

现代有色金属分析丛书

现代贵金属分析

董守安 主编



化学工业出版社

现代有色金属分析丛书

现代贵金属分析

董守安 主编



化学工业出版社

·北京·

本书根据现代贵金属分析研究的对象和要求,全面、系统地阐明了贵金属的物理、化学性质及用于贵金属元素分析的各种络合物,对矿物和环境试样中痕量或超痕量贵金属元素的分析、贵金属冶金过程物料分析、贵金属的合金、首饰和纯度分析以及贵金属工业催化剂和二次资源废料的分析等进行了详细的论述;书中还介绍了各种物料的取样、试样分解和贵金属标准溶液的制备技术,同时对生物和环境化学分析中的贵金属纳米分析技术进行了论述和展望。本书内容丰富、取材以近十余年国内外的贵金属分析化学文献、标准为主,不仅涉及贵金属分析化学较深层面的基础研究,而且根据编著者长期的实践经验和积累,推荐了适用于各种具体对象的化学或仪器分析方法及其操作步骤。对从事贵金属地质、选冶、回收以及贵金属材料制造的单位 and 从事贵金属分析化学的科技人员将会有所帮助,解除面临的样品类型和选用分析方法所带来的困惑;对高等院校师生也将是一本感兴趣和有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代贵金属分析/董守安主编. —北京:化学工业出版社, 2006.10

(现代有色金属分析丛书)

ISBN 978-7-5025-9540-1

I. 现… II. 董… III. 贵金属-金属分析

IV. TG146.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第122788号

现代有色金属分析丛书

现代贵金属分析

董守安 主编

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 边 涛

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 547千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

ISBN 978-7-5025-9540-1

定 价: 49.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《现代有色金属分析丛书》编委会

主 任 符 斌
委 员 (以姓氏笔画为序)
刘文华 李华昌 张树朝 董守安 裘立奋

《现代贵金属分析》编写人员

本分册主编 董守安
编写人员 (以姓氏笔画为序)
方 卫 朱利亚 李楷中 董守安

《现代有色金属分析丛书》前言

我国是有色金属大国，进入 21 世纪，我国的有色金属工业取得了突飞猛进的发展，2002 年，我国的有色金属产量跃居世界第一位，此后一直保持不变。现代科学技术的进步，国民经济的增长，有色金属产业的发展，各方面对有色金属分析都提出了更高的要求。为了适应这一要求以及广大从业人员的需要，我们受化学工业出版社委托编写了这套《现代有色金属分析丛书》。本丛书的编写以先进性与实用性相结合为指导思想，力求反映我国有色金属领域分析测试技术的特色与技术水平，以及这方面的重大变革。本丛书按分析对象设定为 5 个分册：

- 1 《现代重金属冶金分析》
- 2 《现代轻金属冶金分析》
- 3 《现代贵金属分析》
- 4 《现代难熔金属和稀散金属分析》
- 5 《现代稀土金属工业分析》

丛书中每个分册都各具特色，内容丰富，既有简明的理论阐述，又有实用方法介绍；既有现代仪器分析方法，又有经典化学分析方法。各分册内容以有色金属行业通用的、目前在工业过程中普遍采用的、技术成熟的分析方法为主，同时注意体现新颖性，对于国内外具有推广价值和发展前景的先进技术力求给予充分反映。所介绍的技术、方法不仅结合国家、行业的有关最新标准、规范，而且突出新技术、新方法、新仪器。我们希望，该套丛书的出版能对我国有色金属分析事业的进步与发展有所贡献。

这套丛书内容全面、新颖、实用性强，是分析测试人员实用的技术用书，可供冶金、地质、环保部门和有关科研单位的分析测试工作者使用，也可供有关院校师生参考。

本丛书在编写过程中，得到了北京矿冶研究总院、郑州轻金属研究院、昆明贵金属研究所、株洲硬质合金集团公司、北京有色金属研究总院等单位的领导和分析工作者的积极支持，在此谨致谢忱！

《现代有色金属分析丛书》编委会
2006 年 8 月

前 言

贵金属包括金、银和铂族金属，它们具有美丽、诱人的色泽，优良的物理、化学性质，独特的催化活性等，这是其他金属或非金属很少具备的。在 21 世纪人类社会文明高速发展与严峻挑战并存的条件下，贵金属除继续起到“财富象征”和“现代工业维他命”的作用之外，已有的性质和新发掘的异常特性的完美结合将使其成为人类社会得以持续发展的关键材料。贵金属特别是铂族金属，物理化学性质十分相似，应用非常广泛。由于资源的匮乏和供求的矛盾，使得贵金属从资源的探寻、开采、选冶、提取、提纯，直到工业应用以及二次资源的综合回收和再生这一整个科学技术环节都受到人们的特别关注。在这一过程中贵金属分析化学起着难以估量的作用。十年前，在中国有色金属工业总公司的支持下，昆明贵金属研究所的赵敏政研究员、赵多仲研究员和董守安研究员编写了《贵金属分析》一书，系统地总结了贵金属分析在理论和实际工作中的成就和经验。随着近年来分析化学学科的飞速发展，新的分析仪器不断推出，贵金属分析化学这一分支也呈现长足的进步，涌现出不少新技术和大量新的分析方法。为了适应贵金属领域的研究和产业发展，总结近十余年来国内外贵金属分析化学的发展成就，我们在原书基础上编著了《现代贵金属分析》一书。

《现代贵金属分析》共分 8 章，包含了贵金属的物理化学性质、用途、资源和从含有痕量或超痕量贵金属元素的矿石、矿物原料到贵金属冶金、工业材料等各种对象的分析富集研究和含量测定的内容；对各类物料的取样、溶解以及标准溶液的制备技术进行了介绍；同时对生物和环境化学分析中的贵金属纳米分析技术也做了概述和展望。在涉及的分析手段上，除化学分析方法之外，目前使用的各种现代化仪器分析技术也占有相当大篇幅；更值得提及的是，在某些章节中不仅概述了有关分析方法或技术的国内外发展，而且从先进性和实用性的角度出发，推荐了适用于各种具体对象的分析方法和操作步骤。本书内容主要取材于 20 世纪 90 年代末期至今有关贵金属分析化学领域的国内外文献和标准化成果，覆盖面十分广泛，并结合作者在该领域工作中的积累精心编著而成。本书的出版对从事贵金属地质、选冶、回收以及贵金属材料制造的单位 and 从事贵金属分析化学的科技人员将会有所帮助；对高等院校师生也将是一本有价值的参考书；相信读者会从中受到启发。希望本书的出版对我国的贵金属分析化学的发展起到积极的推动作用。

本书作者长期从事贵金属的分析化学基础研究和实际应用，积累了丰富的实践经验和大量的资料。第 1 章和第 8 章由董守安（研究员）撰写；第 4 章由方卫（高级工程师）撰写；第 6 章由朱利亚（高级工程师）和方卫撰写；第 7 章由朱利亚和李楷中（工程师）撰写；第 3 章由朱利亚、李楷中和方卫撰写；第 5 章由朱利亚、董守安和方卫撰写；第 2 章为四位作者共同撰写。董守安研究员对全书进行了统稿和审定。但由于水平有限，书中难免有疏漏及不当之处，敬请各位同仁和读者指正。

本书在编写过程中，得到化学工业出版社、昆明贵金属研究所和贵研铂业股份有限公司的大力支持，在此一并表示感谢！

编 者

2006 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.1.9 螯合物吸附色谱法	65
1.1 贵金属分析研究的对象和要求	3	2.1.10 萃取色谱法	67
1.1.1 贵金属资源	3	2.1.11 离子交换纤维富集分离法	69
1.1.2 贵金属工业材料	9	2.1.12 溶剂萃取	71
1.1.3 对贵金属元素含量分析的不同 要求	10	2.1.13 钡、钨的蒸馏分离	79
1.2 贵金属的物理性质	11	2.2 痕量(或超痕量)贵金属元素的分析 方法	82
1.2.1 金	11	2.2.1 分光光度分析法及其应用	82
1.2.2 银	13	2.2.2 原子吸收光谱法及其分析应用	104
1.2.3 铂族金属	13	2.2.3 化学发射光谱法及其分析应用	116
1.3 贵金属的化学性质	14	2.2.4 电感耦合等离子体发射光谱法及其 分析应用	120
1.3.1 金	14	2.2.5 电感耦合等离子体质谱法及其分析 应用	125
1.3.2 银	16	2.2.6 高效液相色谱法	133
1.3.3 铂族金属	16	2.2.7 中子活化法	135
1.4 贵金属分析中常用的化合物和络合物 ..	20	参考文献	137
1.4.1 贵金属的卤化物和卤络合物	20	第 3 章 贵金属冶金分析	141
1.4.2 贵金属的氧化物	30	3.1 冶金物料及中间产物中贵金属元素的 富集与分离	141
1.4.3 贵金属的含硫化合物和络合物	32	3.1.1 铜、铅阳极泥中金银的铅试金富 集法	141
1.4.4 贵金属的硝酸和亚硝酸盐化合物或 络合物	34	3.1.2 铜、镍阳极泥中铂钯的铅试金 富集	142
1.4.5 贵金属的氨络合物	36	3.1.3 冶金物料中铂和钯的萃取分离	143
1.4.6 贵金属的氰络合物	37	3.1.4 冶金物料中钯的沉淀分离	144
1.4.7 贵金属主要的有机络合物或 络合物	38	3.1.5 冶金中间产品中铈的萃取分离	144
参考文献	40	3.1.6 冶金中间产品中铈的萃取分离	145
第 2 章 贵金属矿物和环境试样分析	41	3.2 贵金属元素的化学和仪器分析方法	145
2.1 痕量、超痕量贵金属元素的富集与 分离	41	3.2.1 重量法和滴定法在冶金物料分析 中的应用	146
2.1.1 经典铅试金法及其改进	41	3.2.2 金的滴定法测定	147
2.1.2 铅试金富集金、银、铂和钯应用 实例	44	3.2.3 银的滴定法测定	151
2.1.3 镍硫试金法	47	3.2.4 铂和钯的 EDTA 络合滴定法测定 ..	153
2.1.4 镍硫试金法富集与分离金和铂族 金属元素应用实例	50	3.2.5 钯的丁二肟析出-EDTA 络合滴定 法测定	154
2.1.5 沉淀和共沉淀法分离富集	52	3.2.6 各种光度法在冶金物料分析中的 应用	155
2.1.6 活性炭吸附法	56		
2.1.7 泡沫塑料吸附色谱法	58		
2.1.8 离子交换分离法	61		

3.2.7	光度法测定阳极泥、含硫渣和氰化液中金	157	纯钡和钡化合物中杂质元素的测定	197	
3.2.8	光度法和催化荧光法测定阳极泥中银	158	4.3.5	铈的电感耦合等离子体发射光谱法及其纯铈中杂质元素的测定	199
3.2.9	导数分光光度法测定铂钯废渣中铂	159	4.3.6	铈的电感耦合等离子体发射光谱法及氯铈酸中杂质元素的测定	200
3.2.10	固相萃取和树脂分离光度法测定氰化渣中钡	160	4.3.7	铈的电感耦合等离子体发射光谱法及纯铈和铈化合物中杂质元素的测定	201
3.2.11	光度和导数光度法测定阳极泥和渣料中铈	161	4.3.8	钪的电感耦合等离子体发射光谱法及氧化钪中杂质元素的测定	202
3.2.12	光度法测定阳极泥和渣料中铈	163	4.4	原子吸收光谱法	202
3.2.13	冶金物料中铈的催化光度法测定	166	4.4.1	纯金中杂质元素的火焰和石墨炉原子吸收光谱测定	202
3.2.14	光度法测定阳极泥中钪	167	4.4.2	纯银和硝酸银中杂质元素的火焰及石墨炉原子吸收测定	206
3.2.15	活性炭富集-萃取光度法测定浸出液中钡和铂	167	4.4.3	纯铂中杂质元素的火焰及石墨炉原子吸收测定	210
3.3	原子吸收、发射光谱和质谱法在冶金物料分析中的应用	168	4.4.4	纯钡中杂质元素的火焰及石墨炉原子吸收测定	211
3.3.1	电感耦合等离子体原子发射光谱法测定阳极泥中金和银	170	4.4.5	纯铈中杂质元素的石墨炉原子吸收测定	212
3.3.2	原子吸收法测定冶金物料中银和铜	170	4.5	电感耦合等离子体质谱法	213
3.3.3	铅试金富集 ICP-AES 法测定铜阳极泥中铂和钡	171	4.5.1	纯金和纯银中杂质元素的电感耦合等离子体质谱法测定	214
参考文献		171	4.5.2	纯铂族金属中杂质元素的电感耦合等离子体质谱法测定	217
第4章 贵金属的纯度分析		173	4.6	贵金属的辉光放电质谱法	217
4.1	贵金属纯度分析所用仪器方法及其比较	173	参考文献		217
4.2	纯贵金属中杂质元素的原子发射光谱法	177	第5章 贵金属合金和首饰分析		219
4.2.1	发射光谱分析中的贵金属标准样品	177	5.1	合金材料中贵金属成分的测定	220
4.2.2	金和银的原子发射光谱法及其纯金、纯银中杂质元素的测定	178	5.1.1	重量法及钡、铈的重量法测定	220
4.2.3	铂族金属的原子发射光谱法及其纯铂族金属中杂质元素的测定	181	5.1.2	容量滴定法及金的氧化还原、钡的络合滴定测定	223
4.3	电感耦合等离子体发射光谱法	189	5.1.3	分光光度法及钡、钡、铈和钪的分光光度测定	228
4.3.1	金的电感耦合等离子体发射光谱及其纯金中杂质元素的测定	189	5.1.4	电化学法及金、银、铂、铈、铈和钪的测定	235
4.3.2	银的电感耦合等离子体发射光谱法及纯银、硝酸银中杂质元素的测定	192	5.1.5	电感耦合等离子体发射光谱法测定贵金属成分	248
4.3.3	铂的电感耦合等离子体发射光谱法及其纯铂中杂质元素的测定	195	5.2	贵金属合金中贱金属成分的测定	249
4.3.4	钡的电感耦合等离子体发射光谱法及		5.2.1	容量滴定法及铜、镍、钴、镉、铟、铬、锡的测定	249
			5.2.2	分光光度法及钡、钡、钡、钡、	

钨、钨、钨的测定	259	6.5.4	分光光度法测定废液中钨	307
5.2.3 电感耦合等离子体发射光谱和 原子吸收法测定贱金属成分	264	6.5.5	催化分光光度法测定废液中铈	307
5.3 贵金属合金中杂质元素的测定	268	6.5.6	微波流动注射催化分光光度法测定 废渣中铈	308
5.3.1 发射光谱法	268	6.5.7	催化分光光度法测定废料中钨	308
5.3.2 电感耦合等离子体发射光谱法 及合金中杂质元素的测定	269	6.5.8	流动注射催化分光光度法测定钨 化渣中钨	309
5.3.3 原子吸收法测定杂质元素	274	6.5.9	分光光度法测定废液中铂和钨	310
5.4 贵金属首饰分析	275	参考文献	310	
5.4.1 金首饰的成色	276	第7章 取样、试样分解和贵金属标准 溶液		
5.4.2 金首饰的鉴定	277	7.1	贵金属的矿石矿物的取样和制样	312
5.4.3 金首饰的分析及含金量的精密 测定	278	7.2	贵金属及其合金的取样	314
5.4.4 铂金首饰的成分	280	7.2.1	贵金属及其合金的偏析	314
5.4.5 铂金首饰分析	281	7.2.2	贵金属及其合金的几种取样方法	315
参考文献	282	7.3	难溶贵金属及其合金、矿石矿物和化 合物的分解法	317
第6章 贵金属工业催化剂和二次资源 废料的分析	284	7.3.1	焙烧预处理方法	317
6.1 催化剂的取样与试样制备	284	7.3.2	酸分解法	318
6.1.1 催化剂的分类	284	7.3.3	碱熔融法	319
6.1.2 载体催化剂的取样与试样制备	284	7.3.4	碎化-碱熔融法	320
6.2 二次资源废料的取样	285	7.3.5	加压消解法	321
6.2.1 贵金属二次资源废料的分类	286	7.3.6	封管氯化法	322
6.2.2 二次资源废料的取样方法	286	7.3.7	高温氯化法	323
6.3 催化剂和废料试样的溶解	288	7.3.8	交流电化学法	323
6.3.1 催化剂试样的溶解	288	7.3.9	微波消解法	323
6.3.2 二次资源废料的溶解	289	7.4	贵金属标准溶液的技术要求	326
6.4 催化剂中铂族元素的测定	290	7.4.1	标准溶液配制的一般要求	326
6.4.1 分光光度法测定催化剂中铂	293	7.4.2	配制贵金属标准溶液注意事项	326
6.4.2 萃取、催化和双波长分光光度法 测定钨	294	7.5	贵金属标准溶液的制备方法	327
6.4.3 萃取和催化分光光度法测定钨	296	7.5.1	金标准溶液的配制	327
6.4.4 分光光度法测定钨	298	7.5.2	银标准溶液的配制	327
6.4.5 催化分光光度法测定钨	299	7.5.3	铂标准溶液的配制	327
6.4.6 分光光度法测定钨	300	7.5.4	钨标准溶液的配制	328
6.4.7 双波长分光光度法测定铂和钨	300	7.5.5	铈标准溶液的配制	328
6.4.8 石墨炉原子吸收法测定钨和铂	301	7.5.6	钨标准溶液的配制	328
6.4.9 电感耦合等离子体发射光谱法测 定钨和铂	302	7.5.7	钨标准溶液的配制	329
6.5 二次资源废料中贵金属元素的测定	303	7.5.8	钨标准溶液的配制	329
6.5.1 分光光度法测定废液中金	304	参考文献	329	
6.5.2 分光光度和催化分光光度法测定 废液中银	305	第8章 生物和环境化学分析中的贵 金属纳米分析技术		
6.5.3 分光光度法测定废渣中铂	306	8.1	金、银纳米粒子在生物化学分析中的 应用	331

8.1.1	免疫分析	331	8.1.4	质量敏感换能器	337
8.1.2	利用光学性质的检测和 DNA 生物 化学传感器	332	8.1.5	生物芯片	338
8.1.3	电化学检测	336	8.2	纳米粒子在环境分析的应用	340
			参考文献		341

第 1 章

绪 论

贵金属是金 (Au)、银 (Ag) 和铂族元素钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt) 的通称, 其中金和银又称作货币金属。在人类社会文明发展的历史长河中, 金、银的使用历史悠久, 尤其是金在人类生活中扮演了至少 7000 年的特殊角色, 即使在“金本位制”退出金融货币流通的今天, 它的作用依然不可低估, 拥有黄金依然是拥有财富的象征。铂族金属发现较晚, 公元 1550 年欧洲殖民主义者进入中美洲寻找金银的过程中发现了铂。由于铂有像银一样的银灰色, 故被称作“Platina”(西班牙语, 意为“小银”), 直到 1751 年才被确认为一种新金属。在随后的数十年间 (1804~1845 年) 相继发现了钯、铑、铱、锇和钌。但是直到 20 世纪初铂族金属才真正进入工业化规模生产和应用。

贵金属具有美丽、诱人的色泽, 优良的物理、化学性质, 独特的催化活性等, 这是其他金属或非金属很少具备的。因此在 21 世纪人类社会文明高速发展与严峻挑战并存的条件下, 贵金属除继续起到“财富象征”和“现代工业维他命”的作用之外, 已有的性质和新发掘的异常特性的完美结合将使其成为人类社会得以持续发展的关键材料。然而, 贵金属元素在地壳中的含量甚微, 金含量仅有 $5 \times 10^{-7} \%$; 银含量稍高, 为 $1 \times 10^{-5} \%$ 。对于铂族元素含量, 即使是有价值的工业富集, 其品位与金相当或者更低。对于它们从矿石中的提取冶金, 比较起来金和银的选矿冶金较为容易, 而铂族金属元素由于含量低而且分散, 加上彼此之间的化学性质极其相似而十分困难。通常, 铂族金属生产的特点是先获得含铂族和金的高品位精矿, 然后集中处理; 另一个特点就是铂族金属往往与其他有色金属伴生, 如铜、镍等, 只有通过对这些金属的冶炼而使铂族金属和金银获得有效的富集。尽管如此, 铂族金属的世界年开采量仍不及黄金的 4%。由于贵金属资源稀少, 铂族金属的提取冶金又相当困难, 特殊性质及其特殊的应用导致贵金属的价值不断攀升。

贵金属在人们生活和现代工业中所占的地位是异乎寻常的。金和银, 由于颜色的魅力和化学稳定性, 用作首饰和餐具有着悠久的历史。自 20 世纪 70 年代以来, 首饰工业所用黄金和白银的量一直占总需求量的 70%~80%。从 1980 年起的第一个十年间, 世界金首饰生产从 1980 年的 280 多吨一跃达到 2400 多吨, 创造了空前的纪录, 随后仍在不断增加。早在 1992 年中国就成为纯金首饰的最大消费国, 总购买量接近 335t。目前中国的黄金消费量占世界第三位。银首饰和装饰品相对金价格较为低廉, 容易为消费者接受, 以 1995 年为例, 世界银首饰生产就用去近 7097t 白银。除了纯金、纯银首饰外, 不同颜色的 K 金首饰也十分流行。K 金首饰主要是 Au-Ag-Cu、Au-Ag-Cu-Zn 和 Au-Ti 等合金系的合金。最近几年, 铂金系列饰品开始猛增, 主要有纯铂及其铂合金首饰、钯合金首饰及其镀铑饰品等。贵金属除用作首饰外, 在现代工业材料中有着重要的用途。

金有抗氧化、耐腐蚀, 良好的导电、导热和延展性等诸多特点, 在航空航天、新材料、电子和信息产业中的应用日益增多。例如:

① 在航天、航空方面，金用于热控仪表、滑动和滚动组件、电接触组件以及精密电阻组件，飞机和空间运载工具用的红外和热反射器，以及喷气和火箭发动机的涂金防热罩；

② 在新型功能材料方面，金与金合金用于各种电接触材料、精密电阻材料、电阻应变材料、测温材料、形状记忆合金材料、化学纤维喷丝头和玻璃纤维工业的漏板材料以及传感器所用材料等；

③ 在电子工业方面，金浆料和金基焊料广泛用于制造金薄膜电路、集成电路、陶瓷电容器和电子组件的装配等。键合金丝则用于集成电路或大规模集成电路与晶体管等半导体组件及其外电路之间的连线。

此外，金所具有的良好生物相容性（即与生物组织之间完全不发生相互作用）而广泛用作牙科合金材料以及用于治疗类风湿关节炎的含金药物。最近，纳米技术的发展使得金纳米粒子或金与银复合纳米粒子广泛用于 DNA 分子的识别和标记、生物传感器和 DNA 芯片中。

金的化学惰性源于它与氧不发生化学作用。因此，长期以来人们认为块体金是没有催化活性的。然而，纳米技术正在把金元素变成一类具有独特性质、非常有效的催化剂。因为随着颗粒直径变小，比表面积将会显著增加，使得表面原子的电子态和键合状态与颗粒内部明显不同，从而导致表面能增加和表面活性位置增多，这就使得金具备了用作催化剂的基本条件。最新的研究证明，金催化剂在催化 CO 氧化成 CO₂ 和氮氧化物还原为氮气的大气污染治理、化学反应工程和燃料电池等方面，具有重大的工业应用前景。

银是所有金属中具有最好导电性、导热性和反射性以及较好化学稳定性和延展性的金属。银合金电接触材料广泛用于供电、汽车、冰箱、电视机和雷达等各种电接触器件中；银电子浆料和焊料是微电子工业的基石；银锌电池体积小、质量轻，能量比普通电池高 20 倍，因而是比较理想的轻便电源；在感光和成像材料中以及人工降雨中，银盐是不可缺少的原料；此外，在医药卫生、杀菌、净化水质方面银化合物或药物都有重要应用。

铂族金属因具有独特的物理、化学性质，世界工业化国家都把它列为国防建设中的“战略物资”。所谓战略物资，西方学者曾经赋予了这样的一种含义，即“工业及军事技术上起关键作用的、很难或根本不能被替代的、其供给源是政治上不稳定或敌对国家的一类金属”。由此可见铂族金属所起的重要作用。在 20 世纪中铂族金属作为人类社会可持续发展的关键材料，能够从它们的主要应用领域看得出来。

现代工业和高技术产业的功能材料 长期以来，铂族金属除像金、银的材料一样，以板、带、片、丝、管和坩埚等形式服务于国民经济、国防建设和科学研究之外，由它们形成的精密合金材料在国防工业中也被广泛使用，如高可靠电接触材料、精密电阻材料、电阻应变材料、钎料、镀层材料和复合材料等。近年来的研究还表明，贵金属的功能材料，如磁性材料、储氢材料、形状记忆材料和光敏、气敏等材料在军事、通讯等诸多领域愈来愈显示重要作用；而包括金银在内的贵金属低维材料（超微粉、纳米晶、纳米丝和纳米薄膜），亚稳态合金以及金属间化合物作为新型功能材料也具有广阔的应用前景。

微电子工业材料和信息材料 如用于制造各类电阻与电容的钎浆料、钎浆料以及各类传感器材料等。

环境净化材料 如用于消除汽车、柴油机尾气污染排放的催化剂，尤其是铂钯铑三元催化剂对尾气中的烃类、氮氧化物和一氧化碳转化成水、二氧化碳和氮气具有很好的催化能力和较长的使用寿命。在环境治理和环境监测中，各种铂族金属材料也被广泛使用。

新型能源中使用的材料 如高效燃料电池、太阳能光电子转换和光解水等电极材料。

化学工业和石油化工中使用的各种一元或多元铂族金属催化剂 如硝酸工业中使用的铂网和铂合金网催化剂,全世界每年用量就达数十吨铂族金属。在石油精炼和有机化工中使用铂族金属催化剂的实例不胜枚举。

生物医用材料和药物 与金一样,铂、钯和铂铑、铂铱等合金具有很好的生物相容性,除用作牙科材料外,它们能作为生物体植入材料而用于像心脏起搏器等一类器件中。而某些铂族金属的络合物,如顺铂(二氯二氨络亚铂)、碳铂[carboplatin, (1,1-环丁烷-二羧酸)氨合亚铂]等具有良好的抗癌活性并已用作临床治疗的首选药物。

综上所述,不难看出贵金属及由它们所形成的各种工业品材料在国防、科学研究、国民经济建设和人民生活生活中所占有的地位和作用。旺盛的需求与供给之间的矛盾,刺激着各国地质学家对贵金属元素勘查的空前兴趣,也使得冶金学家在改进和完善贵金属冶金提取工艺流程方面不断地做出努力。同时人们也注意到,需求和可开采资源所面临的枯竭将会变得日渐突出,于是寻找新资源的努力早在20世纪中期已从陆地延伸到海洋和海底,甚至到外星球。因为大洋是金(以及银)的庞大储存库,以海水中的平均含量($2 \times 10^{-9}\%$)计算的结果表明大洋系统里大约有 28.6×10^6 t金。然而到目前为止,这些努力尚不具备任何商业价值。相反,从各种使用后的废旧贵金属资源(通常称为二次资源)中回收这些金属的努力一直是人们十分看重的。除了高含量贵金属的废旧材料的再生利用之外,对于各种含贵金属的废催化剂中贵金属的回收,冶金学家们给予了高度重视。以大量的汽车尾气净化废催化剂而言,铂族金属的含量一般在 $0.0x\% \sim 0.x\%$,它们远远高于一次资源中的贵金属含量,因此高回收率的绿色化学冶金工艺是人们期待的。

从贵金属资源的探寻、开采、选冶和提取提纯到工业应用,再到二次资源的综合回收利用这一整个科学技术环节中,贵金属分析化学所起的作用是不难想像的。在地质矿产资源的勘查中,对如此低的贵金属元素含量,如果没有高灵敏的分析方法或技术,探矿找矿将成为一句空话。在选矿、冶金以及提纯工艺流程中,如果缺乏灵敏和可靠的贵金属分析方法及其彼此间的配合,高回收率提取贵金属的工艺流程也无法实现。至于对贵金属的各种工业应用,灵敏和可靠的贵金属分析方法一直是材料应用的可靠质量保证。因此,在涉及贵金属科学技术的每一个环节中,应该对贵金属分析化学的研究和分析方法的合理应用给予高度重视。我国的贵金属资源比较缺乏,但却是贵金属用量的大国,贵金属分析化学的发展与进步既是现代贵金属高技术产业发展的需要,又是促进其他产业可持续发展的可靠保证。

1.1 贵金属分析研究的对象和要求

在了解贵金属的各种应用之后,进一步了解贵金属分析研究的对象以及对不同的分析物所具有的完全不同的分析要求,这对于从事贵金属分析工作是十分有益的。

1.1.1 贵金属资源

贵金属资源包括两大类,即原始贵金属矿产资源和二次资源。矿产资源以各种各样的矿石矿物存在着,而二次资源则是指矿产资源以外的各种再生资源,其来源和范围十分广泛。

1.1.1.1 贵金属的矿物原料

在自然界,金、银和铂、钯、铱均能呈“单质”形态存在。据有关资料报道,全世界发现的大的自然金块总数达万块之多,其中80%发现于澳洲,10kg以上的有27块。最大的金

块是1872年于澳大利亚新南威尔士恩德金矿采出的，连同黄铁矿矿化岩片一起总质量达260kg，其中含金93.3kg，被称为“霍尔特曼(Holtermann)”金块。20世纪80年代中期，我国在青海大通县也发现质量为7.74kg的金块。单质自然银、铂、钯和铑多呈细粒状，大块者较罕见。除了单质金属之外，银和铂族金属元素也以化合物或合金的形式存在于不同的矿石或矿物中。

金的矿物原料 黄金矿产资源分布极广，全世界80多个国家和地区都有金矿资源，但主要集中在几个国家和地区，其中南非金矿资源最为丰富，其次是前苏联和美国，共占世界总储量的73.6%。其他国家依次为加拿大、澳大利亚、中国、巴西、菲律宾、津巴布韦和加纳。

在地球的地质史上有若干个后生金矿的成矿期，其中成矿期最早和最大的是前寒武纪，较晚的是古生代、中生代和新生代。金矿床在所有地质时代的沉积岩中均被发现。金矿床主要有砂金矿、脉金矿和伴生金矿，其中金以自然金状态存在，因为金是十分稳定的金属元素。此外，在自然界中也发现了金与碲形成的天然化合物碲化金。砂金矿为原生金矿经长时间风化、搬运、沉积而成，其中自然金的粒度差别很大，有如上所述的数十千克的大金块，但大多数是以肉眼难以分辨的小颗粒存在。世界上黄金产量的很大一部分采自砂金矿，尤其是大型机械化采金船的使用，使生产成本大为降低。世界著名的砂金矿床分布在澳大利亚的卡尔古利、中国的黑龙江流域和美国的加利福尼亚等。脉金矿主要是含金石英脉矿和含金石英卵石砾岩。乌兹别克斯坦穆龙陶的沉积变质金矿床有很大的生产规模，年产量达80t。世界上最大的、分布面积达几千平方公里金矿床是南非约翰内斯堡附近的维特瓦特斯兰德(Witwaterstrand)金矿床。矿石以含金的石英卵石砾岩和含金石英脉矿为主，伴生矿物为黄铁矿及其硫化物，有些矿区与金共生的有价矿物还有沥青铀矿及其宝石。我国的石英脉型金矿、破碎带蚀变岩型金矿、斑岩型金矿和层状变质岩金矿主要分布在吉林夹皮沟、湖南湘西、山东焦家、黑龙江和辽宁等。伴生金矿主要是金与铜、镍、铅、锌等有色重金属矿床共生。此类金矿床在世界分布相当广，金主要共生在这些金属的硫化矿物或嵌于黄铁矿、磁铁矿中。在已探明的黄金储量中，这些矿床中金的蕴藏量约占15%~20%，其中的某些矿床因其含金而具有综合开采利用的价值。比较著名的此类大型金矿有芬兰奥托昆普(Outokumpu)的火山岩铜矿、巴布亚新几内亚潘古纳(Panguna)斑岩铜矿、澳大利亚奥林匹克坝沉积型铜铀矿、美国宾厄姆(Bingham)斑岩铜铅矿、中国金川的铜镍矿和秦岭石英脉金铅矿、俄罗斯诺里尔斯克火山岩多金属矿和秘鲁的中央山脉硅卡岩多金属矿等。

目前我国已成为产金大国。1996年我国的黄金产量已达120.5t，居世界第六位，现在我国的黄金产量为220t，上升到世界第三位。

银的矿物原料 世界银矿资源基本上分为两种类型，即伴生银矿和银矿。前者主要为含有银和金的镍、铜、铅、锌矿石矿物，后者则是以含银为主的金属矿物。目前世界银的生产主要以伴生银矿资源为主，据统计，自有色金属矿中提取出的金属银为银总产量的80%。世界银矿资源丰富的国家有秘鲁、墨西哥、前苏联、加拿大、美国和澳大利亚，其储量占世界总储量的70%。银的主要矿物有辉银矿(Ag_2S)、硫铜银矿(AgCuS)、硫锑银矿($3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)、硫砷银矿($\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$)、角银矿(AgCl)、氯溴银矿($\text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$)和碲金银矿等。我国的银矿资源以伴生银为主，主要赋存于以铜、铅、锌、金、铁等为主要元素的矿床中。

铂族金属的矿物原料 早期的铂族金属资源主要为砂矿，如哥伦比亚和俄国乌拉尔的砂

矿床。随着砂矿资源的枯竭,人们发现,由于铂族元素与铁、钴、镍的地球化学性质相似而使得它们在地质作用中趋向于富集在一起。因此铂族元素的原生富集几乎专与镁铁、超镁铁岩有成因关系。自1924年南非地质学家H. Merensky在南非约翰内斯堡发现镁铁堆积杂岩层的大铂矿(被命名为默林斯基铂矿)以来,在20世纪60~80年代相继在美国的斯蒂尔沃特、芬兰的派尼卡特杂岩体中发现同类的铂矿床,类似的还有津巴布韦的大岩墙等。这类矿床为数不多,但储量巨大。正是南非铂矿的开采,导致世界铂族金属产量大幅度增加。1960年以来,南非成为世界上铂族金属最大的供应国,其中铂占70%~85%,铑的供应也来自南非。含铂族金属的铜镍硫化物矿床是另一类铂族矿床类型,如俄罗斯西伯利亚的诺里尔斯克铜镍铂钨矿床,拥有千吨级的铂族储量。在与基性岩、超基性岩有关的铬铁矿、钒钛磁铁矿中也常常伴生有铂族金属元素。我国铂族金属探明的储量不大,规模小,品位低,仅为310多吨,占世界总储量的0.6%。主要分布在甘肃金川、云南金宝山和四川。大约90%的铂族金属与硫化铜镍矿伴生,少数赋存于铬铁矿、铁铜矿中。因此,我国的大部分铂族金属是作为铜、镍生产的副产品进行综合回收生产的。

除了铂族金属元素在铜、铁、镍矿石中得到有效的富集之外,某些铂族元素还呈独立的铂族金属矿物而存在于各种硫化物、砷化物等矿物中,它们在许多情况下可能代替了铜、镍或铁;而有些矿床,例如,加拿大安大略省萨德伯里矿区的弗米列昂矿山,铂族金属呈砷铂矿、方铋铂矿或斜铋铂矿的微粒形态出现。铂族元素对砷化物有明显的亲和力,在自然界中至少有三种砷化物。

总之,铂族元素在地壳中的含量比稀散元素低,通常,铂为 $5 \times 10^{-6}\%$,钯、铑、铱、钨均为 $1 \times 10^{-6}\%$,钼为 $0.1 \times 10^{-6}\%$,而且分布极不平衡。铂族金属和金银常见的矿物、组成及其相关性质列出在表1-1中。

1.1.1.2 贵金属的二次资源

贵金属的二次资源来源和范围十分广泛,主要包括贵金属材料在生产和加工过程中产生的废料、丧失使用性能的各种含有贵金属的器件和材料以及含有回收价值的各种对象、物料。

贵金属具有很高的化学稳定性,各种含贵金属的材料或器件经长期使用会失去原有的功能,但金属本身的价值依然存在;而且二次资源中贵金属的含量远远高于原矿中的含量。例如每吨原矿中金和铂族金属的含量仅仅为几克,甚至更低,而在二次资源中,其含量一般都在0.01%~0.1%,有些废料中甚至含有高达百分之几十的贵金属。因此,从二次资源中回收贵金属已受到人们的高度重视。工业发达国家的贵金属用量大,产生的废料数量也相当多,将其回收和利用不仅能平衡需求量的增加,也可防止资源的流失和废料堆积所造成的环境污染。据有关资料显示,全世界使用过的贵金属有85%以上是被回收和再生利用过的。某些发达国家对贵金属的回收和再生利用成立了专门机构并制订了相应的法令、法规来管理此项工作,很值得我国借鉴,因为我国贵金属矿产资源比较贫乏,尤其是铂族金属资源。尽管我国回收再生贵金属的工作起步较晚,但目前从二次资源中回收再生的这些金属数量已远远超过了从矿石中提取的数量。随着我国经济的高速增长,贵金属的需求量将大幅度增加,回收再生利用的研究与应用必将成为一项十分重要的工作内容。

贵金属废料来源广泛,种类繁多(见表1-2),其中的贵金属含量悬殊。归纳起来如下所述。

① 首饰工业和贵金属材料生产和加工过程中所产生的各种边角废料、废屑、清扫物料和电镀废液等。

表 1-1 常见的贵金属矿物、组成及其相关性质

名称	化学式	主要组分含量/%	主要杂质组分含量/%	耐腐蚀性	密度/(g/cm ³)	磁性	莫氏硬度
自然铂	Pt	Pt 84~98	Pd 0~7.9, Rh 0~1.4, Ir 0~5.0, Os 0~1.7, Sn 0~8.0, Fe 0~3.9, Ni 0~6.0, Au 0~4.5, Cu 0~1.6, Sb 0~4.9, W 0~5.2	溶于王水	21.5	非磁性	4.0~4.5
自然钯	Pd	Pd 86.2~100	Pt 0~1.6, Rh 0~3, Ir 0~0.2, Os 0~0.7, Ru 0~0.2, Pb 0~8.1, Au, Ag, Cu 少量	溶于王水、硝酸	10.84~11.97	非磁性	4.5~5.0
粗铂矿	Pt ₄ Fe~Pt ₂ Fe	Pt 85.5~94.3, Fe 5.2~11.0	Pd 0~1.5, Rh 0~1.4, Ir 0~4.0, Os 0~1.1, Cu 0~1.3, Ni 0~3.7	溶于王水	14~19	磁性或非磁性	4.0~5.0
铁铂矿	PtFe ₂ ~Pt< ₂ Fe	Pt 62.1~83.5, Fe 12~27	Pd 0~3, Rh 0~1.9, Ir 0~3.8, Ru 0~0.3, Ag 0~3, Au 0~3, Cu 0~5, Ni 0~7.3, Bi 0~3, Sn 0~1, W 0~1.8	溶于王水	12~15	强磁或弱磁性	4.0~4.5
铱铂矿	Pt ₂ Ir~Pt ₁₂ Ir	Pt 48.3~77.2, Ir 7~27.8	Pd 0~7.9, Rh 0~6.86, Os 0~11.6, Ru 0~6.8, Cu 0~3.3, Ni 0~4.0, Fe 0~11.6	不溶于王水	17~19.5	磁性	4.1~5.9
铱铱矿	IrOs~Ir ₄ Os	Ir 46.8~77.2, Os 18.0~49.3	Pt 0~23, Pd 1~1.73, Rh 0~4.44, Ru 0~7.6, Au 0~痕, Fe 0~2.4, Cu 0~1.0, Ni 0~痕, W 0~3	不溶于王水	17.1~21.1	非电磁性	6.9~7.1
铱铱矿	Os _{>1} Ir~Os _{6.5} Ir	Ir 12.3~48.9, Os 41.8~86.5	Pt 0~13.6, Rh 0~4.5, Ru 0~8.9, Fe 0~1.5, Cu 0~0.7, W 0~1.9	不溶于王水	20.0~22.5	非电磁性	6.0~6.7
铂铱矿	Ir ₄ Pt	Pt 19.64, Ir 76.85		不溶于王水	22.6~22.9	弱磁性	5.3~5.7
锡铂矿	Pt ₃ Sn ₂	Pt 63, Sn 21	Pd 1.12, Cu 0.4, Fe 1.0, Ni 0.5, Au 0.1	溶于王水		电磁性	3~4
神铂矿	PtAs ₂	Pt 50.3~57, As 39.89~46.8	Pd 0~痕, Rh 0~1.66, Cu 0~0.7, Sb 0~0.6, Fe 0~0.67, Sn 0~4	不溶于王水	10.5~10.7	非磁弱磁	6~6.8
铋铂矿	Pd ₃ Sb	Pd 70.35~73, Sb 25~27.95	In, Rh, Pt, Au, Ag, Fe 痕量, Fe ₂ O ₃ 0.9	易溶于王水	9~9.5	非磁性	4~5
铑铱铱矿	Ir ₆ Os ₂ Rh	Ir 64.5, Os 22.9, Rh 7.7	Pt 2.8, Fe 1.4	不溶于王水	17.17~21.1	非电磁性	6.9~7.7
钌铱铱矿	Os ₂ Ir _{1~2} Ru _{1~2}	Os 41.4~49.5, Ir 19.6~41.0, Ru 10.9~18.6	Pt 2.0~11.7, Cu 0~0.6, Ni 0~1.0, Fe 0~5.8	不溶于王水	17.5~18.36	非电磁性	6~7.1
硫铂矿	PtS	Pt 77.1~85.6, S 12.93~17.5	Pd 0~5.9, Ir 0~0.6, Ru 0~0.6, Ni 0~4.5	不溶于酸	9.5~9.52	非电磁性	5.4~5.6
硫钌矿	RuS ₂	Ru 61~67, S 31.79~38	Os 0~3, Ir 0~1	不溶于王水	6.99	非电磁性	7.5~8.0
硫铱铱矿	(Ru, Os, Ir) ₂ S ₂	Ru 19.5~38.1, Os 18.3~43.6, Ir 5.5~20.0, S 24.4~36.9		不溶于王水	7.71~7.76	非电磁性	6.65~8.0

续表

名称	化学式	主要组分含量/%	主要杂质组分含量/%	耐腐蚀性	密度/(g/cm ³)	磁性	莫氏硬度
硫铂钯矿	(Pt, Pd, Ni)S	Pt 58.2~59.1, Pd 18.1~20.87, Ni 2.8~4.7, S 16.8~19.0	Ir, Rh 等 0~0.42	不溶于酸	10	非磁性	6.1~6.8
硫铂矿	(Pt, Pd)S	Pt 17.4~19.4, Pd 55.6~57.7, S 21.8~23.9		不溶于酸			4.87~5.75
铂铋矿	Pt(Te, Bi) ₂	Pt 33.7~42, Te 30.2~45.8, Bi 16.2~34.4		溶于王水	>10	非磁性	1.6~2.4
铂铋镍矿	(Pt, Ni)(Te, Bi) ₂	Pt 28.9~43.6, Ni 1.0~4.7, Te 40.2~44.5, Bi 14.3~19		溶于王水			
黄铁矿矿	Pd(Te, Bi)	富铂者 Pd 38.8~45.9, Te 36.1~38, Bi 17.2~20.1	Pt 0~1.1	溶于王水		非磁性	2.4~4.0
		富铋者 Pd 29.5~30.7, Te 25.4~28.9, Bi 37.2~40.4	Pt 0~3.3, Sb 0~3.7				
铂铋镍矿	(Pd, Ni)·(Te, Bi) ₂	富钯者 Pd 11.5~14.4, Ni 11.7~5.3, Te 30.2~36.7, Bi 43.0~56.0	Pt 0~3.8	溶于硝酸			4.2
		富铂者 Pd 2.1~10.6, Ni 16.3~17.1, Te 65.2~72.5, Bi 8.9~14.4					
铂铋钨矿	(Pd, Pt)·(Te, Bi) ₂	Pd 14.9~18.7, Pt 6.3~13.8, Te 54.8~60.0, Bi 8.6~19.1	Ni 0.08~3.8	溶于硝酸			
自然金	Au	Au > 80	Ag 4~15, Bi, Pt, Rh, Ir, Cu 少量	溶于王水	15.6~18.3		2~3
自然银	Ag	Ag 74.12~95.02		溶于硝酸	10.1~11.1		2.5~3
碲金矿	AuTe			溶于王水	9.1~9.4		2.5~3
碲金银矿	AuAg ₃ Te	Au ₂₄ .5, Ag 40.85, Te 33.26	Cu 0.36, Fe 0.24, Hg 0.03, Se 痕量		9.09		
碲铂铜金矿	Au ₃ Cu ₂ PbTe	Au 40.7~50.5, Cu 7.46~11.8, Pb 16.7~22.5, Te 18.5~22.6	Ag 0.63~3.05, Fe 0.14~0.24, Se 0~1.35				
碲铂铁铜金矿	Au ₃ (Cu, Fe) ₃ ·(Te, Pb) ₂	Au 60.50, Cu 13.17, Pb 12.13, Te 9.92, Fe 0.85, Ag 2.79, Se 0.09			14.12		
碲金银矿	Ag ₃ Au ₂		Cu ≤ 4		8.34		