

有色金属工业分析丛书

贵金属分析

· 5 ·

《有色金属工业分析丛书》
编辑委员会 编



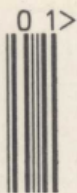
有色金属工业分析丛书

- 《现代分析化学基础》
- 《地质和地球化学物料分析》
- 《重金属冶金分析》
- 《轻金属冶金分析》
- 《贵金属分析》
- 《难熔金属和稀有金属冶金分析》
- 《稀土分析》
- 《高纯金属和半导体材料分析》
- 《矿石和工业产品化学物相分析》

ISBN 7-5024-2005-3



9 787502 420055



ISBN 7-5024-2005-3
TF·459 定价19.00元

有色金属工业分析丛书 5

贵金属分析

《有色金属工业分析丛书》
编辑委员会 编

北 京
冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

《贵金属分析》是《有色金属工业分析丛书》之一。书中概括地阐述了贵金属的分析化学性质、贵金属分析试样的制备、贵金属物料的分选与富集方法，系统地介绍了有关贵金属物料、贵金属合金和贵金属纯度的现代常用的分析方法。

本书可供地质、冶金、材料、化工系统的科研、厂矿单位从事贵金属分析检验工作的人员使用，也可供高等学校、中等专业学校有关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

贵金属分析 / 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会编. — 北京: 冶金工业出版社, 1997.2 (2000.11 重印)

(有色金属工业分析丛书; 5)

ISBN 7-5024-2005-3

I. ① 贵… II. 有… III. 贵金属—金属分析 IV. TG115

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 23660 号

出版人 卿启云 (北京沙滩高视院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 王之光 封面设计 李一心 责任印制 李玉山

北京自善印刷厂印刷 冶金工业出版社发行 各地新华书店经销

1997 年 2 月第 1 版, 2000 年 11 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32:10.625 印张: 277 千字: 328 页: 1801—3800 册

19.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)6404283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

《有色金属工业分析丛书》
编辑委员会

- 主任委员** 王道隆
副主任委员 (按姓氏笔划为序)
丁长兴 王家洪 朱子长 张凤兮
杨邦俊 秦光荣 翁吉生 符斌
- 委员** (按姓氏笔划为序)
丁官忠 于广聪 王守成 王履宏
刘文华 郭安华 苏德 吴永福
陆世鑫 李昌世 张志龙 张宝琦
张惠斌 林庆权 赵多仲 赵敏政
夏汉祥 郭采文 徐金华 常发现
龚美菱 裴立奋 蔡绍勤 薛潮明
- 本册主编** 赵敏政
副主编 赵多仲 董守安
编写人员 (按姓氏笔划为序)
赵多仲 赵敏政 董守安

编 者 的 话

建国 40 多年来,我国有色金属工业有了突飞猛进的发展。分析测试工作在有色金属工业生产中是一个不可缺少的环节,它对有色金属工业的生产、科研、产品质量的提高都起着重要的作用。目前,有色金属工业分析专业门类齐全,仪器设备先进,拥有一支技术水平较高的专业队伍,实现了现代化管理,在全国分析行业中享有一定的声誉。

为了系统总结有色金属工业分析在理论和实际工作中的成就和经验,进一步提高本行业的分析测试水平以适应我国有色金属工业的发展,在中国有色金属工业总公司科技局的支持和领导下,由有色金属分析化学科技协作组和有色金属分析情报网共同筹划,组成了编辑委员会,负责组织《有色金属工业分析丛书》的编写工作。《丛书》的编写以先进性与实用性相结合为指导思想,力求反映出我国有色金属工业分析的特色和技术水平。由于有色金属产品种类繁多,《丛书》基本按分析对象分类,每本书又各具特色,内容丰富,既有简明的理论阐述,又有实用方法介绍;既有经典化学分析方法,又有现代仪器分析方法,可作为分析测试人员的实用工具书。

《丛书》共九种:

- 1 现代分析化学基础
- 2 地质和地球化学物料分析
- 3 重金属冶金分析
- 4 轻金属冶金分析
- 5 贵金属分析
- 6 难熔金属和稀散金属冶金分析
- 7 稀土分析
- 8 高纯金属和半导体材料分析

9 矿石和工业产品化学物相分析

《丛书》在编写过程中，得到了沈阳冶炼厂、株洲冶炼厂、白银有色金属公司、金川有色金属公司、云南锡业公司、郑州铝厂、葫芦岛锌厂、株洲硬质合金厂、跃龙化工厂、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业总公司矿产地质研究院、广州有色金属研究院、郑州轻金属研究院、昆明贵金属研究所、西北有色金属研究院、西北有色金属地质研究所、湖南稀土金属材料研究所、峨眉半导体材料研究所、上海有色金属研究所和中南工业大学等部门的领导和广大分析工作者的积极支持，在此表示致谢。

《丛书》中的《贵金属分析》共分五章，包括贵金属的分析化学性质及其资源、贵金属分析试样的制备、贵金属物料分析、贵金属合金分析、贵金属的纯度分析。书中概述了钨、铼、钨、钨、铌、钼、银、金8种贵金属的分析化学性质、资源特点以及贵金属分析试样的制备、分离与富集的方法，系统地介绍了冶金过程中不同冶金物料、合金、纯金属产品中贵金属和一些非贵金属成分及其杂质元素的现代分析方法。

《有色金属工业分析丛书》编辑委员会

1990年11月

目 录

1 贵金属的分析化学性质及其资源	1
1.1 贵金属的物理性质	4
1.2 贵金属的化学性质	6
1.2.1 贵金属与无机试剂的反应	6
1.2.2 贵金属的氧化还原性质	7
1.3 贵金属的化合物与络合物	10
1.3.1 贵金属的卤化物和卤络合物	11
1.3.2 贵金属的氧化物	20
1.3.3 贵金属的硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐 及其络合物	23
1.3.4 贵金属的硫化物	26
1.3.5 贵金属的硝酸盐、亚硝酸盐及其络合物	28
1.3.6 贵金属的氨络合物	32
1.3.7 贵金属的氰络合物	34
1.3.8 贵金属的有机络合物	35
1.4 贵金属的矿物原料	36
1.5 贵金属的二次资源	43
参考文献	46
2 贵金属分析试样的制备	48
2.1 贵金属分析试样的取样与加工	48
2.1.1 贵金属矿石矿物的取样与加工	48
2.1.2 贵金属二次资源的取样与加工	50
2.1.3 贵金属合金及纯金属的取样	55
2.2 贵金属分析试样的分解	55
2.2.1 贵金属矿石的分解	56
2.2.2 载体催化剂的分解	61

2.2.3	阳极泥及冶金中间产品的分解	61
2.2.4	金属试样的分解	62
2.3	贵金属标准溶液的配制	65
2.3.1	铂标准溶液的配制	66
2.3.2	钯标准溶液的配制	66
2.3.3	铑标准溶液的配制	66
2.3.4	铱标准溶液的配制	66
2.3.5	钇标准溶液的配制	67
2.3.6	铈标准溶液的配制	67
2.3.7	金标准溶液的配制	67
2.3.8	银标准溶液的配制	67
	参考文献	67
3	贵金属物料分析	69
3.1	贵金属物料分析的分离与富集	69
3.1.1	火试金法	69
3.1.2	溶剂萃取法	72
3.1.3	离子交换与无机色谱法	79
3.1.4	共沉淀和沉淀法	112
3.1.5	离子浮选法	114
3.1.6	蒸馏法	117
3.2	贵金属的测定	118
3.2.1	钇的测定	121
3.2.2	铈的测定	125
3.2.3	钯的测定	128
3.2.4	铱的测定	135
3.2.5	铱的测定	138
3.2.6	铂的测定	139
3.2.7	银的测定	141
3.2.8	金的测定	146
3.2.9	多元素测定	152

参考文献.....	168
4 贵金属合金分析	174
4.1 贵金属合金中贵金属成分的测定	178
4.1.1 贵金属合金中贵金属成分的测定方法	175
4.1.2 丁二肟重量法测定钯银铜金铂锌合金中钯	200
4.1.3 硝酸六氨合钴重量法测定贵金属合金中铑	201
4.1.4 EDTA 滴定法测定铂钯钌和金钯合金中钯	202
4.1.5 硫酸亚铁滴定法测定铂铱合金中铱	203
4.1.6 硫酸亚铁铵-重铬酸钾滴定法测定金银和金 银铜合金中金	203
4.1.7 高锰酸钾电流滴定法测定铂铱和钯银铜金铂 铑等合金中铂	204
4.1.8 硫酸亚铁电流滴定法测定铂、钯合金中铱	206
4.1.9 氢醌电位滴定法测定合质金中金	207
4.1.10 氯化钠电位滴定法测定银基合金中银.....	208
4.1.11 碘化钾电位滴定法测定金基和钯基合金 中银.....	209
4.1.12 恒电流库仑滴定法测定金合金、钯合金 中金.....	210
4.1.13 恒电流库仑滴定法测定铂铑合金中铂.....	211
4.1.14 恒电位库仑法测定铂铑合金中铑.....	213
4.1.15 恒电位库仑法测定浓集物中铑和铱.....	214
4.1.16 氯化亚锡吸光光度法测定金银铂和银铂 合金中铂.....	214
4.1.17 双波长吸光光度法测定铂铑合金中铂.....	215
4.1.18 氯化亚锡吸光光度法测定铂钯铑合金中铑.....	216
4.1.19 硫脲吸光光度法测定铂钌合金中钌.....	218
4.1.20 火焰原子吸收光谱法测定金基和钯基合金 中铂.....	218
4.1.21 火焰原子吸收光谱法测定铂合金中铑、	

钯和金	219
4.2 贵金属合金中贱金属成分的测定	219
4.2.1 贵金属合金中贱金属成分的测定方法	219
4.2.2 EDTA 滴定法测定金基、银基和钯基合 金中铜	223
4.2.3 EDTA 滴定法测定金镍铜合金中镍和铜	224
4.2.4 铬天青 S 吸光光度法测定银铜镍铝合金 中铝	226
4.2.5 吸光光度法测定金镍铁钴合金中铁和钴	227
4.2.6 偶氮氯膦Ⅲ吸光光度法测定金合金中钌	228
4.2.7 火焰原子吸收光谱法测定金基、银基和钯 基合金中镍、锌和锰	229
4.2.8 火焰原子吸收光谱法测定金基合金中钯、 铁、镍和钒	230
4.2.9 库仑滴定法测定金镍铬合金中铬	230
4.3 贵金属合金中杂质元素的测定	232
4.3.1 贵金属合金中杂质元素的测定方法	232
4.3.2 直流电弧原子发射光谱法测定铂铑合金中 杂质元素	239
4.3.3 直流电弧原子发射光谱法测定铂铱合金中 杂质元素	240
4.3.4 直流电弧原子发射光谱法测定银铂合金中铅、 铈和铋	242
4.3.5 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂 铱合金中钨和铈	243
4.3.6 共沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定金基合金中铅、铈、铋和铁	244
4.3.7 共沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定银合金中铁、铅、铈和铋	245
4.3.8 石墨炉原子吸收光谱法测定金基合金中铁、	

铅、锡和铋	246
4.3.9 石墨炉原子吸收光谱法测定钯合金中铅、 锡和铋	247
4.3.10 不同显色剂吸光光度法分别测定铂铱合金 中金、钯、铑、铁和硅	249
参考文献	254
5 贵金属的纯度分析	262
5.1 贵金属纯度分析中各种仪器分析方法的特点	262
5.2 纯贵金属中杂质元素的原子发射光谱分析	271
5.2.1 纯(或高纯)贵金属的原子发射光谱 分析标准	271
5.2.2 铂族金属杂质元素的原子发射光谱测定 方法	273
5.2.3 金和银中杂质元素的原子发射光谱测定 方法	279
5.2.4 粉末压丸直流电弧原子发射光谱法测定 高纯铂中杂质元素	283
5.2.5 粉末压丸直流电弧原子发射光谱法测定 高纯钯中杂质元素	287
5.2.6 直流电弧原子发射光谱法测定纯铂、纯钯、 纯铑和纯铱中杂质元素	291
5.2.7 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯钯 和纯铂中杂质元素	297
5.2.8 萃取分离基体-原子发射光谱法测定高纯钯中 杂质元素	299
5.2.9 溶剂萃取-原子发射光谱法测定高纯铑中 杂质元素	301
5.2.10 直流电弧原子发射光谱法测定纯钌中杂质 元素	302
5.2.11 交流电弧原子发射光谱法测定纯铱中杂质	

	元素.....	303
5.2.12	直流电弧原子发射光谱法测定高纯金中杂质元素.....	305
5.2.13	萃取-原子发射光谱法测定高纯金中杂质元素.....	306
5.2.14	直流电弧原子发射光谱法测定银中杂质元素.....	308
5.2.15	电化学分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯银中杂质元素.....	309
5.2.16	萃取基体-原子发射光谱法测定高纯银中杂质元素.....	310
5.3	纯贵金属中杂质元素的原子吸收光谱分析.....	312
5.3.1	铂族金属中杂质元素的测定方法.....	312
5.3.2	金和银中杂质元素的测定方法.....	312
5.3.3	火焰原子吸收光谱法测定纯铂中杂质元素.....	316
5.3.4	溶剂萃取-火焰原子吸收光谱法测定纯铑中依和钌.....	317
5.3.5	萃取分离基体-石墨炉原子吸收光谱法测定高纯金中杂质元素.....	318
5.3.6	萃取分离基体-石墨炉原子吸收光谱法测定高纯银中杂质元素.....	320
5.4	直接测定贵金属纯度的方法.....	321
5.4.1	库仑滴定法测定金纯度.....	322
5.4.2	库仑滴定法测定铂纯度.....	324
	参考文献.....	325

1 贵金属的分析化学性质及其资源

贵金属是钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt)、银 (Ag)、金 (Au) 的统称, 其中前六种元素称为铂族金属。贵金属在自然界中含量甚微, 价格昂贵, 是有色金属中的贵重金属。人类发现和应用最早的金属是金和银。公元前, 埃及、印度和中国用金和银制作高贵的装饰工艺品及货币。金源自古英文名“Geolo”, 意为黄色, 元素符号“Au”由拉丁名“Aurum”而来, 意为“灿烂”。银的元素符号由白色而来。铂是1735年西班牙科学家安东尼奥·乌洛阿 (Antonio de Ulloa) 在平托河金矿中发现的。第一个科学研究的铂试样是1741年由科学家伍德 (Charles Wood) 从牙买加带到英国, 引起国际上科学家的极大兴趣。铂起源于西班牙文“Platina” (意为稀有的银)。1803年英国的沃拉斯顿 (William Hyde Wollaston) 用 NH_4Cl 从王水溶液中沉淀出 $(\text{NH}_4)_2 [\text{PtCl}_6]$ 后, 在母液中发现钯, 并以1802年新发现的小行星“Pallas”命名。1803~1804年英国沃拉斯顿在提炼铂、钯的废渣中, 从一种玫瑰色盐里发现铑 (希腊文意为玫瑰)。1803年英国坦南特 (Smithson Tennant) 在研究王水溶解铂后的剩余残渣中发现一种颜色多变的化合物, 命名为铱 (拉丁文意为虹), 而另一种物质的氧化物能挥发出特殊气味, 命名为锇, 源于“Osme” (希腊文意为气味)。钌是1844年俄国喀山大学化学系教授克劳斯 (Карл Карлович Клаус) 首先发现的, 他从乌拉尔铂矿渣中制得 $(\text{NH}_4)_2 [\text{RuCl}_6]$, 经煅烧后获得金属钌 (拉丁文意为俄罗斯)。铂族金属虽然发现较晚, 直到本世纪初才真正进入工业规模的生产, 但由于其特有的优良性质, 使之成为现代科学、尖端技术和现代工业中必不可少的重要材料之一, 应用范围也日益广泛。

贵金属是热和电的良好导体, 具有高温稳定性, 抗化学腐蚀, 抗氧化性和低膨胀系数等性能。此外, 铂族金属表面具有吸附氢

气的特殊性能。因此，贵金属广泛用在航天航空工业上用作起热电触头材料、高温涂层和高效燃料电池材料；电子工业上用作各种引线以及电气仪表的印刷浆料、电阻与电容材料；石油化工工业上用作催化剂、氢气净化器及特殊器皿；工业上的各种测温元件以及汽车、柴油机的废气净化材料。此外，金、银、铂大量用作首饰、工艺品和货币。由于卤化银对光线的敏感性，照相和电影业成为银的最大使用部门。铂的某些络合物，如顺铂（二氯二氨络亚铂），碳铂（1, 1-二羧酸根环丁烷二氨合亚铂）有抗癌活性，已用于临床治疗。综上所述，贵金属在国防、科研、国民经济建设和人民生活中占有非常重要的位置。

贵金属元素的分析，特别是铂族元素的分析是现今人们公认的一个难题。铂族元素具有相似的电子层结构和化学性质，使很多分析试剂能同时与多种铂族元素发生相似的反应并产生互相干扰，很难找到一些特效的分析试剂。加之，它们又多伴生在一起，因此分离和测定十分困难。如铑、铱的分离，无论是在分析和湿法冶金方面都仍然是一个未能很好地解决的课题。铂族元素具有 d -电子层结构，因此它们有多种变价状态，且有形成络合物的趋势。这对于分析化学是十分重要的，了解和掌握生成各种络合物的条件及其稳定性是分析取得成功的关键。

贵金属分析应用最早的技术是火试金法，虽然操作较繁杂，但它是贵金属分析的特效方法，迄今仍广泛采用。火试金法从铅试金开始，逐渐发展了锡试金法、锑试金法、铋试金法、铋试金法等。早期用多种含硫、氮的有机物和无机物沉淀的重量法也不少，但多数因选择性不好受到限制，只有少数方法，如二甲基乙二脒沉淀钯、还原沉淀金的重量法仍在应用，并列为国内外标准分析方法^[1]。利用贵金属的变价性质建立的氧化还原滴定法是测定高含量贵金属的有效方法，如电生 $\text{Cu}(\text{I})$ 库仑滴定 Au ^[2]， $\text{Fe}(\text{I})$ 滴定 Ir ^[3]， KMnO_4 电流滴定 Pt 等。 NaCl （或 KI ）沉淀滴定 Ag 也有很好的选择性^[4,5]。络合滴定法在贵金属分析中用得不多，常用的氨羧络合剂与贵金属生成络合物速度较慢且无选择性，

只用于Pd和Ag的测定。目前发展最快的是使用各种有机显色剂的吸光光度法,是各种技术中应用最广的方法。吸光光度法与有机溶剂萃取结合,可用于复杂物料的分析,如二苄基二硫代草酰胺吸光光度法测定Pt、Pd^[6],安替比林吸光光度法测定Rh^[7],硫代米蚩酮吸光光度法测定Au^[8],双硫脲(打萨脲)吸光光度法测定Ag^[9],催化光度法测定Os、Ru等。极谱催化法已成功地用于痕量铂族金属的测定^[10]。溶出伏安法、离子选择性电极电位法在贵金属分析中也有新的发展。原子发射光谱法(AES)用于纯贵金属的分析已日趋成熟^[11~13],等离子体(ICP)-AES的应用,为各种贵金属的分析开拓了广阔前景。原子吸收光谱法(AAS)用于Au、Ag的测定是十分成功的^[14],并用于某些铂族元素的分析。此外,X射线荧光光谱法(XRF)、中子活化分析(NAA)也有应用。根据不同的分析对象和要求选用适当的分析技术是十分重要的。

贵金属在地壳中的平均含量都很低,即使富集在某些矿床中,其实际含量也不高。除银(可达1000g/t)外,一般多为0.1~10g/t或更低,因此,准确测定其含量,需要具有高灵敏度的测定方法和特效的分离与富集技术。

贵金属在自然界中多以颗粒状的自然金属和合金状态分布在矿床中,其次以呈类质同象形式分布于某些矿物中。此外,几种状态同时存在也是常见的,使取样和制样变得十分复杂,这是贵金属矿石分析的一个特性。如果没有足够的代表性试样,就会使后面的分析变得没有实际意义,这是值得分析工作者注意的问题。

随着工业技术的发展,贵金属的应用愈来愈广泛,贵金属的资源也发生了变化,从冶炼厂的矿石资源中直接提取的贵金属的数量已远远小于从废料和旧材料等“二次资源”中回收的数量。因此“二次资源”回收带来的一系列分析问题的研究也引起分析工作者的重视。这主要有两方面的工作,即从众多复杂废料中选取一个有代表性的试样和建立一套高度精确的分析方法,因为工业废料中的贵金属含量较高,分析误差大将造成严重的经济损失或经济纠纷。

总之，由于贵金属价格昂贵，且其产品多用于高科技产业和国防军工等方面，因此对这些元素的分析测试提出了很高的要求。

1.1 贵金属的物理性质^[15,16]

金独具美丽的黄色，长期来多用于首饰和工艺品。亮白色的银也是人们喜欢的装饰材料。铂族金属为不同色调的亮灰色，按密度分为轻铂族（钌、铑、钯）和重铂族（铱、铱、铂）。银的密度接近轻铂族，金的密度接近重铂族。

贵金属的熔点、沸点都较高，在元素周期表的各周期中，遵循着随原子序数增加而降低的规律。银的熔点最低（960.5℃），铱的熔点最高（3045℃）。贵金属熔点的顺序为：铱、铱、钌、铑、铂、钯、金、银。贵金属的升华能普遍较高，蒸气压较低，故极难挥发。铱、钌在氧气存在下加热，易氧化为四氧化物而挥发。铂在1000℃条件下，铑、铱在2000℃条件下形成挥发性氧化物。金是唯一在高温条件下不易氧化的金属。

金、银、铂、钯有很好的延展性，铱、钌、铑性硬且脆，铱只有在加热条件下才能进行机械加工。

贵金属是良好的导体。纯铂的电阻率随温度升高而升高，主要用于铂电阻温度计。铂族金属及其合金组成的热电偶，其热电势随温度的变化而变化，此特性已成功用于从低温到高温的系列温度测量。

贵金属对光线的反射率高，特别是铑对可见光有很高的反射率，且随波长变化较小，稳定性好，用于探照灯的反射镜镀膜。

多数贵金属有吸附气体的性质，特别是吸附氢气。铱、钌吸附少量氢气生成相应的化合物。铂、铑吸附氢气的数量与其分散度有关，铂黑能吸附502体积的氢气，而海绵铂仅能吸附49.3体积的氢气，铑黑由于制作方法不同，吸附量变化较大（165~206体积）。最特殊的是钯，能吸附2800体积的氢气并形成 α 和 β 两种钯固溶体，同时使钯的密度下降，导电性、磁化率及抗拉强度也相应降低，但加热时又放出氢气。钯还有允许氢气透过的性质，