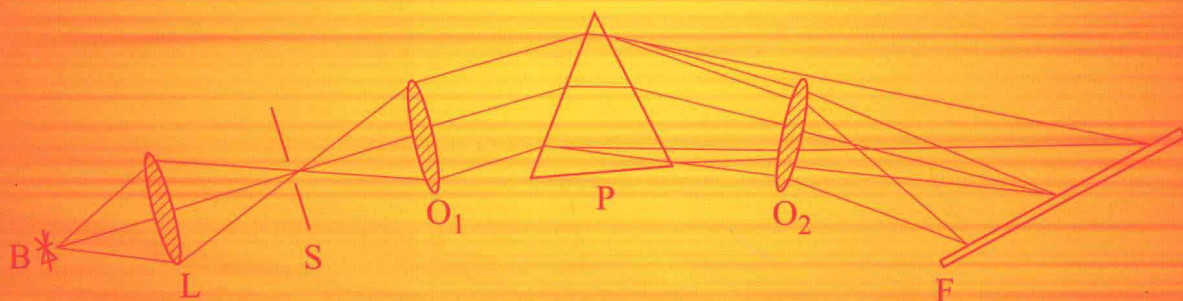


王琪 主编 周全法 尚通明 副主编



贵金属深加工 实用分析技术

GUIJINSHU



化学工业出版社

王琪 主编 周全法 尚通明 副主编

贵金属深加工 实用分析技术

GUIJINSHU

SHENJIAGONG

SHIYONG FENXI JISHU



化学工业出版社

·北京·

前言

包括金、银、铂、钯、钌、铑、钇在内共 8 种贵金属元素，是重要的战略资源，也是电子、化工、精密机械、航空航天等工业领域必不可少的基础材料。早在 2002 年，化学工业出版社就曾出版过《贵金属深加工及其应用》一书，成为当时国内为数不多的贵金属深加工方面著作。而中国有色金属工业协会也依据该书于 2003 年成立了全国贵金属深加工及其应用专业委员会，并且计划出版一系列著作。本书就是出版计划之一。

近年来我国贵金属深加工行业发展迅速，企业数量不断增加，各种新工艺和新设备不断出现，贵金属深加工新产品不断涌现。为了及时反映我国贵金属深加工领域的最新科技成果，众多相关企业和大量从事贵金属生产、销售和废料再生的人员都希望出版一本有关贵金属深加工的实用分析技术书籍。为此，全国贵金属深加工及应用专业委员会、江苏技术师范学院等单位要求笔者编写了这本技术专著，以满足当前国内众多贵金属深加工企业的实际需要。

本书编著人员均为长期从事贵金属分析、开发和生产的专业技术人员，具有丰富的理论和实践经验；本书主要介绍贵金属材料类型、分析和检测要求、分析方法和实际操作要领等内容，偏重于实用性和创新性；在内容的编排上注重深度和广度，突出基本理论，拓宽知识领域，重在实际应用；本书涉及的名词、术语和相关标准与国家最新标准保持一致。

本书在内容编排上还力图实现以下目的：使读者对贵金属材料的各种分析方法有初步、较全面的了解和认识；使读者了解化学分析法、衍射分析法、光谱分析法、电子显微分析法、电子能谱分析法等方法和基本原理、工艺与过程、设备及在贵金属材料分析方面的应用，掌握相关基础知识、基本技能、测试方法及必要的理论基础，并且能够达到以下要求。

(1) 正确选择贵金属材料分析、测试方法（遇到相关问题知道采用哪种或哪几种方法解决）。

(2) 看懂或会分析一般（典型、较简单）的测试结果（图谱、图像等）。

(3) 可以与分析测试专业人员共同商讨有关贵金属材料分析研究的实验方案和分析较复杂的测试结果。

(4) 具备专业从事贵金属材料分析、测试工作的初步基础，具备通过继续学习掌握贵金属材料分析新方法、新技术的自学能力以及筹备、建立和管理贵金属分析实验室的能力。

参加本书编写的有周全法（第 1 章、第 7 章）、王琪、李卫华和刘玉海（合作完成第 3 章）、黄红缨（与王琪合作完成第 6 章）等；本书其余部分均由王琪完成，并与周全法和尚通明共同整理完成和定稿。在本书编写过程中，还得到了罗胜利老师的帮助及编著者所在院校有关领导及同人们的大力支持，并且获得江苏技术师范学院优秀学术著作出版基金的资助。化学工业出版社在本书出版方面给予了大力支持，在此表示感谢。

由于编者编写时间有限，难免有疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

编著者

2011 年 5 月

目录

第1章 概述	1
1.1 贵金属材料的分类和用途	1
1.1.1 贵金属材料的分类	1
1.1.2 贵金属材料的用途	2
1.2 贵金属材料分析的内容和特殊性	3
1.2.1 贵金属材料分析的内容	4
1.2.2 贵金属材料分析的特殊性	5
1.3 贵金属的分析性质	6
1.3.1 元素的性质和单质的物理性质	6
1.3.2 贵金属单质的分析性质	7
1.3.3 贵金属化合物的分析性质	9
第2章 贵金属材料分析的准备及采样、制样和试样分解	14
2.1 分析准备工作	14
2.1.1 实验室用水	14
2.1.2 实验器皿及其洗涤与保管	21
2.1.3 化学试剂和制剂	25
2.2 贵金属分析试样的取样、制样和留样	30
2.2.1 取样	30
2.2.2 制样和留样	37
2.3 贵金属分析试样的分解	40
2.3.1 试样处理的一般要求	40
2.3.2 试样的分解方法	41
2.4 贵金属离子形态的转变	48
2.4.1 含氰配合物形态的转变	48
2.4.2 转变为贵金属氯配合物的方法	49
2.4.3 贵金属离子价态的转变	50
2.5 贵金属标准溶液的配制	50
2.5.1 配制贵金属标准溶液的原料	50
2.5.2 影响贵金属标准溶液稳定性的因素	51
2.5.3 贵金属标准溶液的配制和标定	52
第3章 贵金属材料的分析方法	55
3.1 贵金属材料的化学分析	55
3.1.1 贵金属材料的定性分析方法	55
3.1.2 贵金属材料的定量分析方法	59
3.2 贵金属材料的仪器分析	71
3.2.1 吸光光度法	71

3.2.2	原子吸收光谱法	77
3.2.3	电感耦合等离子体发射光谱法	80
3.2.4	X射线荧光光谱法	82
3.2.5	电化学分析法	84
3.2.6	其他分析方法	85
3.3	粉体材料的表征和测量	90
3.3.1	电子显微镜和显微结构分析	91
3.3.2	粉体颗粒的表征和测量	94
3.3.3	颗粒表面和团聚体的表征及表面分析	97

第4章 贵金属材料分析的基本操作 99

4.1	分析天平及其使用	99
4.1.1	分析天平的分类	99
4.1.2	分析天平的构造	99
4.1.3	分析天平的使用	101
4.1.4	电子天平的正确使用与维护	102
4.2	滴定分析法基本操作	103
4.2.1	试样的溶解	103
4.2.2	容量瓶的使用	103
4.2.3	移液操作	104
4.2.4	滴定操作	104
4.2.5	玻璃量器的检定及校正	106
4.3	重量分析基本操作	106
4.3.1	溶样	107
4.3.2	沉淀	107
4.3.3	过滤和洗涤	107
4.3.4	烘干和灼烧	109
4.4	常用分析仪器的操作	110
4.4.1	pHS-3B型酸度计	110
4.4.2	分光光度计	112
4.4.3	原子吸收光谱仪	115
4.4.4	分析操作条件的选择	119
4.4.5	原子发射光谱仪	122

第5章 贵金属材料分析中的富集和分离方法 127

5.1	火试金法	128
5.2	蒸馏分离法	130
5.3	活性炭吸附法	131
5.3.1	方法原理	131
5.3.2	实验步骤	131
5.3.3	方法评价和应用范围	132
5.4	沉淀和共沉淀富集分离法	132
5.5	溶剂萃取法	134
5.5.1	萃取过程的本质	134

5.5.2 萃取分离操作	135
5.6 离子交换法	137
5.7 泡沫塑料吸附法	138
5.8 液膜法	138

第6章 贵金属深加工原料和二次资源的分析 **140**

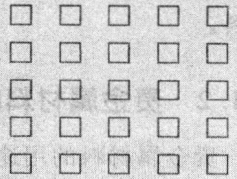
6.1 贵金属深加工原料的分析	140
6.1.1 贵金属铤材和粉末原料分析	140
6.1.2 贵金属合金原料分析	141
6.2 贵金属二次资源的分析	146
6.2.1 贵金属废料的快速简易分析	146
6.2.2 贵金属元素的分析	147
6.2.3 贵金属二次资源中贱金属的分析	157
6.2.4 废催化剂中铂族元素的测定	173
6.3 电镀液中贵金属含量的分析	178
6.3.1 镀银溶液中银含量的分析	178
6.3.2 镀金溶液中金含量的分析	179
6.3.3 镀钯溶液中钯含量的分析	179
6.3.4 镀铑溶液中铑含量的分析	180
6.3.5 镀铂溶液中铂含量的分析	181

第7章 贵金属深加工产品的质量分析 **182**

7.1 白银深加工产品的质量分析	182
7.1.1 硝酸银产品的质量分析	182
7.1.2 氧化银产品的质量分析	185
7.1.3 碳酸银产品的质量分析	187
7.1.4 硫酸银产品的质量分析	188
7.1.5 氰化银钾产品的质量分析	189
7.1.6 银粉产品的质量分析	192
7.1.7 银的其他产品的质量分析	192
7.2 黄金深加工产品的质量分析	194
7.2.1 氰化亚金钾产品的质量分析	194
7.2.2 氯金酸(氯化金)产品的质量分析	196
7.2.3 亮金水产品的质量分析	197
7.2.4 亮钯金水产品的质量分析	198
7.3 铂和钯深加工产品的质量分析	199
7.3.1 氯铂酸及其盐产品的质量分析	199
7.3.2 铂盐[二亚硝基二氨合铂(II)]产品的质量分析	200
7.3.3 二氯化钯产品的质量分析	200
7.3.4 二氯化四(或二)氨合钯(II)质量分析	201
7.4 其他铂族金属深加工产品的质量分析	201
7.4.1 三氯化铑产品的质量分析	201
7.4.2 氯铱酸和氯铱酸铵产品的质量分析	202
7.4.3 氯钨酸铵产品的质量分析	202

7.4.4	三氯化钨产品的质量分析	202
7.5	贵金属制品及首饰的无损检验法	203
7.5.1	首饰中的金的分析	203
7.5.2	铂族金属及其饰品的鉴别	207
7.5.3	常用检测方法的适用性	209
第8章	贵金属分析实验室的筹建及安全与环保	210
8.1	贵金属分析实验室的筹建与管理	210
8.1.1	贵金属深加工企业设置贵金属分析实验室的必要性和意义	210
8.1.2	贵金属分析实验室的常规配置	210
8.1.3	贵金属分析实验室的筹建	214
8.1.4	分析测试中的质量控制	228
8.2	实验室安全知识	231
8.2.1	实验室一般安全守则	231
8.2.2	实验室化学药品管理	232
8.2.3	化验室常用毒物的中毒症状及防护知识	233
8.2.4	化验室用气要求	233
8.2.5	化验室用电要求	233
8.2.6	实验室灭火常识	234
8.3	分析检测中的环境保护	235
8.3.1	废水处置基本原则	235
8.3.2	收集和贮存废水的注意事项	236
8.3.3	处理废水的注意事项	236
附表1	元素的相对原子质量(1999年)	238
附表2	不同标准溶液浓度的温度补正值	239
参考文献		240

第1章



概述

贵金属一般是指金、银、铂、钯、铑、铱、钌和钇共 8 种金属。除金和银以外的 6 种元素称为铂族元素或铂族金属（又称稀有贵金属）。钇、铑和钯又称轻铂族金属，钌、铱和铂又称重铂族金属。

以金银为代表的贵金属长期以来一直充当着“货币金属”和“饰品金属”的角色，时至今日，黄金储备仍然是一个国家国力的重要象征之一。随着现代科技的发展，人们对贵金属的认识发生了重大变化，除了“稀少贵重”以外，贵金属在电学、磁学、光学、声学、力学等方面具有许多独特的性质，使之逐渐成为电子、化工、医药、环境保护、航空航天等领域必不可少 的关键材料和战略资源^[1]。然而，贵金属元素在地壳中的含量甚微，金含量约为 5×10^{-9} ，银含量稍高，约为 1×10^{-7} 。铂族元素含量与金相当或者更低，而且极度分散。因此，世界各国均在积极勘探、开采包括贵金属在内的各种有色金属，同时加大了对含贵金属的各类废弃物的资源再生开发力度。无论是勘探、采矿、选矿、冶炼，还是废弃物再生利用，对贵金属含量和形态的分析测试是一切工作的起点，而且贯穿于贵金属的采选冶和使用的全过程之中。

我国在以金银作为货币材料和饰品材料方面起步较早，但是，在将贵金属加工制作成现代工业所需的各种性能优异的贵金属材料方面起步较晚，尚处于初级阶段。主要原因是：近 200 年以来，我国现代工业一直处于相对落后状态，对贵金属材料的需求量较少。同时，新中国成立以后，我国在贵金属的采选冶和使用方面一直实行国家管制政策（这在当时是必须的），以至于许多研究机构在获取研究所需的贵金属材料方面也受到许多限制。改革开放以来，尤其是进入 21 世纪以后，我国工业所需各种贵金属材料的品种和数量急剧增加，同时，新的国际金融环境迫切需要放开对贵金属的国家管制，因此，我国先后于 2000 年和 2002 年分别放开了对白银和黄金的国家管制，贵金属材料的研发、使用以及相关的产业得到了迅猛发展，涉及贵金属深加工的研究和贵金属行业人才培养也得到了长足进步。

1.1 贵金属材料的分类和用途

1.1.1 贵金属材料的分类

根据贵金属材料的组成、结构、性能、用途、形状等不同，可以将贵金属材料分成不同的类别。按组成和结构特点可分为合金材料、无机化合物、有机配合物材料和复合材料等；按性能特征可分为结构材料和功能材料；按用途可分为能源材料、航空材料、航海及海洋材料、电子材料、电工材料、环境及环保材料、生物医学材料、信息材料等；按主要金属种类可分为单

金属材料、金基材料、银基材料、铂基材料、钯基材料等；按形状可分为常规材料和低维材料。

1.1.2 贵金属材料的用途

贵金属材料的用途来自于贵金属材料的优异性能，而金属材料性能的不断开发又促使金属材料用途的不断拓展。

金因具有优良的抗氧化性、耐腐蚀性以及良好的导电性、导热性和延展性等诸多性能，在电子信息、航空航天和新材料领域的应用日益增多。在电子信息产业，金浆料和金基焊料是制造薄膜电路、集成电路、陶瓷电容器和电子组件装配的必备材料，键合金丝则是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连线的最佳材料。随着我国逐渐成为世界电子元器件和电子产品的最重要的制造基地，黄金在我国电子信息工业的消费量与日俱增，目前已经成为仅次于首饰行业的第二大使用领域。在航空航天工业，金广泛应用于热控仪表、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，以及喷气发动机和火箭发动机的涂金防热罩。在新型功能材料制造领域，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。金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），使之被广泛应用于牙科合金材料、治疗类风湿关节炎的含金药物、DNA分子的识别和标记（金纳米粒子或金与银复合纳米粒子）、生物传感器和DNA芯片等新兴领域。值得一提的是，长期以来人们认为金是化学惰性的，因而金不具有像铂等其他贵金属一样的催化活性。然而，随着纳米科技的发展，人们发现纳米金具有催化CO氧化成CO₂、氮氧化物还原成氮气等诸多催化性能，而且催化活性极高。另外，负载型纳米金对许多有机合成反应也具有一定催化作用。这为金作为催化剂在大气污染治理、化学反应工程和燃料电池等领域获得了重要应用，而且为金替代铂等更贵重（稀有）金属展示了良好的前景。

银是所有金属中导电性、导热性和反射性最好的金属，同时具有良好的延展性和一定的化学稳定性。因此，含银电子浆料和焊料、银合金电接触材料等已经成为微电子和电气工业的重要材料。目前，银在电子工业的应用量已经远远超过长期以来用银量一直位居第一的感光工业。此外，含银纳米材料的迅猛发展，使得银在医药卫生、高性能杀菌材料、水质净化材料等方面获得了更为广阔的使用空间。需要指出的是，银是贵金属中化学活性最高的金属，因此，银的用途与银的深加工密切相关，即银作为一种金属必须首先转化为银的各类化合物和相关材料，然后才能在工业上获得广泛的应用。

铂族金属材料的工业用途是其获得“现代工业维他命”称号的主要原因。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或其他材料”。自20世纪初以来，铂族金属作为人类社会可持续发展的关键材料，主要应用于以下几个方面。

(1) 现代工业和高技术产业的功能材料 长期以来，铂族金属除以板、带、片、丝、管以及坩埚等器具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得到了广泛应用，如高可靠电接触材料、精密电阻材料、电阻应变材料、钎料、镀层材料和高性能复合材料等。进入21世纪以后，铂族金属也被广泛应用于磁性材料、储氢材料、形状记忆材料和光敏、气敏材料等新型功能材料。

(2) 微电子工业材料和信息材料 贵金属钯和钌主要用于制造钯浆料、钌浆料等电子浆料，应用于各类电阻、电容以及传感器等。集成电路是以片式化表面封装技术将众多微电子元件组装集合，再球焊连接而形成。贵金属电子浆料和高纯球焊金丝是实现片式化和集成化的关

键基础材料。片式化技术是目前实现电子元器件与电子产品小型化和微型化的关键技术，需要使用大量的铂、钌、铑等贵金属生产低温聚合物浆料、片式电阻器用导体浆料、片式电感器用电极浆料、电容器用系列浆料、电位器用系列浆料、敏感元器件用浆料等新型电子浆料。另外，贵金属在信息记录和存储材料中有广泛的应用，例如在钴合金中添加铂可有效提高存储硬盘的记录可靠性、存储密度和可重复擦写性。

(3) 环境净化材料 主要用于机动车尾气减排和污染治理催化剂的生产。铂、钯、铑三元催化剂对尾气中的烃类、氮氧化合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。全世界汽车催化剂年消耗的铂占铂总消耗量的 30%~42%，钯占 56%~76%，铑占 95%~98%，都在各自的用途中占据首位。

(4) 新型能源中使用的材料 主要用于高效燃料电池、太阳能光电子转换和光解水设备等的电极材料。目前，国际上研制最多的 5 种燃料电池中有 3 种必须用贵金属作为电池的核心部件——催化电极。每辆质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 动力车将消耗 10g 左右的金属铂，预计铂在 PEMFC 领域的用量有可能超过汽车尾气净化催化剂的用量。贵金属对于保证光电转换效率具有不可替代的作用，单晶硅或多晶硅太阳能电池的汇流栅极是光电转换后汇集和传输电能的关键，必须用贵金属浆料印刷烧结制成。

(5) 化学工业和石油化工中使用的多种一元或多元铂族金属催化剂 在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，在化工和石油炼制过程中的加氢脱氢过程需要使用大量的铂、钯等贵金属催化剂。英国 Engelhard 公司生产的用于均相和非均相催化剂合成的贵金属化合物达 100 多种，而我国生产的高端化合物产品仅 50 余种。因此，目前我国贵金属高端产品主要依靠进口。

(6) 生物医用材料和药物 与金一样，铂、钯和铂钨、铂铱等合金具有很好的生物相容性，除用于牙科材料外，已经被用于生物体植入材料。顺铂、碳铂等铂族金属配合物由于具有良好的抗癌活性，已经被用于临床治疗某些癌症的首选药物。目前治疗多种癌症化疗方案的 75% 以上要用“顺铂”或“卡铂”抗癌药物。

贵金属用途的不断拓展，加剧了贵金属资源的危机。目前，解决贵金属资源短缺问题的方法有两种。一是“以贱替贵”。以价格较低廉的贵金属代替价高的贵金属（如以金替铂、以银替金）、以铜、镍等有色金属替代金、银等贵金属，采用新技术制备新型贵金属材料。如采用低维化技术（化学气相淀积、表面涂层、有机化合物、溶胶-凝胶等）可以制备贵金属薄膜材料或纳米功能材料。采用替代化技术（添加稀土金属、过渡金属元素等），既可以部分替代贵金属又可改善材料性能。二是“循环利用”。以人类在几千年生产和生活过程中使用过的含贵金属的材料（废料）作为新的贵金属来源，加强资源再生利用，让“再生贵金属”反复服务于人类的生产和生活。相关研究结果表明，贵金属材料“使用—再生”一次的损耗量小于 1%，而已经开采所得的贵金属数量已经足够满足当今人类的各种工业需求。因此，开发以电子废弃物为代表的“城市矿山”已经成为实现贵金属资源可持续发展的必由之路。同时，循环利用贵金属也对贵金属材料的生产制造工艺提出了新的要求，即贵金属材料的制造和使用工艺的绿化化，以及必须充分考虑失效材料的再资源化。

1.2 贵金属材料分析的内容和特殊性

贵金属材料分析的对象包括贵金属原料、产品和废料（二次资源），涉及贵金属矿物、贵金属废料、贵金属化合物（无机和有机）、贵金属及其合金材料、催化剂等各种材料。因此，了解贵金属的应用领域、贵金属分析对象和分析要求的特殊性，是做好贵金属分析工作的前提。

1.2.1 贵金属材料分析的内容

贵金属材料分析包括组分与结构、微观形貌表征和性能等内容,采用的分析方法可以分为化学分析方法和仪器分析方法。材料的化学成分是决定材料及其制品性能的主要因素之一,最常用和最方便的化学成分分析方法是化学分析法,包括重量分析法和滴定分析法。仪器分析法主要是通过检测分析(表征)对象的物理(化学)性质参数及其变化,使之成为测量信号或特征信息而转化为检测结果,往往需要借助于一些特殊的仪器。基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的分析方法已成为材料分析方法的重要组成部分,大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析四大类方法。此外,基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等也是材料现代分析的重要方法。原子发射光谱(atom emission spectrometry, AES)、原子吸收光谱(atom absorption spectrometry, AAS)、X射线荧光分析(X-ray fluorescence analysis, XRF)和电子探针微区分析法(electron probe micro-analyzer, EPMA)等,可以对材料的整体和微区的化学组成进行测定,并且对贵金属材料的化学成分进行定性、定量分析。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)可用于分析材料的表面化学组成、原子价态、表面形貌、表面微细结构状态及表面能态分布等。扫描电子显微镜可以探测从样品上发出的特征X射线,进而进行元素分析。

随着贵金属材料在环境技术、新材料和新能源、生物医药和医疗器械、信息产业基础材料等新兴工业领域的使用范围和使用量的不断增大,贵金属材料对国民经济的作用越来越大,促使贵金属材料分析向着精细、准确、快速、方便的方向快速发展。

贵金属属于稀少分散的金属元素,一般与有色金属矿物伴生。在有色金属(贵金属)资源的勘探、采矿、选矿、冶炼和提纯的各个环节中,贵金属分析关注的主要内容是贵金属和其他主要金属元素的含量,这是决定是否开采、如何采选冶的关键因素。对分析技术的要求则是快速、准确和可靠。

在贵金属的深加工和相关材料的制造领域,贵金属分析贯穿于原料、半成品、废弃物、产品等全过程中,关注的内容除了贵金属的含量以外,对杂质元素的含量、形态以及与贵金属的相互作用等内容非常重视。主要原因在于进入深加工和材料制备阶段的贵金属,贵金属材料的使用属性成为第一属性,而影响贵金属材料使用属性的因素中,成分只是一个方面,结构和多元素的相互作用成为矛盾的主要方面。精密电接触材料、应变材料以及磁性、超导、记忆、储氢、光敏等贵金属材料,要求具有严格的组成和配比,需要对其主成分、次成分和合金化元素进行分析测定,要求分析结果有很高的准确度和精密度,对少量添加成分或痕量杂质元素的分析方法要求有足够高的灵敏度。在贵金属合金中添加少量难熔元素,能获得细小晶粒的、变形性能良好的铸件,这种铸件在深冲击或者弯曲之后,表面具有更加光滑的特点,使抛光、电镀的加工工艺更加方便。某些杂质元素的存在又会对贵金属合金的性能起有害作用,如Pb、Bi、Sb、Sn等会使某些合金材料变脆,影响加工性能和抗拉强度;Fe、Mn和Cr等会引起合金晶粒粗化。在金基或银基合金中,Pb、Bi、Sb、Fe是必须分析且加以限制的有害杂质;在铂钌合金点火触点材料中,由于材料的使用条件特殊,除主成分、次成分有严格的配比外,Au、Pd、Rh、Fe等也是需要加以限定的杂质元素。

“贵金属的测定仍然是对无机分析化学家的挑战。不管痕量元素的仪器分析有多好和多快的进展,但对贵金属的测定仍很少有实际上的突破。”^[2]。贵金属材料常常含有一种或几种贵金属元素,单个贵金属元素的质量分数变化范围很广,分析对象的理化性质差异很大,分析结果的使用目的多种多样,使得单一的分析技术很难满足贵金属材料分析的要求,也使得贵金属材料分析具有较大的挑战性。国内外的许多分析化学工作者对贵金属材料分析方法非常关注,许多新的分析方法和正在逐渐应用于贵金属材料分析,无论是分析方法的灵敏度、分离富

集手段的多样性和实用性，还是元素分析的准确性和精密度，都取得了许多突破性进展，为金银和有色金属矿物勘探、贵金属矿物的采选冶、贵金属二次资源的综合利用和贵金属材料科学的发展提供了有力支撑。

1.2.2 贵金属材料分析的特殊性

贵金属材料分析除了具有一般工业分析（原料分析、生产过程分析、产品分析和废料分析）的共性以外，更有其特殊性，主要表现在以下几个方面。

(1) 分析对象和分析目的具有复杂性 含贵金属的物料可以是固体、液体甚至气体，这些物料可能是原料、产品、半成品或废料；分析结果可能用于常规生产过程，也可能用于产品的仲裁或其他特殊的场合等。贵金属元素（尤其是铂族金属元素），彼此之间的物理、化学性质相似，不仅给相应金属元素的分离、提纯带来困难，而且给贵金属元素的定性和定量分析也带来了很大的麻烦。需要分析的贵金属物料或产品中往往同时含有多种贵金属元素，而且每种元素的含量变化范围很大，单一的分析方法和技术，往往难以满足性质如此相似的多元素和含量跨度大的分析测定。

(2) 高含量贵金属成分的准确和精密分析的方法很少 与其他常见元素不同，对高含量的贵金属物料分析有时还不得不采用操作步骤繁琐的重量法。如果物料中含有多个贵金属元素且含量不太低，则由于元素间相似的化学性质和在溶液中存在的价态、状态的复杂性，若采用先分离后测定的方法常会降低分析的准确度；若采用滴定法直接测定，则会因为贵金属元素间的共轭反应，彼此发生干扰，对此类物料的分析尤为困难。如高纯银中杂质分析需将银沉淀除去，键合金丝中痕量元素分析必须事先萃取分离出金。

(3) 贵金属元素分布很不均匀，并且其他痕量元素的分析是高纯或超纯贵金属材料分析的主要内容 许多低含量贵金属材料（如各类含贵金属的催化剂、电子工业材料、矿物和二次资源）中，贵金属元素分布很不均匀，获得准确的分析结果往往并不完全依赖于测定方法本身，材料取样是否具有代表性等问题对分析结果的影响很大。对于贵金属的痕量分析，误差可能发生在自取样到测定的每个环节中。一般而言，取样引入的误差>样品制备引入的误差>试样测定引入的误差。

许多贵金属必须制成高纯或超纯材料。对高纯或超纯材料进行分析已不再仅仅是对贵金属元素的含量的测定，材料中存在的其他痕量元素的分析以及贵金属元素对痕量元素的测定的影响已经成为主要矛盾。其他痕量元素的分析是高纯或超纯贵金属材料分析的主要方面。必须研究和材料中超痕量杂质元素的分析方法及技术。

(4) 贵金属深加工产品的分析往往与整个产品的质量分析合二为一 贵金属深加工产品的应用领域繁杂，产品是否合格已经不仅仅是一般意义上的贵金属含量是否达标和杂质元素含量是否超标的问题，产品的质量好坏甚至还包括产品是否适应使用领域的传统习惯和工艺、产品的包装和贮存运输是否科学和合理等内容。这就要求从事贵金属深加工产品分析的人员不仅对产品的一般分析要准确而熟练，而且应该对这些产品的应用领域和工艺有一个清楚的认识。另外，由于贵金属深加工产品还处于起步和发展阶段，许多已作为产品在生产 and 使用的贵金属制品（包括含贵金属化合物和材料）还没有形成国家标准或行业标准。这给贵金属分析工作带来了一定的困难，这些无标或非标产品的质量分析往往要结合用户对产品的使用情况再做出结论^[3]。因此，贵金属深加工产品的研发和生产往往需要获得用户的支持和协助。

(5) 贵金属分析的许多方面与实际生产过程是紧密结合在一起的 贵金属分析和生产可以相互借鉴、相互促进。如有些分析方法中的取样、制样和处理方法对贵金属产品的开发和二次资源的综合利用有一定的借鉴作用，而在实际生产和回收过程中，原料的预处理对贵金属分析

则会有很大帮助，甚至在有些情况下，必须在原料预处理后再进行分析工作的第一步骤——取样。

1.3 贵金属的分析性质

与贵金属分析相关的贵金属的物理和化学性质称为贵金属的分析性质。对于贵金属而言，元素的性质和晶体结构、相关元素的化学性质是影响贵金属分析的主要因素。

1.3.1 元素的性质和单质的物理性质

与贵金属分析相关的贵金属元素的性质和单质的物理性质见表 1.1^[3,4]。从表 1.1 中可见，贵金属的晶体结构主要以面心立方结构和密集六方结构为主。金、银、铂、钯、铱和铑均为面心立方晶体结构，晶胞参数 a 分别为 0.4079nm、0.4086nm、0.3924nm、0.3891nm、0.3839nm 和 0.3803nm。钌和钨为密集六方晶体结构，晶胞参数分别为：钌 $a=0.2734\text{nm}$ 、 $b=0.2734\text{nm}$ 、 $c=0.4317\text{nm}$ ，钨 $a=0.2706\text{nm}$ 、 $b=0.2706\text{nm}$ 、 $c=0.4282\text{nm}$ 。金和银的晶格和晶胞参数上的相似性决定了金和银特别容易形成互熔合金（固溶体），而且金银合金中金和银的比例没有任何限制。相对于金和银而言，同属于面心立方晶胞的铂、钯、铱、铑的晶胞参数更接近，更容易相互之间以及与属于六方晶胞的钌和钨形成合金和金属间化合物。

贵金属的密度都很大，其中的钌和铱是所有金属中密度最大的金属，分别为 22.48g/cm^3 和 22.42g/cm^3 。银的密度接近轻铂族，金的密度接近重铂族。表 1.1 中所列的贵金属的颜色为常见的大块固体的颜色，需要指出的是，随着晶体颗粒的变小，贵金属丰富的色彩将逐渐退化，当颗粒度小到纳米级时，无论是银或金所呈现的颜色均为黑色。

金和银都具有良好的可锻性和延展性。金可压成厚 0.0001mm 的箔，这样的金箔透明，所透过的光为绿色。金、银可拉成直径小于 0.001mm 的细丝。金、银的导热性、导电性非常好。银的导电性胜过其他金属，金仅次于银和铜。金的蒸气压大大低于银。银的挥发性在高温下相当高，并且在氧化气氛下比还原气氛下更高。金是唯一在高温下不易氧化的金属。

铂族金属中的钯在空气中或氧气流中加热到 800°C 会被氧化成 PdO ，温度升到 820°C 开始分解，高于 870°C 完全分解成金属钯，但冷却过程中又有部分氧化成 PdO 。因此，在用酸溶解时会有少量不溶物，溶解前在加热条件下通入氢气还原可使之完全溶解。

钌、钨都易氧化，在氧气存在下加热，易氧化成四氧化物而挥发。其氧化物有刺激性，毒性大。除钌、钨具有较大的挥发性外，其他铂族金属可以承受高温下的长时间加热。铂在 1000°C ，铑、铱在 2000°C 高温条件下可形成挥发性氧化物，因而在重量分析中应注意，须在保护气氛中灼烧成金属后称重。

铂具有优良的热电稳定性、高温抗氧化性和高温抗腐蚀性。钯能吸收比其体积大 2800 倍的氢，并且氢可以在钯中自由通行。铱和铑能抗多种氧化剂的侵蚀，有很好的力学性能。钨能与氮结合，但不起化学反应。钌很脆和很硬，体积弹性模量最大。钌、钨都易氧化，其氧化物有刺激性，毒性大。

铂族金属中，加工性能最好的是铂、钯，可将它们拉成直径为 0.001mm 的细丝，并且可轧成厚度为 $0.127\mu\text{m}$ 的箔片。但纯铂、纯钯的强度较差，为提高铂、钯强度，改善其抗蠕变性能，铂中常加入铑、铱，而钯中常加入银、铜。铂与铱不能进行冷加工，钌和钨几乎不能加工而仅用来生产合金。除钌、钨具有较大的挥发性外，其他铂族金属可以承受高温下的长时间加热。

贵金属在元素周期表中处于第五、第六长周期，属于 d 区元素，其物理、化学性质十分相

似，尤其在周期表中上下对应的元素最为相近，如钨与钼、铑与铱、钯与铂。银和金也有一些相似之处。横列次序相邻元素在性质上就有很大不同。铂所在的第Ⅷ族共有 9 种元素，其中铁、钴、镍性质更为接近，通常称为铁系元素。第二、第三过渡系的另外 6 种元素的化学性质都很相似，称为铂系元素。这是铂族元素分离提取的化学基础。

贵金属的电离电位较高，决定了它们在常温下是很稳定的，不易与酸、碱和很多活泼的非金属元素反应。贵金属均具有 d 电子层，决定了所有元素都是变价的，并且有形成配合物的性能和趋势。铂族金属在化合物上有不同的氧化态，最可能和最有代表性的在周期表中从上至下和从右至左而增大。

表 1.1 贵金属元素原子的性质和单质的物理性质

性质	银(Ag)	金(Au)	铂(Pt)	钯(Pd)	铱(Ir)	铑(Rh)	锇(Os)	钌(Ru)
英文名	silver	gold	platinum	palladium	iridium	rhodium	osmium	ruthenium
原子序数	47	79	78	46	77	45	76	44
相对原子质量	107.88	196.97	195.09	106.4	192.2	102.91	109.2	101.07
基态电子层结构	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
主要氧化态	+1, (+2), (+3)	+1, (+2), +3	(+1), +2, +4	+2, +4	(+2), +3, +4, (+6)	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +6, +8	+3, +4, +6, +8
原子半径/pm	144.4	144.2	138.8	137.6	135.7	134.5	134	132.5
离子半径/pm	126(+1), 97(+2)	137(+1), 91(+3)	85(+2), 70(+4)	86(+2), 64(+4)	64(+4)	75(+3)	65(+4), 60(+6)	63(+4)
第一电离能/eV	7.567	9.225	9.0	8.34	9.1	7.46	8.7	7.37
电负性	1.93	2.54	2.28	2.20	2.20	2.28	1.52 ^①	1.42 ^①
晶体结构	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	密集六方	密集六方
颜色	银白色	黄色	银白色	银白色	银白色	灰白色	灰蓝色	灰白色或银色
熔点/℃	961.93	1064.43	1772	1552	2410	1966	2700	2310
沸点/℃	2212	2807	3827	3140	4130	3727	>5300	2900
密度/(g/cm ³)	10.5	19.3	21.45	12.02	22.42	12.4	22.48	12.30

① 电负性为 Allred-Rochow 值。

注：电负性为 L. Pauling 值。

1.3.2 贵金属单质的分析性质

1.3.2.1 贵金属与无机试剂的反应

(1) 贵金属与无机酸的反应

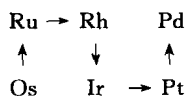
① 金和银 金与单一的 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 不反应，但溶于 HCl-HNO₃ 和有氧化剂存在的 HCl 中。常用的氧化剂有 H₂O₂、KMnO₄、KClO₄、KBrO₃、KNO₃ 等。由于 HCl 与氧化剂混合产生新生态氯，对金属有强烈的腐蚀作用。金可以溶解于下列溶液中：王水溶液、硫脲溶液、碱金属氰化物溶液、I₂-I⁻ 溶液、Br₂-Br⁻ 溶液、Cl₂-Cl⁻ 溶液、硫代硫酸盐溶液、亚砷基氯化物溶液、石灰-硫黄合剂、铵盐存在下的混合酸、碱金属氯化物存在下的铬酸以及含有 Fe³⁺ 离子的盐酸等溶液。其中王水溶解金的速率最快。

在有强氧化剂存在时，金能溶于某些无机酸中，如碘酸 (H₅IO₆)、硝酸。有二氧化锰存在时金溶于浓硫酸。金也溶于加热的无水硒酸 H₂SeO₄ (非常强的氧化剂) 中。含 Fe³⁺ 的硫脲酸性水溶液也是金的很好溶剂。此外，可溶解金的其他溶剂还有氯水、溴水、溶有 KI 或 HI 的碘液等。在所有场合下金溶解都是形成相应的配合物，而不是以 Au⁺ 或 Au³⁺ 这样的简单离

子出现的。因此使金溶解的条件一是要有氧化剂，二是要有配合剂。

银在常温条件下与 HNO_3 反应生成 AgNO_3 ，与浓 H_2SO_4 反应生成 Ag_2SO_4 ，但与稀 H_2SO_4 和 HCl 不反应。

② 铂族金属 铂系元素比铁系元素有更高的惰性，对酸很不活泼。铂系元素的活泼性在周期内从左向右增大，这种变化正好与铁系相反。铂系元素对酸的活性按下述箭头所指的顺序依次增大：



前两对在常温下不溶于王水，Pt 则可溶。

Pd 是铂系中最活泼的，可溶于浓 H_2SO_4 和热浓 HNO_3 。不溶于 HCl ， HCl 与氧化剂（如 H_2O_2 、 Cl_2 ）的混合物能溶解铂和钯。

海绵锇粉与浓 HNO_3 加热下反应生成 OsO_4 。钷与浓 H_2SO_4 反应生成 OsO_4 。

海绵铑与浓 H_2SO_4 反应生成 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

铂族金属与酸的反应速率主要取决于它们的形态，呈颗粒状的，其粒度越小，反应越快；呈块状的反应缓慢。

铂族金属与其他较活泼的金属可生成金属间化合物或合金，由于这些外来杂质的催化作用使铂族金属较易溶解。常见的金属间化合物有 PtZn 、 PtSn 、 PtPb 、 Pt_3Pb 、 PtPb_4 、 PdZn_2 、 Pd_3Pb 、 Pd_3Pb_2 、 Rh_2Pb 、 RhPb_2 、 RhZn_2 、 Rh_3Zn_2 、 RhSn_3 、 IrSn_2 、 RuSn_3 等。为了将块状或大颗粒的铂族金属分成细微粒状，多用锌、锡、铅、铝等金属与其共熔，再用稀酸溶解除去共熔的活泼金属，即得到分散程度很好的铂族金属粉末，然后选用适当的溶剂进行溶解。

(2) 贵金属与无机碱和其他试剂的反应 在高温条件下，粉状贵金属与碱性氧化物反应生成相应的贵金属氧化物。常用的有 Na_2O_2 高温熔融法和 BaO 高温烧结法。熔融或烧结后的物料经水浸、酸化，可以将贵金属转化为可溶性盐溶液。这两种方法适用于难以用无机酸溶解的铑、铱、钷、钌，其缺点是引入杂质太多。

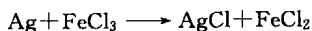
一般的碱溶液对贵金属没有腐蚀作用，当通入氯气时，对贵金属有较强的腐蚀作用。贵金属与 NaCl 混合经加热并通入氯气，可制成相应的氯化物，其中钷的反应速率最快；钌产生多种状态的氯化物；铂的氯化物在氯化温度超过 650°C 条件下挥发；钯的氯化物若无 NaCl 存在则挥发；铑、铱生成 $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ 、 $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ ，用于铑、铱标准溶液的制备。

1.3.2.2 贵金属的氧化还原性

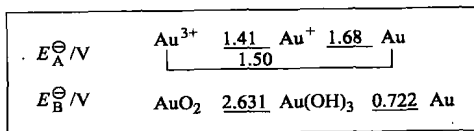
(1) 银的氧化还原性质 银是元素周期表中的 47 号元素，核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ 。银的特征价态是银 (I)。

在一般化学反应中，银都是以银 (I) 存在，只有用强氧化剂臭氧或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化时才得到银 (II)，在 $c(\text{HClO}_4) = 6 \sim 11.5 \text{ mol/L}$ 介质中很稳定。

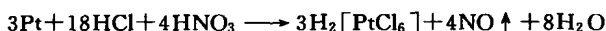
金属银具有较强的还原性，它能够还原 FeCl_3 、 HgCl_2 等物质，如用银片处理氯化铁的水溶液时，发生如下反应：



(2) 金的氧化还原性质 金的常见价态是 $\text{Au}(\text{III})$ ，是一种很强的氧化剂，其标准电位为 1.50V，金很难被氧化成 $\text{Au}(\text{III})$ ，而 $\text{Au}(\text{III})$ 很容易被还原为金属。电动序在金之前的镁、铝、锌、铁等金属及 SnCl_2 、 TiCl_3 、 SO_2 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 NaNO_2 、联胺、羟胺、抗坏血酸、氢醌、草酸、甲酸钠等均可以还原 $\text{Au}(\text{III})$ 。金的元素电势图如下：



(3) 铂的氧化还原性质 铂有+2、+3、+4、+5和+6等多种氧化态，常见的价态是Pt(II)和Pt(IV)，在溶液中很稳定，强氧化剂和强还原剂才能使之相互转化或者被还原为金属Pt。铂的化学稳定性很好，不溶于任何一种单一酸，但可溶于王水：



铂也溶于HCl-H₂O₂、HCl-HClO₄的混合溶液中。有空气存在时铂也能缓慢地溶解在盐酸中。

(4) 钯的氧化还原性质 被氢饱和的钯即具有相当的还原性。钯是铂系金属中最容易被氧化和最活泼的金属。钯的特征价态是Pd(II)。

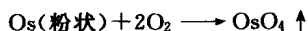
(5) 铑的氧化还原性质 在铑的多种氧化态中，+1和+3是最重要的氧化态，+3氧化态的铑最常见。将铑置于空气或氧气中加热至约600℃，在其表面有氧化物(Rh₂O₃)形成：



(6) 铱的氧化还原性质 铱的特征价态是Ir(III)和Ir(IV)，在酸性溶液中多种氧化剂或还原剂可使其相互转化。铱对酸的化学稳定性很高，不溶于普通的酸，甚至不溶于王水，只有当强氧化剂，如NaClO₃存在时加热到120℃的情况下才与盐酸反应，或者颗粒极小的铱粉溶解于王水中。粉状的铱在赤热情况下与氧化合生成IrO₂，块状的则只生成氧化膜。

(7) 钌的氧化还原性质 钌在氧气中灼烧得到稳定的RuO₄，是钌的最重要氧化物。钌在化学性质上的突出特点是钌有多种价态(VIII)、(VI)、(IV)、(III)、(II)、(I)，各个价态的化合物都能存在。

(8) 锇的氧化还原性质 锇与钌有很多相似之处，其特征价态是Os(VIII)、Os(VI)，具有多种价态且各个价态的化合物都能存在。锇是铂系元素中最容易和氧反应的金属。室温下粉状锇就可以被空气中的氧气氧化成为OsO₄气体，OsO₄在分析上是一种重要的氧化物。块状锇则需要温度高于400℃时才能发生这种反应：



在酸性溶液中，用HNO₃作氧化剂，于100℃下蒸馏锇酸盐，可得到挥发性的OsO₄。在同样条件下钌酸盐不发生类似反应，这是锇与钌相互分离的基础：



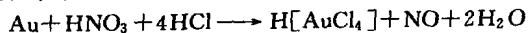
1.3.3 贵金属化合物的分析性质

贵金属的简单化合物在分析上的重要性远比不上其配合物，尤其是铂族金属，其配合物种类繁多，数量巨大，在分析上常遇到的铂族金属化合物多为配合物形态。常见的配位基团有F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、H₂O、OH⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻、S²⁻、SCN⁻、NH₃、NO、NO₂、PH₃、PF₃、PCl₃、PBr₃、AsCl₃、CO、CN⁻和多种含S、N、P的有机基团。现只介绍与贵金属分析化学有关的部分化合物和配合物。

1.3.3.1 贵金属无机化合物

(1) 贵金属的氯化物和氯配合物 贵金属分析中最重要化合物是氯化物和氯配合物，它是多数贵金属标准溶液的主要形态，也是贵金属分析化学中常见形态，常用于贵金属的测定及分离等分析操作。

① 金 王水溶金反应往往是金的分析和深加工的第一步。其反应式为：



在反应过程中会生成少量的H[Au(NO₃)₄]，当有过量盐酸存在并加热时，H[Au(NO₃)₄]转化为H[AuCl₄]。H[AuCl₄]（氯金酸）是金的最重要的卤配合物。

H[AuCl₄]是中等强度的酸，其水溶液在高于150℃时会部分分解并有Au析出。即使在室温下，H[AuCl₄]也有一定程度的分解，其稳定性依赖于金的浓度和溶液的酸度。总的来说，金溶液浓度越稀，pH值越高，则稳定性越差。有资料报道，Au(III)在12~258mg/L、

pH 值在 0~2 范围内放置 400d 的最大损失率为 0.4%，检查变化后的溶液，发现有金属状态的金存在。当 Au(Ⅲ) 溶液 pH>3 时，还显示出有颜色的变化，pH=3~7 时呈黄色至桃红色，pH>7 时呈蓝色或紫色。当 Au(Ⅲ) 的浓度很低时，它可被玻璃器皿或石英器皿吸附，pH=2 时吸附量最大，玻璃器皿的吸附率约为 30%，而石英器皿的吸附率高达 60%。实验还发现，Au(Ⅲ) 的稀溶液不能用滤纸过滤，在 pH=2~7 时，用滤纸过滤金的损失率达 40% 左右。上述情况在金的分析中需要特别引起重视。氯金酸盐比 H[AuCl₄] 稳定，为了防止 H[AuCl₄] 加热蒸发时局部过热而分解，可以加一定量的碱金属氯化物 (NaCl 或 KCl)，使其形成相对稳定的氯金酸盐 M[AuCl₄]。

H[AuCl₄] 容易被乙醚、乙酸乙酯、异戊醇和磷酸三丁酯等有机溶剂萃取。用乙醚在 3mol/L HBr 溶液中萃取金的萃取率可达 99%。金的萃取在分析和湿法分离提取中被广泛采用。

H[AuBr₄] 在水中的溶解度比 H[AuCl₄] 小，但比 H[AuCl₄] 更容易被乙醚 (特别是异丙醚) 等溶剂萃取。从铂族金属中分离金时，常把金转化成 [AuBr₄]⁻，再用乙醚等溶剂萃取分离出金。

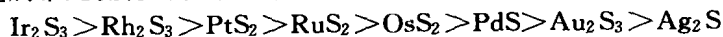
② 银 分析时多以 AgCl 形式从其他贵金属中分离银。作为 AgCl 沉淀时，控制 Cl⁻ 浓度是很重要的，Cl⁻ 浓度过高易形成一系列配离子而使沉淀不完全。在浓 AgNO₃ 溶液中，AgCl 可形成 [Ag₂Cl]⁺ 并使其溶解度增大。AgCl 易溶于氰化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐溶液和氨水，生成相应的配合物。

③ 铂族金属 [PtCl₆]⁻ 是用王水溶解铂，再用 HCl 反复处理后制成的。黄色微溶的氯铂酸盐 (或棕色的氯钯酸铵) 可用于铂 (或钯) 的分离和提纯，以水合肼还原得到纯净的铂 (或钯)。在 NaBrO₃ 存在下，Pt(Ⅳ) 的氯配合物的水解产物易溶于水，而铑、铱、钯、钌等生成含水氧化物沉淀，利用此性质与其他铂族金属分离，这就是俗称的 NaBrO₃ 水解法。

在所有铂族金属的氯配合物中，钯的氯配合物更易水解，Cl⁻ 浓度高时对外水解有一定的抑制作用。王水溶解钯，再用 HCl 反复处理后制成 H₂[PdCl₄]，它仅存在于溶液中，当蒸发至干时只能得到 PdCl₂，再用 HCl 处理又变成 H₂[PdCl₄]。Pd(Ⅳ) 的氯配合物仅在氧化剂存在时才稳定，有还原剂、用 HCl 处理或加热煮沸其水溶液都能还原为 Pd(Ⅱ)。

钌的氯配合物是用 RuO₄ 与 HCl 反应制取，用不同浓度的 HCl 可得到不同价态的配合物，高浓度的 HCl 介质得出低价钌的配合物。随溶液中 Cl⁻ 和 H⁺ 浓度的变化可生成不同颜色的钌配合物。这主要也是生成多种含水、羟基的氯配合物所致。

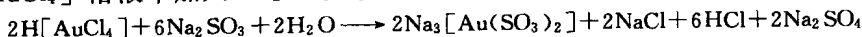
(2) 贵金属硫化物、亚硫酸盐配合物、硫代硫酸盐等及其配合物 形成硫化物是贵金属的共性，贵金属的硫化物均不溶于水，但难易程度不同。其中 Ir₂S₃ 生成较难，而 PdS、Ag₂S 较容易形成。贵金属常见硫化物在水中溶解度的减小顺序为：



在贵金属的氯化物或氯配合物 (银的硝酸盐) 溶液中通入 H₂S 或加入碱金属硫化物即得到相应的硫化物。

可以通过生成硫化物沉淀的办法回收贵金属，并且与其他贱金属分离。这一点也被用于铂族金属元素的测定，但铂族金属硫化物通常无一定的组成，并且易形成胶体，其中往往夹杂有碱金属和单质硫，因而不宜直接用于重量法分析。

向 H[AuCl₄] 溶液中加入 Na₂SO₃ 时，Au(Ⅲ) 溶液褪色形成亚硫酸盐配合物：



当 pH=8~10 时，Na₂SO₃ 可以定量地将 Au(Ⅲ) 转变为 Au(Ⅰ)，并且生成稳定的配合物，因此 Na₂SO₃ 可作为反相色谱分离金的淋洗液。

过量的 Na₂SO₃ 可将 [Au(SO₃)₂]³⁻ 还原为 Au，这一点被用于金的重量法分析，以及从 H[AuCl₄] 溶液中还原回收金。