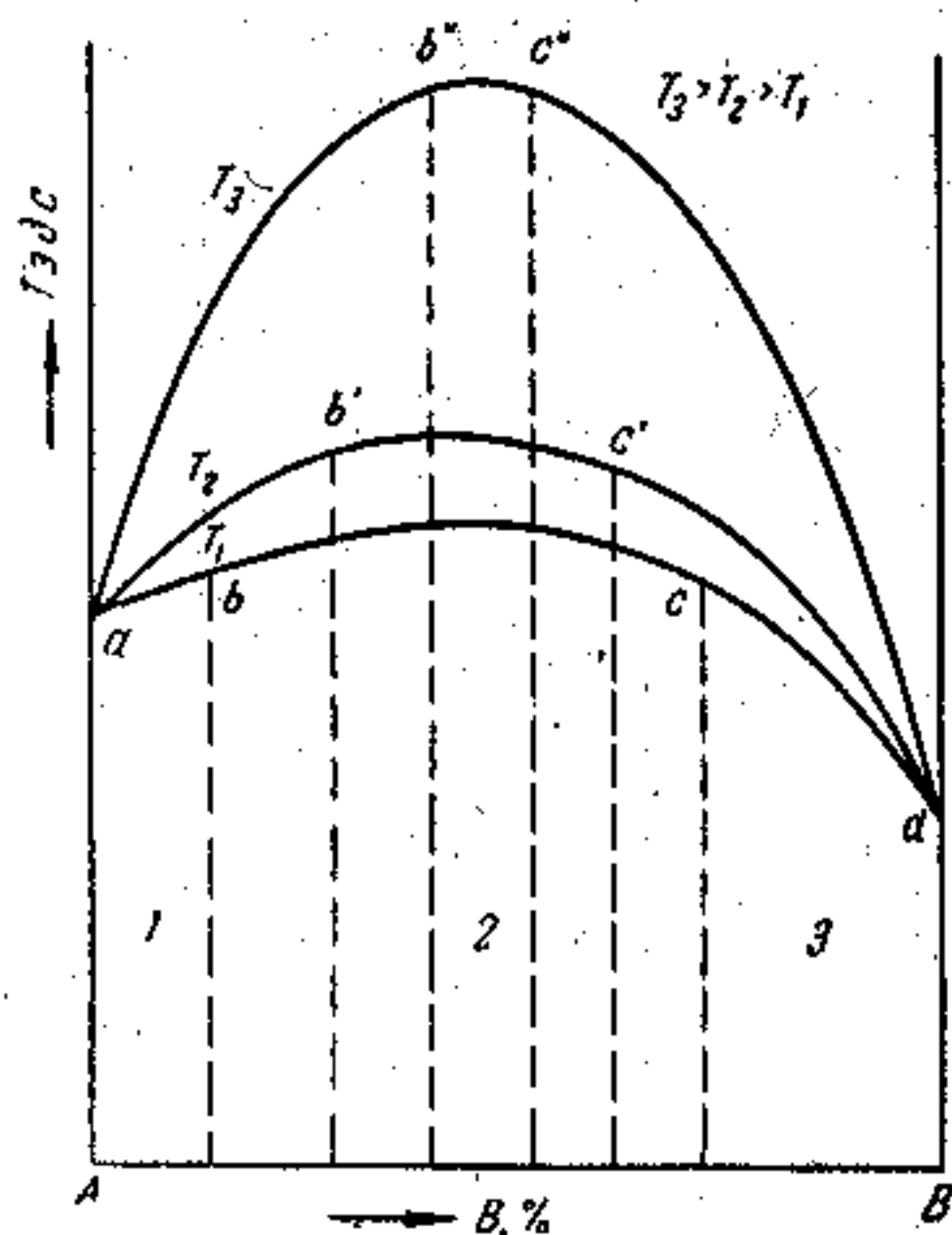


Рис. 222. Изотермы интегральной т. э. д. с. бинарных сплавов

Область 3 на рис. 215 ничем не отличается от области 1, за исключением того, что определяется не компонент B, а компонент A. В области 2 на участке кривой bc анализ сплавов методом т. э. д. с. практически не может быть произведен из-за низкой точности. Однако, как выяснилось из практики, эта область в отдельных случаях может быть сужена за счет повышения температуры горячего спая.

Из графиков, представленных на рис. 216, 218, 220, видно, что с повышением температуры горячего спая сплавов при опреде-

Таблица 116

Влияние пластической деформации на величину т. э. д. с.

Степень деформации %	Т.э.д.с. в паре с х.ч. платиной при 871° С мкв	Приращение т.э.д.с. мкв
0	2341	—
21,3	2376	35
24,4	2395	54
37,5	2399	58
43,8	2410	59
54,9	2420	79
69,4	2447	106
77,5	2445	104
88,7	2467	126
91,21	2465	124

лении т. э. д. с. увеличивается чувствительность и точность анализа (возрастает тангенс угла наклона касательной к кривой).

Общий случай данной закономерности можно выразить кривыми, показанными на рис. 222. С повышением температуры чувствительность метода т. э. д. с. повышается, а область неанализируемых сплавов сужается.

Природа сплавов и тип диаграммы состояния существенно влияют на результаты анализа образцов по этому методу. 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.

Образец анализируемой пробы перед испытанием, кроме того, должен иметь близкую степень деформации и термической обработки с образцом сравнения. Например у сплава Pt+88% Ag (табл. 116) пластическая деформация на 91% изменяет т. э. д. с. на +124 мкв, что дает погрешность при анализе сплава на платину в размере +0,23%.

При выборе образца сравнения необходимо иметь в виду, чтобы т. э. д. с. его была близка по своему значению к величине

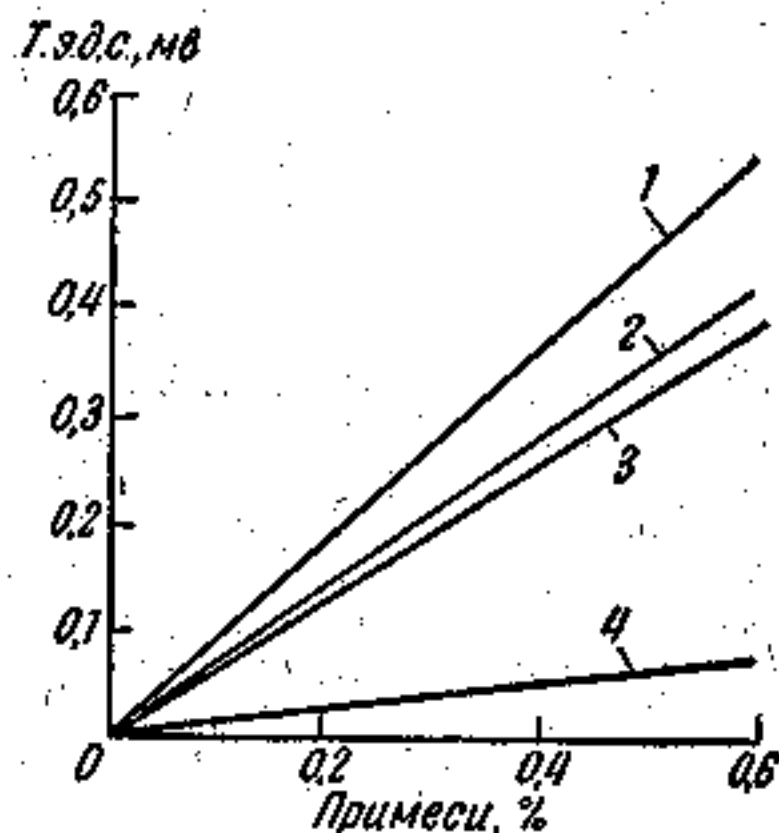


Рис. 223. Влияние примесей при анализе сплава Pt+88% серебра:
1 — Rh; 2 — Au; 3 — IrCu; 4 — Pd

т. э. д. с. анализируемого сплава, чтобы образец давал постоянные показания и был однородным. Образцы сравнения могут быть выбраны и из других бинарных систем, если они отвечают требованиям стабильности и гомогенности по т. э. д. с.

Влияние примесей при определении основного компонента показано в табл. 117 и на рис. 223. Из графика видно, что наибольшую ошибку при анализе дают приме-

Таблица 117

Влияние примесей при определении основного компонента, %

Состав сплава	Химический метод				Метод т.э.д.с.		Расхождение химического метода с методом по т.э.д.с.
	Pt	примеси	отклонение от шихты		Pt	отклонение от шихты по Pt	
			Pt	примеси			
Pt+88% Ag+0,1% Cu	11,76	0,10	-0,14	0,00	11,86	-0,04	0,10
Pt+88% Ag+0,3% Cu	11,34	0,30	-0,36	0,00	11,25	-0,45	0,09
Pt+88% Ag+0,6% Cu	11,54	0,48	+0,14	-0,12	11,29	-0,11	0,25
Pt+88% Ag+0,1% Au	11,92	0,10	+0,02	0,00	11,89	-0,01	0,03
Pt+88% Ag+0,3% Au	11,74	0,29	+0,04	-0,01	11,69	-0,01	0,05
Pt+88% Ag+0,6% Au	11,43	0,59	+0,03	-0,01	11,30	-0,10	0,33
Pt+88% Ag+0,1% Pd	11,79	0,12	-0,11	+0,02	11,91	+0,01	0,12
Pt+88% Ag+0,3% Pd	11,55	0,34	-0,15	+0,04	11,95	+0,25	0,40
Pt+88% Ag+0,6% Pd	11,23	0,63	-0,17	+0,03	11,85	+0,45	0,62
Pt+88% Ag+0,1% Rh	11,76	0,15	-0,14	+0,05	11,63	-0,27	0,13
Pt+88% Ag+0,3% Rh	11,50	0,41	-0,20	+0,11	11,51	-0,19	0,01
Pt+88% Ag+0,6% Rh	11,16	0,70	-0,24	+0,10	10,98	-0,42	0,18
Pt+88% Ag+0,1% Ir	11,77	0,14	-0,13	+0,04	11,86	-0,04	0,09
Pt+88% Ag+0,3% Ir	11,59	0,36	-0,11	+0,06	11,56	-0,14	0,03
Pt+88% Ag+0,6% Ir	11,45	0,63	+0,05	+0,03	11,28	-0,12	0,17
Pt+88% Ag	12,00	—	—	—	12,00	—	0,00

си родия, золота, иридия и меди. В других сплавах величина т.э.д.с. значительно изменяется в зависимости от содержания примесей различных металлов, что необходимо учитывать при анализе.

При проведении анализа методом т.э.д.с. необходимо строго учитывать точность электроизмерительной аппаратуры. Для указанных целей рекомендуется пользоваться потенциометрами I класса типа ППТН-1 или ПМС-48, измеряющих т.э.д.с. с точностью до 0,1 мкв. Для более грубого анализа можно пользоваться переносным потенциометром типа ПП с точностью до 50 мкв.

При разработке хода анализа сплавов по методу т.э.д.с. рекомендуется примерно следующий порядок работы. Готовят три сплава по 50—100 г, из которых один шихтуют по номинальному содержанию одного из компонентов, второй с меньшим, а третий с большим содержанием определяемого компонента (на 0,5—1%). В процессе плавки принимают меры предосторожности по устранению чрезмерного улетучивания компонентов и потерь (плавку следует вести в защитных средах, не перегревать металл, тигель закрывать крышкой).

Из слитков путемковки, 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 1 м в паре с отрезком проволоки этого же сплава. При получении однородной прово-

локи часть проволоки используют для химического анализа данного сплава, а оставшаяся проволока идет на эксперименты по установлению зависимости величины т.э.д.с. от процентного содержания определяемого компонента и температуры горячего спая. Образцы трех сплавов сваривают с х.ч. платиной определенной степени чистоты и измеряют т.э.д.с. образцов относительно х.ч. платины при различных температурах. Температура печи измеряется образцовой термопарой II разряда. Спай термопары должен находиться вместе со спаем испытуемых образцов и образцом х.ч. платины. Холодные концы термостатируются в нулевой ванне. Т.э.д.с. измеряется на потенциометре I класса 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 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 опре-

деленной температуре горячего и холодного спая, однородность по т. э. д. с., предел расхождения рабочего образца сравнения с контрольным по термоэлектродвижущей силе и температурный коэффициент электро-сопротивления.

Контрольный образец сравнения служит для периодической проверки рабочего об-

разца 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 указывать (табл. 118):

Таблица 118

Характеристика образцов сравнения и условия испытания проб

Состав сплава	Характеристика образца сравнения			Условия испытания проб		
	материал	т.э.д.с. ($\alpha_{0-100} = 3,905 \cdot 10^{-3}$) при $t=1200^\circ \text{C}$, холодный спай при 0°C	температурный коэффициент электропротивления α_{0-100} град $^{-1}$	неоднородность образца сравнения при $t=1200^\circ \text{C}$ мкв (не более)	температура горячего спая, $^\circ \text{C}$ *	допустимое расхождение между параллельными пробами, %
Pt+1% Rh	Pt+1% Rh	+2179±50	$3,258 \cdot 10^{-3}$	50	1200±20	0,3
Pt+6% Rh	Pt+6% Rh	+9057±40	$2,021 \cdot 10^{-3}$	40	1200±20	0,4
Pt+7% Rh	Pt+7% Rh	+10137±30	$1,893 \cdot 10^{-3}$	30	1200±20	0,4
Pt+10% Rh	Pt+10% Rh	+11970±30	$1,691 \cdot 10^{-3}$	30	1200±20	0,4
Pt+13% Rh	Pt+13% Rh	+13297±20	$1,552 \cdot 10^{-3}$	20	1200±20	0,4
Pt+20% Rh	Pt+20% Rh	+14898±30	$1,395 \cdot 10^{-3}$	15	1200±20	0,4
Pt+30% Rh	Pt+30% Rh	+16125±30	$1,360 \cdot 10^{-3}$	12	1200±20	0,5
Pt+40% Rh	Pt+40% Rh	+16913±30	$1,450 \cdot 10^{-3}$	9	1200±20	0,5
Pt+5% Ir	Pt+5% Ir	+12851±35	$1,931 \cdot 10^{-3}$	35	1200±20	0,2
Pt+10% Ir	Pt+10% Ir	+19190±20	$1,343 \cdot 10^{-3}$	20	1200±20	0,3
Pt+15% Ir	Pt+15% Ir	+22838±20	$1,048 \cdot 10^{-3}$	20	1200±20	0,4
Pt+18% Ir	Pt+18% Ir	+23973±20	$9,332 \cdot 10^{-4}$	15	1200±20	0,4
Pt+10% Pd	Pt+10% Pd	+6803±40	$1,841 \cdot 10^{-3}$	40	1200±20	0,4
Pt+15% Pd	Pt+15% Pd	+6803±30	$1,491 \cdot 10^{-3}$	30	1200±20	0,4
Pt+20% Pd	Pt+20% Pd	+8104±20	$1,276 \cdot 10^{-3}$	20	1200±20	0,5
Pt+30% Pd	Pt+30% Pd	+9972±15	$1,048 \cdot 10^{-3}$	15	1200±20	0,5
Pt+4,5% Ni	Pt+4,5% Ni	+12146±50	$2,024 \cdot 10^{-3}$	50	1200±20	0,2
Pt+88% Ag	Pt+88% Ag	+2429±15**	$1,568 \cdot 10^{-3}$	15	900±20	0,2
Pd+80% Ag	Ptx.ч.	— 30±5	$1,392 \cdot 10^{-4}$	5	700±10	0,4
Pd+10% Ir	Pd+10% Ir	+15385±30**	$1,317 \cdot 10^{-3}$	30	650±10	0,3

Примечания: 1. Режим термической обработки проб: $t=1200 \pm 20^\circ \text{C}$, время отжига 30 мин, за исключением сплава Pt+88% Ag ($t=900 \pm 20^\circ \text{C}$; время отжига 20 мин), сплава Pd+80% Ag ($t=700 \pm 20^\circ \text{C}$, время отжига 30 мин) и сплава Pd+10% Ir ($t=1200 \pm 20^\circ \text{C}$ время отжига 30 мин), охлаждение до 800°C , выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе).

2. Примеси в сплавах определяются спектральным или химическим методами анализа.

3. Содержание одного из компонентов в сплаве, %, определяют по прилагаемым таблицам для данного сплава (см. табл. 120—139).

4. Расчет содержания основного компонента, %, приведен в разделе «Расчет содержания компонентов в сплаве» (стр. 390).

* Температура холодного спая комнатная, за исключением сплава Pd+10% Ir (0°C).

** Т. э. д. с. относительно х. ч. платины ($\alpha_{0-100} = 1,3905 \cdot 10^{-3}$) для сплава Pt+88% Ag дана при $t=900^\circ \text{C}$, для сплава Pd+10% Ir — при $t=850^\circ \text{C}$.

1) наименование анализируемого сплава;
2) режим термической обработки проб перед анализом (температура и время отжига);

3) характеристику образца сравнения:
а) материал, из которого изготовлен образец сравнения;

б) т. э. д. с. образца сравнения в паре с х. ч. платиной с определенным температурным коэффициентом электро-сопротивления (α_{0-100}), при опреде-

ленных температурах горячего и холодного спаев;

в) значение температурного коэффициента электро-сопротивления образца сравнения (α_{0-100});

г) допустимую неоднородность по т. э. д. с. образца сравнения при определенной температуре горячего спая;

4) условия испытания проб:

а) температуру горячего спая, при

которой определяют т. э. д. с. пробы относительно образца сравнения;

б) температуру холодного спая пробы и образца сравнения при изменении т. э. д. с.;

5) величину допустимого расхождения между параллельными пробами (две пробы) в процентах одного из компонентов;

6) содержание примесей в анализируемом сплаве;

7) зависимость процентного содержания одного из компонентов сплава от т. э. д. с.

при определенной температуре;

8) расчет процентного содержания основного компонента.

При разработке методик анализа по т. э. д. с. можно пользоваться литературными данными [1—4], так как по многим системам определена величина т. э. д. с. сплавов относительно х. ч. платины.

В табл. 119 даны значения величины т. э. д. с. некоторых сплавов относительно х. ч. платины в зависимости от процентного содержания компонентов в сплаве.

Таблица 119

Термоэлектродвижущая сила, мкв

Состав сплава	Температура, °С					
	200	400	600	800	1000	1200
Pt х.ч.+1% Rh	379	778	1151	1520	1892	2179
Pt х.ч.+6% Rh	1248	2739	4283	5857	7495	9057
Pt х.ч.+7% Rh	1380	2832	4438	6103	7816	10137
Pt х.ч.+10% Rh	1421	3244	5214	7323	9569	11970
Pt х.ч.+13% Rh	1455	3390	5561	7959	10534	13297
Pt х.ч.+20% Rh	1435	3468	5870	8626	11637	14898
Pt х.ч.+30% Rh	1441	3543	6107	9094	12445	16125
Pt х.ч.+40% Rh	1519	3713	6361	9456	13029	16913
Pt х.ч.+5% Ir	2319	4425	6630	8841	10939	12851
Pt х.ч.+10% Ir	3084	6097	9394	12735	16124	20119
Pt х.ч.+15% Ir	3007	6590	10441	14445	18805	22838
Pt х.ч.+18% Ir	2979	6680	10679	15019	19448	23973
Pt х.ч.+10% Pd	611	1473	2400	3323	4242	5129
Pt х.ч.+15% Pd	822	1944	3161	4380	5604	6803
Pt х.ч.+20% Pd	977	2298	3734	5193	6661	8104
Pt х.ч.+30% Pd	1189	2800	4590	6413	8221	9972
Pt х.ч.+4,5% Ni	2359	4662	6795	8719	10519	12146
Pd х.ч.+10% Ir	4307	9163	14071	18780	23218	27281
Pt х.ч.+88% Ag	134	519	1088	1964	—	—

Ниже приведена краткая методика определения температурного коэффициента электросопротивления (α_{0-100}). Более подробно этот вопрос изложен в соответствующей литературе [5—8].

Когда измеряют электросопротивление 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 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 температуре парового термостата рассчитывают по формуле

$$R = \frac{V_{\text{обр}}}{V_K} R_K$$

где $V_{\text{обр}}$ — 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 температуре 100°С рассчитывают по формуле

$$R_{100} = R_t + \left(\frac{R_t - R_0}{t} - 5,8 \cdot 10^{-6} \right) \times (100 - t),$$

где t — температура паров термостата, °С;

R_0 — электросопротивление образца при 0°C , *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}) рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{R_{t_2} - R_{t_1}}{R_{t_1} (t_2 - t_1)}$$

где R_{t_2} — сопротивление образца при высокой температуре, которая обычно берется 100°C , *ом*;

R_{t_1} — сопротивление образца при низкой температуре, которая обычно берется 0 или 25°C , *ом*;

$t_2 - t_1$ — разность температур.

Все вычисления выполняют с шестьюзначными цифрами.

§ 256. Приборы и вспомогательные устройства

Для измерения т. э. д. с. и температурного коэффициента электросопротивления применяют потенциометрическую установку, имеющую в комплекте следующие приборы и оборудование:

1) низкоомный потенциометр типа ППТН-1, КЛ-48, ПМС-48;

2) измерительный гальванометр ГПЗ-2в или другого типа с чувствительностью не менее 2 мм на 1 мкв;

3) образцовые катушки сопротивления; сопротивление катушек должно быть близким к сопротивлению измеряемых образцов;

4) нормальный элемент;

5) магазин сопротивления типа КМС-6;

6) ртутные термометры для измерения температуры нормального элемента и образцовой катушки;

7) измерительную линию, она должна быть выполнена проводом в хорошей изоляции (шелк, резина) и взятым из одной партии (бухты, катушки);

8) аккумуляторы емкостью 50 а·ч или сухие батареи емкостью 400—500 а·ч, обеспечивающие питание потенциометрической установки. Для сохранения устойчивости рабочего тока не следует отключать источник питания. Все соединения проводников и контактов должны быть надежными и по возможности выполнены пайкой. В целях уменьшения и ликвидации паразитной

т. э. д. с. особое внимание необходимо обращать на исправность и надежность переключателей¹. Электроизмерительную аппаратуру устанавливают в помещении с температурой воздуха $15-30^\circ \text{C}$, потенциометрическую установку необходимо защищать от односторонних нагревов. Во время работы установка не должна изменять температуру более чем $0,2^\circ \text{C}$ в течение 4 ч;

9) печь электросопротивления для отжига проб и нагрева образцов при измерении т. э. д. с.;

10) платинородий-платиновую термопару и гальванометр для измерения температуры печи;

11) гипсометр (паровой термостат) для определения электросопротивления при температуре 100°C ;

12) платиновый термометр электросопротивления лабораторного типа или ртутный (типа Бекмана) для определения температуры паров термостата с точностью до $\pm 0,01^\circ \text{C}$;

13) сосуд Дьюара для определения электросопротивления при 0°C и компенсации холодных концов образцов при измерении т. э. д. с.

Для приготовления нулевой ванны используют мелкодробленый чистый лед и дистиллированную воду.

§ 257. Приготовление проб

Пробы сплавов отбирают непосредственно от слитка в виде уголка. Масса пробы составляет 15—20 г. 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 полосу 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 волочат 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 соляную кислоту. Термическую обработку образцов проводят в соответствии с инструкцией по анализу на данный сплав.

¹ Паразитная т. э. д. с. возникает в цепи потенциометрической установки по следующим причинам: загрязнения или ослабления контактов в измерительной линии и переключателях, в местах соединений проводников из разных партий металла и одностороннем нагреве установки и т. д.

§ 258. Измерение т. э. д. с. и определение содержания компонентов в сплаве

Отожженный образец (пробу) приваривают к образцу сравнения данного сплава, изолированного в фарфоровую трубку.

Сварку производят угольным электродом с применением трансформатора мощностью

§ 259. Расчет содержания компонентов в сплаве

По развиваемой т. э. д. с. между пробой и образцами сравнения по соответствующим таблицам определяют содержание процента одного из компонентов в сплаве.

После получения результатов анализа примесей спектральным методом рассчиты-

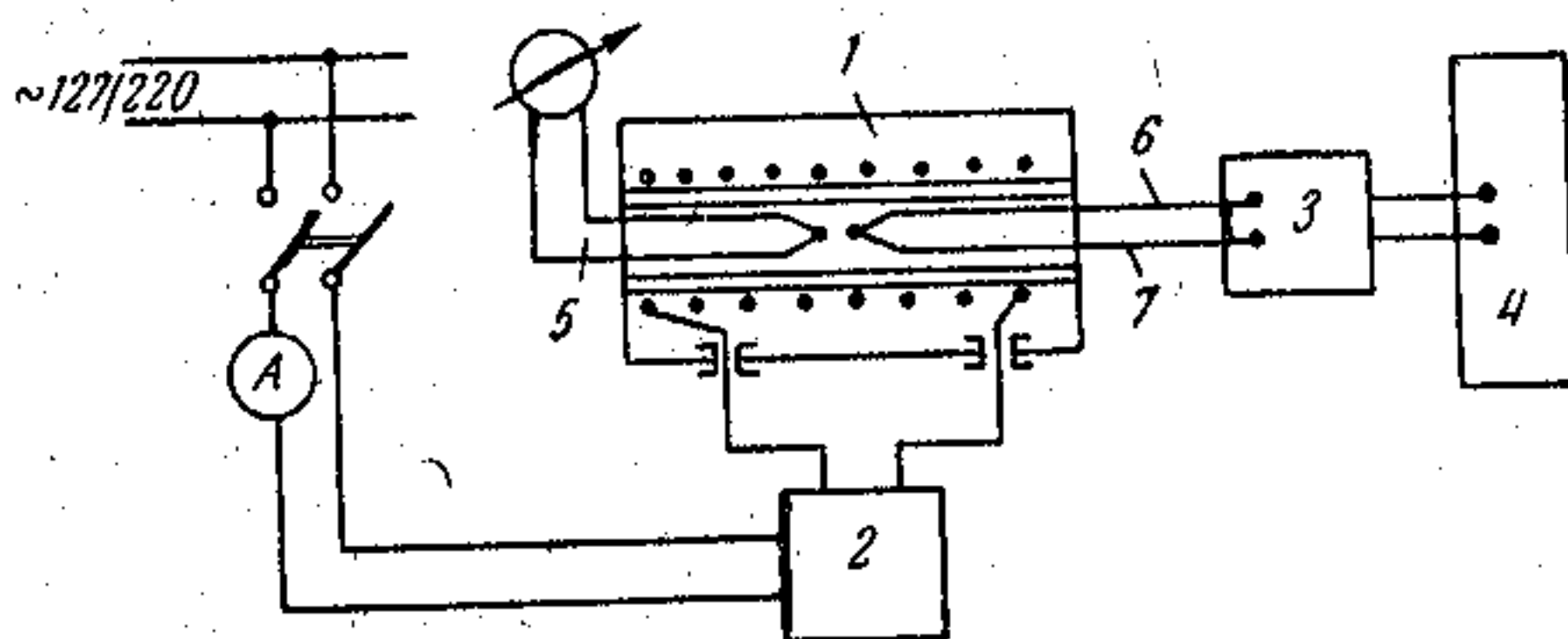


Рис. 224. Схема установки для измерения т. э. д. с.

1 — печь электросопротивления; 2 — регулировочный трансформатор ЛАТР-1; 3 — двухполюсный многоточечный переключатель; 4 — потенциометр; 5 — термопара; 6 — образец сравнения; 7 — испытуемый образец

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 термопару 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 должна быть не более 1 мкв.

После тщательной проверки установки измеряют т. э. д. с., развиваемую между пробой и образцом сравнения. По величине полученной т. э. д. с. рассчитывают процентное содержание компонентов в сплаве.

Если пробы для анализа поступили в виде проволоки, к образцу сравнения можно приваривать одновременно несколько проволок, изолируя их фарфоровыми трубками.

Для сплавов, где инструкцией предусмотрена нулевая температура для холодного спая, необходимо применять сосуд Дьюара, наполненный смесью льда с дистиллированной водой.

При 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.

На рис. 224 показана схема установки для измерения т. э. д. с.

вают содержание второго компонента в сплаве в процентах по формуле

$$A = 100 - (a + b),$$

где A — содержание основного компонента, %;

a — содержание определяемого компонента, найденное по таблице, %;

b — сумма примесей, %.

Ниже приводится примерный расчет содержания компонентов в сплаве. Пусть при анализе пробы сплава Pt+7% Rh определена величина т. э. д. с. относительно образца сравнения — 75 мкв. В табл. 122 в первой графе даны значения т. э. д. с. с интервалом через 50 мкв. Значение т. э. д. с. — 75 мкв является суммой чисел — 50 и — 25, взятых соответственно в первой и седьмой графах таблицы. На пересечении указанных цифр находим число 6,90, отвечающее содержанию родия в анализируемой пробе сплава Pt+7%Rh. Пусть спектральным анализом в данной пробе установлены следующие примеси: иридия 0,01%, палладия 0,05%, железа 0,01%, итого 0,07%.

Тогда содержание платины (%) в данной пробе будет равно

$$A = 100 - (6,9 + 0,07) = 93,03.$$

На каждый анализируемый сплав составляют инструкцию по анализу (см. для примера табл. 118) и таблицу зависимости величины т. э. д. с. от содержания в сплаве одного из компонентов в процентах при определенной температуре (табл. 120—127).

Таблица 120

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt +1% Rh*

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
—1000	0,48									
— 900	0,53	0,53	0,52	0,52	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49	0,49
— 800	0,59	0,58	0,58	0,57	0,57	0,56	0,56	0,55	0,55	0,54
— 700	0,64	0,63	0,63	0,62	0,62	0,61	0,61	0,60	0,60	0,59
— 600	0,69	0,68	0,68	0,67	0,67	0,66	0,66	0,65	0,65	0,64
— 500	0,75	0,75	0,74	0,74	0,73	0,73	0,72	0,72	0,71	0,70
— 400	0,80	0,80	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,76	0,76
— 300	0,85	0,85	0,84	0,84	0,83	0,83	0,82	0,82	0,81	0,81
— 200	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88	0,88	0,87	0,87	0,86	0,86
— 100	0,95	0,95	0,94	0,94	0,93	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91
— 0	1,00	1,00	0,99	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96
+ 0	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,02	1,03	1,03	1,04	1,04
+ 100	1,05	1,05	1,06	1,06	1,07	1,07	1,08	1,08	1,09	1,09
+ 200	1,10	1,10	1,11	1,11	1,12	1,12	1,13	1,13	1,14	1,14
+ 300	1,15	1,15	1,16	1,16	1,17	1,17	1,18	1,18	1,19	1,19
+ 400	1,20	1,20	1,21	1,21	1,22	1,22	1,23	1,23	1,24	1,24
+ 500	1,25	1,25	1,26	1,26	1,27	1,27	1,28	1,28	1,29	1,29
+ 600	1,31	1,32	1,32	1,33	1,33	1,34	1,34	1,35	1,35	1,36
+ 700	1,36	1,37	1,37	1,38	1,38	1,39	1,39	1,40	1,40	1,41
+ 800	1,41	1,42	1,42	1,43	1,43	1,44	1,44	1,45	1,45	1,46
+ 900	1,47	1,47	1,48	1,48	1,49	1,49	1,50	1,50	1,51	1,51
+1000	1,52									

* В табл. 120—135 приведены определения при 1200° С.

Таблица 121

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt +6% Rh

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
—600	5,35	5,34	5,34	5,33	5,32	5,32	5,31	5,31	5,30	5,30
—550	5,40	5,40	5,39	5,39	5,38	5,37	5,37	5,36	5,36	5,35
—500	5,46	5,45	5,45	5,44	5,44	5,43	5,43	5,42	5,42	5,41
—450	5,51	5,51	5,50	5,50	5,49	5,49	5,48	5,48	5,47	5,46
—400	5,57	5,56	5,56	5,55	5,55	5,54	5,54	5,53	5,52	5,52
—350	5,62	5,62	5,61	5,61	5,60	5,59	5,59	5,58	5,58	5,57
—300	5,67	5,67	5,66	5,66	5,65	5,65	5,64	5,64	5,63	5,63
—250	5,72	5,72	5,71	5,71	5,70	5,70	5,69	5,69	5,68	5,68
—200	5,78	5,78	5,77	5,76	5,76	5,75	5,75	6,74	5,73	5,73
—150	5,84	5,83	5,83	5,82	5,82	5,81	5,81	5,80	5,80	5,79
—100	5,89	5,89	5,88	5,88	5,87	5,87	5,86	5,85	5,85	5,84
— 50	5,95	5,94	5,94	5,93	5,92	5,92	5,91	5,91	5,90	5,90
— 0	6,00	6,00	5,99	5,98	5,98	5,97	5,97	5,96	5,96	5,95
+ 0	6,00	6,00	6,01	6,02	6,02	6,03	6,03	6,04	6,04	6,05
+ 50	6,05	6,06	6,06	6,07	6,08	6,08	6,09	6,09	6,10	6,10
+100	6,11	6,11	6,12	6,12	6,13	6,13	6,14	6,15	6,15	6,16
+150	6,16	6,17	6,17	6,18	6,18	6,19	6,19	6,20	6,20	6,21
+200	6,22	6,22	6,23	6,24	6,24	6,25	6,25	6,26	6,27	6,27
+250	6,28	6,28	6,29	6,29	6,30	6,30	6,31	6,31	6,32	6,32
+300	6,33	6,33	6,34	6,34	6,35	6,35	6,36	6,36	6,37	6,37
+350	6,38	6,38	6,39	6,39	6,40	6,41	6,41	6,42	6,42	6,43
+400	6,43	6,44	6,44	6,45	6,45	6,46	6,46	6,47	6,48	6,48
+450	6,49	6,49	6,50	6,50	6,51	6,51	6,52	6,52	6,53	6,54

Продолжение табл. 121

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
+500	6,54	6,55	6,55	6,56	6,56	6,57	6,57	6,58	6,58	6,59
+550	6,60	6,60	6,61	6,61	6,62	6,63	6,63	6,64	6,64	6,65
+600	6,65	6,66	6,66	6,67	6,68	6,68	6,69	6,69	6,70	6,70

Таблица 122

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+7%Rh

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
-350	6,54	6,53	6,53	6,52	6,51	6,50	6,50	6,49	6,49	6,48
-300	6,60	6,60	6,59	6,59	6,58	6,57	6,57	6,56	6,55	6,55
-250	6,67	6,67	6,66	6,65	6,64	6,64	6,63	6,62	6,61	6,61
-200	6,74	6,73	6,72	6,72	6,71	6,70	6,70	6,69	6,68	6,68
-150	6,80	6,80	7,69	6,79	6,78	6,78	6,77	6,76	6,75	6,74
-100	6,87	6,86	6,86	6,85	6,84	6,84	6,83	6,82	6,82	6,81
-50	6,93	6,93	6,92	6,91	6,91	6,90	6,89	6,89	6,88	6,88
-0	7,00	6,99	6,99	6,98	6,97	6,97	6,96	6,96	6,95	6,94
+0	7,00	7,01	7,01	7,02	7,03	7,03	7,04	7,04	7,05	7,06
+50	7,07	7,07	7,08	7,09	7,09	7,10	7,11	7,11	7,12	7,12
+100	7,13	7,14	7,14	7,15	7,16	7,16	7,17	7,18	7,18	7,19
+150	7,20	7,20	7,21	7,21	7,22	7,22	7,23	7,24	7,25	7,26
+200	7,26	7,27	7,28	7,28	7,29	7,30	7,30	7,31	7,32	7,32
+250	7,33	7,33	7,34	7,35	7,36	7,36	7,37	7,38	7,39	7,39
+300	7,40	7,40	7,41	7,41	7,42	7,43	7,43	7,44	7,45	7,45
+350	7,46	7,47	7,47	7,48	7,49	7,50	7,50	7,51	7,51	7,52

Таблица 123

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+10%Rh

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
-500	8,98	8,97	8,96	8,95	8,94	8,93	8,92	8,91	8,90	8,89
-450	9,08	9,07	9,06	9,04	9,04	9,03	9,02	9,01	9,00	8,99
-400	9,18	9,17	9,16	9,15	9,14	9,13	9,12	9,11	9,10	9,09
-350	9,29	9,28	9,27	9,26	9,25	9,24	9,23	9,22	9,21	9,20
-300	9,39	9,38	9,37	9,36	9,35	9,34	9,33	9,32	9,31	9,30
-250	9,49	9,48	9,47	9,46	9,45	9,44	9,43	9,42	9,41	9,40
-200	9,59	9,58	9,57	9,56	9,55	9,54	9,53	9,52	9,51	9,50
-150	9,70	9,69	9,68	9,67	9,66	9,65	9,64	9,63	9,62	9,61
-100	9,80	9,79	9,78	9,77	9,76	9,75	9,74	9,73	9,72	9,71
-50	9,90	9,89	9,88	9,87	9,86	9,85	9,84	9,83	9,82	9,81
-0	10,00	9,99	9,98	9,97	9,96	9,95	9,94	9,93	9,92	9,91
+0	10,00	10,01	10,02	10,03	10,04	10,05	10,06	10,07	10,08	10,09
+50	10,10	10,11	10,12	10,13	10,14	10,15	10,16	10,17	10,18	10,19
+100	10,20	10,21	10,22	10,23	10,24	10,25	10,26	10,27	10,28	10,29
+150	10,30	10,31	10,32	10,33	10,34	10,35	10,36	10,37	10,38	10,39
+200	10,41	10,42	10,43	10,44	10,45	10,46	10,47	10,48	10,49	10,50
+250	10,51	10,52	10,53	10,54	10,55	10,56	10,57	10,58	10,59	10,60
+300	10,61	10,62	10,63	10,64	10,65	10,66	10,67	10,68	10,69	10,70
+350	10,71	10,72	10,73	10,74	10,75	10,76	10,77	10,78	10,79	10,80
+400	10,82	10,83	10,84	10,85	10,86	10,87	10,88	10,89	10,90	10,91
+450	10,92	10,93	10,94	10,95	10,96	10,97	10,98	10,99	11,00	11,01
+500	11,02	11,03	11,04	11,05	11,06	11,07	11,08	11,09	11,10	11,11

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+30%Rh Таблица 126

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
— 100	28,94									
— 80	29,17	29,14	29,12	29,10	29,08	29,06	29,04	29,02	29,00	28,97
— 60	29,40	29,37	29,35	29,32	29,30	29,28	29,25	29,23	29,21	29,19
— 40	29,60	29,58	29,56	29,54	29,52	29,50	29,48	29,46	29,44	29,42
— 20	29,80	29,78	29,76	29,74	29,72	29,70	29,68	29,66	29,64	29,62
— 0	30,00	29,98	29,96	29,94	29,92	29,90	29,88	29,86	29,84	29,82
+ 0	30,00	30,02	30,04	30,06	30,08	30,10	30,12	30,14	30,16	30,18
+ 20	30,20	30,22	30,24	30,26	30,28	30,30	30,32	30,34	30,36	30,38
+ 40	30,40	30,42	30,44	30,46	30,48	30,50	30,52	30,54	30,56	30,58
+ 60	30,60	30,63	30,65	30,68	30,70	30,72	30,75	30,77	30,79	30,81
+ 80	30,83	30,86	30,88	30,90	30,92	30,94	30,96	30,98	31,00	31,03
+ 100	31,06									

Содержание родия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+40%Rh Таблица 127

Т. э. д. с. мкв	Содержание родия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
—70	38,75	38,73	38,71	38,70	38,68	38,66	38,64	38,62	38,61	38,60
—60	38,93	38,91	38,90	38,88	38,86	38,84	38,82	38,80	38,79	38,77
—50	39,11	39,10	39,08	39,06	39,04	39,02	39,00	38,98	38,96	38,94
—40	39,30	39,28	39,26	39,24	39,22	39,20	39,18	39,16	39,14	39,12
—30	39,47	39,45	39,43	39,42	39,40	39,38	39,36	39,34	39,32	39,31
—20	39,64	39,63	39,61	39,60	39,58	39,56	39,54	39,52	39,50	39,48
—10	39,82	39,80	39,78	39,76	39,74	39,72	39,71	39,70	39,68	39,66
— 0	40,00	39,98	39,96	39,94	39,93	39,92	39,90	39,88	39,86	39,84
+ 0	40,00	40,02	40,04	40,06	40,07	40,08	40,10	40,12	40,14	40,16
+10	40,18	40,20	40,22	40,24	40,26	40,28	40,29	40,30	40,32	40,34
+20	40,36	40,37	40,39	40,40	40,42	40,44	40,46	40,48	40,50	40,52
+30	40,53	40,55	40,57	40,58	40,60	40,62	40,64	40,66	40,68	40,69
+40	40,70	40,72	40,74	40,76	40,78	40,80	40,82	40,84	40,86	40,88
+50	40,89	40,90	40,92	40,94	40,96	40,98	41,00	41,02	41,04	41,06
+60	41,07	41,09	41,10	41,12	41,14	41,16	41,18	41,20	41,21	41,23
+70	41,25	41,27	41,29	41,30	41,32	41,34	41,36	41,38	41,39	41,40

Содержание иридия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+5%Ir Таблица 128

Т. э. д. с., мкв	Содержание иридия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
—1600	4,04	4,03	4,02	4,01	4,00	3,99	3,98	3,97	3,96	3,95
—1400	4,16	4,15	4,14	4,13	4,12	4,10	4,09	4,08	4,07	4,06
—1200	4,28	4,27	4,26	4,25	4,24	4,22	4,21	4,20	4,19	4,18
—1000	4,40	4,39	4,38	4,37	4,35	4,34	4,33	4,32	4,31	4,30
— 800	4,52	4,51	4,50	4,49	4,47	4,46	4,45	4,44	4,42	4,41
— 600	4,64	4,63	4,62	4,61	4,60	4,58	4,57	4,56	4,55	4,54
— 400	4,76	4,75	4,74	4,72	4,71	4,70	4,69	4,68	4,67	4,65
— 200	4,88	4,87	4,86	4,85	4,83	4,82	4,81	4,80	4,79	4,77
— 0	5,00	4,99	4,98	4,96	4,95	4,94	4,93	4,92	4,91	4,90
+ 0	5,00	5,01	5,02	5,04	5,05	5,06	5,07	5,08	5,09	5,10
+ 200	5,12	5,13	5,14	5,15	5,17	5,18	5,19	5,20	5,21	5,23
+ 400	5,24	5,25	5,26	5,28	5,29	5,30	5,31	5,32	5,33	5,35
+ 600	5,36	5,37	5,38	5,39	5,40	5,42	5,43	5,44	5,45	5,46
+ 800	5,48	5,49	5,50	5,51	5,53	5,54	5,55	5,56	5,58	5,59
+1000	5,60	5,61	5,62	5,63	5,65	5,66	5,67	5,68	5,69	5,70
+1200	5,72	5,73	5,74	5,75	5,76	5,78	5,79	5,80	5,81	5,82
+1400	5,84	5,85	5,86	5,87	5,88	5,90	5,91	5,92	5,93	5,94
+1600	5,96	5,97	5,98	5,99	6,00	6,01	6,02	6,03	6,04	6,05

Таблица 129

Содержание иридия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+10% Ir

Т. э. д. с., мкв	Содержание иридия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
—500	9,44	9,43	9,42	9,41	9,40	9,39	9,38	9,37	9,36	9,35
—400	9,56	9,54	9,53	9,52	9,51	9,50	9,49	9,48	9,47	9,46
—300	9,67	9,66	9,64	9,63	9,62	9,61	9,60	9,59	9,58	9,57
—200	9,78	9,77	9,76	9,74	9,73	9,72	9,71	9,70	9,69	9,68
—100	9,89	9,88	9,87	9,86	9,84	9,83	9,82	9,81	9,80	9,79
— 0	10,00	9,99	9,98	9,97	9,96	9,95	9,93	9,92	9,91	9,90
+ 0	10,00	10,01	10,02	10,03	10,04	10,05	10,07	10,08	10,09	10,10
+100	10,11	10,12	10,13	10,14	10,16	10,17	10,18	10,19	10,20	10,21
+200	10,22	10,23	10,24	10,26	10,27	10,28	10,29	10,30	10,31	10,32
+300	10,33	10,34	10,36	10,37	10,38	10,39	10,40	10,41	10,42	10,43
+400	10,44	10,46	10,47	10,48	10,49	10,50	10,51	10,52	10,53	10,54
+500	10,56	10,57	10,58	10,59	10,60	10,61	10,62	10,63	10,64	10,65

Таблица 130

Содержание иридия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+15% Ir

Т. э. д. с., м	Содержание иридия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
—400	14,20	14,19	14,18	14,17	14,16	14,15	14,14	14,13	14,12	14,11
—350	14,30	14,29	14,28	14,27	14,26	14,25	14,24	14,23	14,22	14,21
—300	14,40	14,39	14,38	14,37	14,36	14,35	14,34	14,33	14,32	14,31
—250	14,50	14,49	14,48	14,47	14,46	14,45	14,44	14,43	14,42	14,41
—200	14,60	14,59	14,58	14,57	14,56	14,55	14,54	14,53	14,52	14,51
—150	14,70	14,69	14,68	14,67	14,66	14,65	14,64	14,63	14,62	14,61
—100	14,80	14,79	14,78	14,77	14,76	14,75	14,74	14,73	14,72	14,71
— 50	14,90	14,89	14,88	14,87	14,86	14,85	14,84	14,83	14,82	14,81
— 0	15,00	14,99	14,98	14,97	14,96	14,95	14,94	14,93	14,92	14,91
+ 0	15,00	15,01	15,02	15,03	15,04	15,05	15,06	15,07	15,08	15,09
+ 50	15,10	15,11	15,12	15,13	15,14	15,15	15,16	15,17	15,18	15,19
+100	15,20	15,21	15,22	15,23	15,24	15,25	15,26	15,27	15,28	15,29
+150	15,30	15,31	15,32	15,33	15,34	15,35	15,36	15,37	15,38	15,39
+200	15,40	15,41	15,42	15,43	15,44	15,45	15,46	15,47	15,48	15,49
+250	15,50	15,51	15,52	15,53	15,54	15,55	15,56	15,57	15,58	15,59
+300	15,60	15,61	15,62	15,63	15,64	15,65	15,66	15,67	15,68	15,69
+350	15,80	15,71	15,72	15,73	15,74	15,75	15,76	15,77	15,78	15,79

Таблица 131

Содержание иридия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения
и анализируемой пробой в сплаве Pt+18%Ir

Т. э. д. с., мкв	Содержание иридия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
—250	17,35	17,34	17,33	17,32	17,30	17,29	17,27	17,26	17,25	17,23
—200	17,49	14,48	17,46	17,45	17,44	17,43	17,41	17,40	17,38	17,37
—150	17,62	17,60	17,59	17,58	17,56	17,55	17,54	17,53	17,52	17,50
—100	17,74	17,73	17,71	17,70	17,69	17,68	17,67	17,65	17,64	17,63
— 50	17,87	17,86	17,85	17,83	17,82	17,81	17,79	17,78	17,76	17,75
— 0	18,00	17,99	17,98	17,96	17,95	17,94	17,93	17,91	17,90	17,89
+ 0	18,00	18,01	18,03	18,05	18,07	18,08	18,10	18,12	18,13	18,15
+ 50	18,17	18,18	18,20	18,22	18,23	18,25	18,27	18,28	18,30	18,32
+100	18,33	18,35	18,37	18,38	18,40	18,42	18,43	18,45	18,46	18,48
+150	18,49	18,51	18,52	18,54	18,56	18,57	18,59	18,60	18,61	18,63
+200	18,64	18,66	18,68	18,69	18,71	18,73	18,74	18,76	18,78	18,79
+250	18,81	18,83	18,84	18,86	18,88	18,89	18,91	18,92	18,94	18,96

Таблица 132

Содержание палладия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения
и анализируемой пробой в сплаве Pt+10%Pd

Т. э. д. с., мкв	Содержание палладия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36
—360	9,06	9,05	9,04	9,03	9,02	9,00	8,99	8,98	8,97	8,96
—320	9,16	9,15	9,14	9,13	9,12	9,11	9,10	9,09	9,08	9,07
—280	9,27	9,26	9,25	9,24	9,23	9,22	9,21	9,20	9,19	9,17
—240	9,37	9,36	9,35	9,34	9,33	9,32	9,31	9,30	9,29	9,28
—200	9,48	9,47	9,46	9,45	9,44	9,43	9,42	9,41	9,40	9,38
—160	9,58	9,57	9,56	9,55	9,54	9,53	9,52	9,51	9,50	9,49
—120	9,69	9,68	9,67	9,66	9,65	9,64	9,63	9,62	9,61	9,59
— 80	9,79	9,78	9,77	9,76	9,75	9,74	9,73	9,72	9,71	9,70
— 40	9,90	9,89	9,88	9,87	9,86	9,85	9,84	9,83	9,82	9,80
— 0	10,00	9,99	9,98	9,97	9,96	9,95	9,94	9,93	9,92	9,91
+ 0	10,00	10,01	10,02	10,03	10,04	10,05	10,06	10,07	10,08	10,09
+ 40	10,10	10,11	10,12	10,13	10,14	10,15	10,16	10,17	10,18	10,20
+ 80	10,21	10,22	10,23	10,24	10,25	10,26	10,27	10,28	10,29	10,30
+120	10,31	10,32	10,33	10,34	10,35	10,36	10,37	10,38	10,39	10,41
+160	10,42	10,43	10,44	10,45	10,46	10,47	10,48	10,49	10,50	10,51
+200	10,52	10,53	10,54	10,55	10,56	10,57	10,58	10,59	10,60	10,62
+240	10,63	10,64	10,65	10,66	10,67	10,68	10,69	10,70	10,71	10,72
+280	10,73	10,74	10,75	10,76	10,77	10,78	10,79	10,80	10,81	10,83
+320	10,84	10,85	10,86	10,87	10,88	10,89	10,90	10,91	10,92	10,93
+360	10,94	10,95	10,96	10,97	10,98	11,00	11,01	11,02	11,03	11,04

Таблица 133

Содержание палладия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения
и анализируемой пробой в сплаве Pt+15%Pd

Т. э. д. с., мкв	Содержание палладия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27
-270	14,08	14,07	14,06	14,05	14,04	14,03	14,02	14,01	14,00	13,99
-240	14,18	14,17	14,16	14,15	14,14	14,13	14,12	14,11	14,10	14,09
-210	14,28	14,27	14,26	14,25	14,24	14,23	14,22	14,21	14,20	14,19
-180	14,39	14,38	14,37	14,36	14,35	14,34	14,33	14,32	14,30	14,29
-150	14,49	14,48	14,47	14,46	14,45	14,44	14,43	14,42	14,41	14,40
-120	14,59	14,58	14,57	14,56	14,55	14,54	14,53	14,52	14,51	14,50
-90	14,69	14,68	14,67	14,66	14,65	14,64	14,63	14,62	14,61	14,60
-60	14,79	14,78	14,77	14,76	14,75	14,74	14,73	14,72	14,71	14,70
-30	14,90	14,89	14,88	14,87	14,86	14,85	14,84	14,83	14,81	14,80
0	15,00	14,99	14,98	14,97	14,96	14,95	14,94	14,93	14,92	14,91
+0	15,00	15,01	15,02	15,03	15,04	15,05	15,06	15,07	15,08	15,09
+30	15,10	15,11	15,12	15,13	15,14	15,15	15,16	16,17	15,19	15,20
+60	15,21	15,22	15,23	15,24	15,25	15,26	15,27	15,28	15,29	15,30
+90	15,31	15,32	15,33	15,34	15,35	15,36	15,37	15,38	15,39	15,40
+120	15,41	15,42	15,43	15,44	15,45	15,46	15,47	15,48	15,49	15,50
+150	15,51	15,52	15,53	15,54	15,55	15,56	15,57	15,58	15,59	15,60
+180	15,61	15,62	15,63	15,64	15,65	15,66	15,67	15,68	15,70	15,71
+210	15,72	15,73	15,74	15,75	15,76	15,77	15,78	15,79	15,80	15,81
+240	15,82	15,83	15,84	15,85	15,86	15,87	15,88	15,89	15,90	15,91
+270	15,92	15,93	15,94	15,95	15,96	15,97	15,98	15,99	16,00	16,01

Таблица 134

Содержание палладия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения
и анализируемой пробой в сплаве Pt+20%Pd

Т. э. д. с., мкв	Содержание палладия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
-220	19,05	19,05	19,04	19,03	19,02	19,01	19,00	19,00	18,99	18,98
-200	19,13	19,13	19,12	19,11	19,10	19,10	19,09	19,08	19,07	19,06
-180	19,23	19,22	19,21	19,20	19,19	19,18	19,17	19,16	19,15	19,14
-160	19,31	19,30	19,30	19,29	19,28	19,27	19,26	19,25	19,24	19,23
-140	19,40	19,39	19,38	19,37	19,36	19,35	19,34	19,33	19,33	19,32
-120	19,48	19,47	19,46	19,45	19,44	19,43	19,43	19,42	19,41	19,40
-100	19,56	19,55	19,54	19,53	19,53	19,52	19,51	19,50	19,50	19,49
-80	19,65	19,64	19,63	19,63	19,62	19,61	19,60	19,59	19,58	19,57
-60	19,73	19,73	19,72	19,71	19,70	19,70	19,69	19,68	19,67	19,66
-40	19,83	19,82	19,81	19,80	19,79	19,78	19,77	19,76	19,75	19,74
-20	19,91	19,90	19,90	19,89	19,88	19,87	19,86	19,85	19,84	19,83
0	20,00	19,99	19,98	19,97	19,96	19,95	19,95	19,94	19,93	19,92
+0	20,00	20,01	20,02	20,03	20,04	20,05	20,05	20,06	20,07	20,08
+20	20,09	20,10	20,10	20,11	20,12	20,13	20,14	20,15	20,16	20,17
+40	20,17	20,18	20,19	20,20	20,21	20,22	20,23	20,24	20,25	20,26
+60	20,27	20,27	20,28	20,29	20,30	20,30	20,31	20,32	20,33	20,34
+80	20,35	20,36	20,37	20,37	20,38	20,39	20,40	20,41	20,42	20,43
+100	20,44	20,45	20,46	20,47	20,47	20,48	20,49	20,50	20,50	20,51
+120	20,52	20,53	20,54	20,55	20,56	20,57	20,57	20,58	20,59	20,60
+140	20,60	20,61	20,62	20,63	20,64	20,65	20,66	20,67	20,67	20,68
+160	20,69	20,70	20,70	20,71	20,72	20,73	20,74	20,75	20,76	20,77
+180	20,77	20,78	20,79	20,80	20,81	20,82	20,83	20,84	20,85	20,86
+200	20,87	20,87	20,88	20,89	20,90	20,90	20,91	20,92	20,93	20,94
+220	20,95	20,95	20,96	20,97	20,98	20,99	21,00	21,00	21,01	21,02

Таблица 135

Содержание палладия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве $Pt+30\%Pd$

Т. э. д. с., мкв	Содержание палладия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27
-150	28,98	28,96	28,94	28,92	28,90	28,88	28,86	28,84	28,82	28,80
-120	29,20	29,18	29,16	29,14	29,12	29,10	29,08	29,05	29,02	29,00
-90	29,40	29,38	29,36	29,34	29,32	29,30	29,28	29,26	29,24	29,22
-60	29,60	29,58	29,56	29,54	29,52	29,50	29,48	29,46	29,44	29,42
-30	29,80	29,78	29,76	29,74	29,72	29,70	29,68	29,66	29,64	29,62
-0	30,00	29,98	29,96	29,94	29,92	29,90	29,88	29,86	29,84	29,82
+0	30,00	30,02	30,04	30,06	30,08	30,10	30,12	30,14	30,16	30,18
+30	30,20	30,22	30,24	30,26	30,28	30,30	30,32	30,34	30,36	30,38
+60	30,40	30,42	30,44	30,46	30,48	30,50	30,52	30,54	30,56	30,58
+90	30,60	30,62	30,64	30,66	30,68	30,70	30,72	30,74	30,76	30,78
+120	30,80	30,82	30,84	30,86	30,88	30,90	30,92	30,95	30,98	31,00
+150	31,02	31,04	31,06	31,08	31,10	31,12	31,14	31,16	31,18	31,20

Таблица 136

Содержание платины в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве $Pt+88\%Ag^*$

Т. э. д. с., мкв	Содержание платины, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
+250	11,52	11,52	11,51	11,50	11,49	11,48	11,47	11,46	11,45	11,44
+200	11,62	11,61	11,60	11,59	11,58	11,57	11,56	11,55	11,54	11,53
+150	11,71	11,70	11,69	11,68	11,67	11,66	11,65	11,64	11,64	11,63
+100	11,81	11,80	11,79	11,78	11,77	11,76	11,75	11,74	11,73	11,72
+50	11,90	11,89	11,88	11,87	11,86	11,85	11,84	11,84	11,83	11,82
+0	12,00	11,99	11,98	11,97	11,96	11,95	11,94	11,93	11,92	11,91
-0	12,00	12,01	12,02	12,03	12,04	12,05	12,06	12,07	12,08	12,09
-50	12,10	12,11	12,12	12,13	12,14	12,15	12,16	12,16	12,17	12,18
-100	12,19	12,20	12,21	12,22	12,23	12,24	12,25	12,26	12,27	12,28
-150	12,29	12,30	12,31	12,32	12,33	12,34	12,35	12,36	12,36	12,37
-200	12,38	12,39	12,40	12,41	12,42	12,43	12,44	12,45	12,46	12,47
-250	12,48	12,48	12,49	12,50	12,51	12,52	12,53	12,54	12,55	12,56

*При температуре 900°C.

Таблица 137

Содержание никеля в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pt+4,5% Ni*

Т. э. д. с., мкв	Содержание никеля, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
—900	3,92	3,91	3,91	3,90	3,89	3,89	3,88	3,87	3,87	3,86
—800	3,98	3,98	3,97	3,96	3,96	3,95	3,95	3,94	3,93	3,93
—700	4,05	4,04	4,04	4,03	4,02	4,02	4,01	4,00	4,00	3,99
—600	4,11	4,11	4,10	4,09	4,09	4,08	4,07	4,07	4,06	4,06
—500	4,18	4,17	4,16	4,16	4,15	4,15	4,14	4,13	4,13	4,12
—400	4,24	4,24	4,23	4,22	4,22	4,21	4,20	4,20	4,19	4,18
—300	4,31	4,30	4,29	4,29	4,28	4,27	4,27	4,26	4,26	4,25
—200	4,37	4,37	4,36	4,35	4,35	4,34	4,33	4,33	4,32	4,31
—100	4,44	4,43	4,42	4,42	4,41	4,40	4,40	4,39	4,38	4,38
—0	4,50	4,49	4,49	4,48	4,47	4,47	4,46	4,46	4,45	4,44
+0	4,50	4,51	4,51	4,52	4,53	4,53	4,54	4,54	4,55	4,56
+100	4,56	4,57	4,58	4,58	4,59	4,60	4,60	4,61	4,62	4,62
+200	4,63	4,64	4,64	4,65	4,65	4,66	4,67	4,67	4,68	4,68
+300	4,69	4,70	4,71	4,71	4,72	4,73	4,73	4,74	4,74	4,75
+400	4,76	4,76	4,77	4,78	4,78	4,79	4,80	4,80	4,81	4,82
+500	4,82	4,83	4,84	4,84	4,85	4,85	4,86	4,87	4,87	4,88
+600	4,89	4,89	4,90	4,91	4,91	4,92	4,93	4,93	4,94	4,94
+700	4,95	4,96	4,96	4,97	4,98	4,98	4,99	5,00	5,00	5,01
+800	5,02	5,02	5,03	5,04	5,04	5,05	5,05	5,06	5,07	5,07
+900	5,08	5,09	5,09	5,10	5,11	5,11	5,12	5,13	5,13	5,14

* При 1200°C.

Таблица 138

Содержание палладия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве Pd+80% Ag*

Т. э. д. с., мкв	Содержание палладия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
—900	20,47	20,47	20,48	20,49	20,50	20,51	20,52	20,52	20,53	20,54
—850	20,38	20,39	20,40	20,41	20,42	20,42	20,43	20,44	20,45	20,46
—800	20,29	20,30	20,31	20,32	20,33	20,34	20,35	20,36	20,37	20,38
—750	20,20	20,21	20,22	20,23	20,24	20,25	20,26	20,27	20,27	20,28
—700	20,12	20,13	20,13	20,14	20,15	20,16	20,17	20,17	20,18	20,19
—650	20,03	20,04	20,05	20,05	20,06	20,07	20,08	20,09	20,10	20,11
—600	19,94	19,95	19,96	19,97	19,98	19,98	19,99	20,00	20,01	20,02
—550	19,85	19,86	19,87	19,88	19,89	19,90	19,91	19,92	19,93	19,93
—500	19,76	19,77	19,78	19,79	19,80	19,81	19,82	19,83	19,84	19,85
—450	19,67	19,68	19,69	19,70	19,71	19,72	19,73	19,74	19,75	19,75
—400	19,58	19,59	19,60	19,61	19,62	19,63	19,64	19,65	19,66	19,66
—350	19,49	19,50	19,51	19,52	19,53	19,54	19,55	19,56	19,56	19,57
—300	19,40	19,41	19,42	19,43	19,44	19,45	19,46	19,46	19,47	19,48

* При 700°C.

Таблица 139

Содержание иридия в зависимости от т. э. д. с. между образцом сравнения и анализируемой пробой в сплаве $Pd+10\% Ir^*$

Т. э. д. с. мкв	Содержание иридия, %, при т. э. д. с., мкв									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
—550	8,96	8,95	8,94	8,93	8,92	8,91	8,91	8,90	8,89	8,88
—500	9,06	9,05	9,04	9,03	9,02	9,01	9,00	8,99	8,98	8,97
—450	9,15	9,15	9,13	9,12	9,11	9,11	9,10	9,09	9,08	9,07
—400	9,24	9,23	9,22	9,21	9,21	9,20	9,19	9,18	9,17	9,16
—350	9,34	9,33	9,32	9,31	9,30	9,29	9,28	9,27	9,26	9,25
—300	9,43	9,42	9,41	9,41	9,40	9,39	9,38	9,37	9,36	9,35
—250	9,52	9,51	9,51	9,50	9,49	9,48	9,47	9,46	9,45	9,44
—200	9,62	9,61	9,60	9,59	9,58	9,57	9,56	9,55	9,54	9,53
—150	9,71	9,71	9,70	9,69	9,68	9,67	9,66	9,65	9,64	9,63
—100	9,81	9,80	9,79	9,78	9,77	9,76	9,75	9,74	9,73	9,72
—50	9,91	9,90	9,89	9,88	9,87	9,86	9,85	9,84	9,83	9,82
—0	10,00	9,99	9,98	9,97	9,96	9,95	9,94	9,93	9,92	9,91
+0	10,00	10,01	10,02	10,03	10,04	10,05	10,06	10,07	10,08	10,09
+50	10,09	10,10	10,11	10,12	10,13	10,14	10,15	10,16	10,17	10,18
+100	10,19	10,20	10,21	10,22	10,23	10,24	10,25	10,26	10,27	10,28
+150	10,29	10,29	10,30	10,31	10,32	10,33	10,34	10,35	10,36	10,37
+200	10,38	10,39	10,40	10,41	10,42	10,43	10,44	10,45	10,46	10,47
+250	10,48	10,49	10,49	10,50	10,51	10,52	10,53	10,54	10,55	10,56
+300	10,57	10,58	10,59	10,59	10,60	10,61	10,62	10,63	10,64	10,65
+350	10,66	10,67	10,68	10,69	10,70	10,71	10,72	10,73	10,74	10,75
+400	10,76	10,77	10,78	10,79	10,79	10,80	10,81	10,82	10,83	10,84
+450	10,85	10,86	10,87	10,88	10,89	10,89	10,90	10,91	10,92	10,93
+500	10,94	10,95	10,96	10,97	10,98	10,99	11,00	11,01	11,02	11,03
+550	11,04	11,05	11,06	11,07	11,08	11,09	11,09	11,10	11,11	11,12

* При 650 °С.

В табл. 120—139 приведены значения величины т. э. д. с. для наиболее распространенных технических сплавов, применяемых в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немиллов В. А., Воронов Н. М. Изв. Института по изучению платины и других благородных металлов, 1935, № 12, с. 27.

2. Рудницкий А. А. Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. Изд-во АН СССР, 1956.

3. Немиллов В. А. и др. Изв. сектора платины, 1947, т. 20, с. 176.

4. Немиллов В. А. Изв. сектора платины, 1943, т. 19, с. 21.

5. Преображенский В. П. Тепло-технические измерения и приборы. Госэнергоиздат, 1953.

6. Методы измерения температуры. Сборник статей под ред. В. А. Соколова. ИЛ, 1954, ч. II, раздел IV, с. 120.

7. Кульбуш Г. П. Электрические пирометры. Госэнергоиздат, 1932.

8. Приборы для измерения температуры и их поверка. Комитет стандартов, мер измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР, 1957, с. 82.

9. Немиллов В. А. Изв. Института по изучению платины и других благородных металлов, 1929, № 7, с. 13.

10. Зимнев П. И. и Василевский П. Ф. Заводская лаборатория, 1936, № 8, с. 1009.

11. Скориков С. В. и др. Заводская лаборатория, 1945, № 1, с. 95.

12. Корж П. Д. и Ершова А. П. Заводская лаборатория, 1952, № 4, с. 441.

13. Корж П. Д. Заводская лаборатория, 1956, № 9, с. 1076.

14. Корж П. Д. Заводская лаборатория, 1949, № 2, с. 160.

15. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1959.

16. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. Metallurgizdat, 1951.

17. Адаховский А. П., Карболин В. М. Анализ благородных металлов. Изд-во АН СССР, 1959, с. 145.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Колонка, строка	Напечатано	Должно быть	
59	Лев., 3 сн.	$\left(\frac{m - A}{B} \right)$	$\left(\frac{W_m - A}{B} \right)$	
107	Лев., 2 сн.			
116	Табл. 26. Типовые размеры пробирных тиглей Кыштымского завода следует читать:			
		B	H	D
		170	190	60
		155	165	55
		135	155	50
		85	100	40
120	Прав., 17 сн.	купелей	капель	
170	Лев., 16 сн.	принимают	применяют	
188	Прав., 28 сн.	уксусного	уксуснокислого	
203	Табл. 72, графа 3, 3 св.		3	

ПРОБООТБИРАНИЕ И АНАЛИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Справочное руководство для
лабораторий

Под общей редакцией И.Ф.Барышникова

Издательство «Металлургия»
МОСКВА 1968