序

本书终于脱稿了，对我们来说如释负重。心情既高兴又不安：高兴的是能够把建国三十年来以及国外有关贵金属分析的先进经验荟萃成书，实现了我们报效祖国建设的愿望；不安的是由于我们的知识和编写条件的局限性，书中难免存在错误和不妥之处。然而，我们还是将此书奉献给读者，期望它能够在祖国的建设中起到一定的作用。

近代贵金属分析发展很快，在分析化学领域中已独树一帜，在火法富集方面，古典的铅试金法有新的突破，锍试金、锑试金、铋试金也相继涌现。这些年来，还出现了许多新的可靠的湿法分离、富集手段。测定方法上攻克了痕量铂族元素的分析难关。比色法、容量法、极谱法、原子吸收法、化学—光谱法、试金—光谱法都成功地应用于贵金属的分析中。我们在编著此书时，试图反映出建国以来我国在贵金属分析工作方面的突出成就，力求反映世界近代贵金属分析的先进技术。从成千上万的贵金属分析文献资料中，结合我们历年来的工作经验，荟萃出灵敏、准确、实用的分析方法，总结了行之有效或确有前途的富集分离手段，以便适应当前我国贵金属生产崛起的急切需要。

本书分为六章，分别叙述贵金属的地球化学特性；与分析化学有关的贵金属化合物的性质；详细阐述包括铅试金、锡试金、锍试金、锑试金、铋试金等火试金方法原理；综合总结出贵金属的湿法富集分离手段，以及贵金属分析的测定方法。书中还列举了一些应用实例，供读者在实际工作中参考。

本书由蔡树型、黄超两同志主笔。还邀请富有工作经验的徐纪宏（第五章第五节）、陈寿根（第五章第七节）、舒伯崇（第五章第六节）、张石林（第三章第五节）等四位同志参加部分章节的编著工作。

在该书编著过程中得到冶金部黄金情报网、西安建筑工程学院杨丙雨同志和地质矿产部矿产综合利用研究所的林玉南同志的大力支持和帮助。还得到作者所在单位（冶金部地质研究所、湖南冶金地质研究所）的领导和同志们的大力支持和帮助。书稿承浙江大学化学系叶率官副教授审阅。在此一并表示敬意和感谢。

由于我们缺乏经验，加之编写时间仓促，书中存在的错误和不妥之处，欢迎广大读者提出宝贵意见。

一九八〇年八月

38269

目　　录

第一章　概　论 …… 1
参考文献 …… 6
第二章　贵金属及其与分析化学有关的化合物的性质 …… 7
第一节　贵金属的物理化学性质 …… 7
一、贵金属的物理性质 …… 7
二、贵金属的化学性质 …… 8
第二节　与分析化学有关的贵金属化合物的性质 …… 14
一、金的化合物 …… 14
二、银的化合物 …… 18
三、铂族金属的化合物 …… 22
参考文献 …… 37
第三章　火试金法 …… 38
第一节　试金器皿 …… 38
一、坩埚 …… 39
二、灰皿 …… 39
三、焙烧皿 …… 41
第二节　火试金法中的常用试剂 …… 41
一、熔剂 …… 41
二、还原剂 …… 43
三、氧化剂 …… 44
四、脱硫剂 …… 45
五、硫化剂 …… 45
六、捕集剂 …… 46
七、覆盖剂 …… 48
第三节　熔炼 …… 49
一、还原反应 …… 49
二、氧化反应 …… 52
三、硫化反应 …… 53
四、熔渣 …… 54
第四节　铅试金法 …… 59
一、析取皿法 …… 60
二、坩埚试金法 …… 62
三、铅试金对贵金属的富集效果 …… 73
四、贵金属在铅扣中的分布 …… 81
五、铅扣的灰吹 …… 82
六、铅扣中贵金属的湿法分离 …… 96
七、分金 …… 98
八、铅试金法在测定贵金属中的应用 …… 100

质级地质论坛：http://bbs.zs001.com/

九、铅试金的操作要点 …… 102
第五节 铋试金法 …… 102
一、贵金属的捕集 …… 103
二、铋扣的灰吹 …… 105
三、铋试金法的应用 …… 106
第六节 镍锍试金法 …… 108
一、试金原理和熔炼 …… 108
二、镍锍扣的溶解 …… 110
三、镍锍试金法的应用 …… 111
第七节 锑试金 …… 113
一、锑试金的熔炼 …… 114
二、锑扣的灰吹 …… 115
第八节 其它试金法 …… 116
一、锡试金法 …… 116
二、铜铁镍试金法和铜试金法 …… 117
第九节 试金前样品的预处理 …… 119
一、焙烧 …… 119
二、过氧化钠烧结 …… 120
三、用硝酸浸取 …… 121
四、用硫酸浸取 …… 121
五、用盐酸浸取 …… 121
参考文献 …… 122
第四章 富集与分离 …… 124
第一节 金的富集与分离 …… 124
一、溶剂萃取 …… 124
二、离子交换树脂、吸附树脂富集与分离金 …… 132
三、萃取色谱富集分离 …… 136
四、泡沫塑料富集分离 …… 138
五、活性炭富集分离 …… 139
六、无机共沉淀吸附分离 …… 143
第二节 银的富集与分离 …… 145
一、双硫腙萃取富集 …… 145
二、磷酸三丁酯萃取富集 …… 146
三、含硫的大环化合物的萃取富集 …… 147
第三节 铂、钯、铑、铱的富集与分离 …… 147
一、溶剂萃取 …… 148
二、离子交换树脂和螯合树脂 …… 152
三、反相萃取色谱 …… 154
四、沉淀分离法 …… 156
五、铱的蒸馏分离 …… 160
第四节 锇和钌的富集和分离 …… 162
一、锇、钌的蒸馏 …… 162
二、萃取分离锇、钌 …… 168

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

参考文献 …… 168
第五章　贵金属的测定方法 …… 172
第一节　贵金属矿物岩石分析物料的取样、加工和试样的分解 …… 172
一、贵金属矿物岩石分析物料的取样和加工 …… 172
二、待测试样的熔烧与分解 …… 176
第二节　光度法 …… 180
一、金 …… 181
二、银 …… 190
三、铂 …… 197
四、钯 …… 203
五、铱 …… 209
六、铑 …… 212
七、锇 …… 214
八、钌 …… 217
第三节　动力学法 …… 219
一、测量方法 …… 220
二、金 …… 221
三、银 …… 221
四、铂 …… 225
五、钯 …… 226
六、铱 …… 229
七、铑 …… 231
八、锇 …… 232
九、钌 …… 235
十、锇、钌的同时测定 …… 236
第四节　容量法 …… 238
一、金 …… 238
二、银 …… 243
三、铂族金属 …… 245
第五节　原子吸收法 …… 248
一、金 …… 250
二、银 …… 258
三、铂族金属 …… 261
第六节　极谱法 …… 271
一、金 …… 271
二、银 …… 272
三、铂族金属 …… 273
第七节　发射光谱法 …… 283
一、金 …… 283
二、银 …… 287
三、铂族金属 …… 290
参考文献 …… 302

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第一章　概　　论

贵金属是指钌、铑、钯、银、锇、铱、铂、金八个元素，在周期表上位于第五周期和第六周期，原子序数是44～47及76～79。它们的物理和化学性质接近，在火法试金富集的行为中有相似之处，所以把它们归纳在一起，统称为贵金属。其中钌、铑、钯、锇、铱、铂的性质更为接近，称这六个元素为铂族元素或铂族金属。贵金属的一些物理、化学常数列于表1-1中。

表 1-1　贵金属的一些物理、化学常数[1]

名　称 符　号	钌 Ru	铑 Rh	钯 Pd	银 Ag	锇 Os	铱 Ir	铂 Pt	金 Au
原子序数	44	45	46	47	76	77	78	79
原子量	101.7	102.91	106.40	107.87	190.20	192.22	195.09	196.97
原子结构	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$4d^{10}5s^1$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$	$5d^{10}6s^1$
未成对电子数	4	3	0	1	4	3	2	1
原子体积（厘米³/克原子）	8.3	8.3	8.9	10.3	8.4	8.5	9.1	10.2
原子半径（Å）	1.25	1.25	1.28	1.34	1.26	1.27	1.30	1.34
离子半径（Å）	0.69(+3) 0.67(+4)	0.68(+3)	0.80 (+2) 0.65 (+4)	1.26 (+1) 0.89 (+2)	0.69 (+6) 0.88 (+4)	0.68 (+4)	0.80 (+2) 0.65 (+4)	1.37(+1) 0.85(+3)
第一电离势（电子伏特）	7.364	7.46	8.33	7.574	8.5	9.0	9.0	9.22
氧化态	(4)3,2,6,8,5,7	(3),4,2,1,−1	(2),4,3,0	(1),2	(4),8,6,2,3,5	(4),3,2,6,0	(4),2,3,0,5,6	5,(3),1
结晶结构	六方体	面心立方体	面心立方体	面心立方体	六方体	面心立方体	面心立方体	面心立方体
密度（克/厘米³）	12.3	12.4	11.4	10.5	22.48	22.42	21.45	19.3
熔　点（℃）	2250	1966	1552	960.8	3000	2443	1769	1063

注：氧化态一栏中有（　）号为最稳定的价态。

贵金属具有优良的抗腐蚀性、稳定的热电性、优异的感光性、高温抗氧化性以及良好的催化性能，在工业上和实验室内被广泛应用，特别在国防、化工、石油精炼、电子工业上是不可缺少的重要原料。每年需要的贵金属量是很可观的，例如在硝酸生产中，用铂作催化剂，催化原料中的氢氧化氨为氧化氮，来制造硝酸，每年要耗损八吨铂，占铂年产量的14%[2]。贵金属除了在工业上的用途外，还发现铂的一些络合物具有有效的抗癌性。其中特别是顺式二氯二氨合铂(Ⅱ)、顺式四氯二氨合铂等，能够有选择地结合于脱氧核糖核酸（DNA），阻碍DNA的机能。由于铂族金属和金、银有很多方面的用途，促进了贵金属分析的发展。

贵金属元素在地壳中的平均含量很低，见表1-2。但是它们在某些矿床中较为富集。银

表 1-2　贵金属在地壳中的平均含量[3]

贵金属元素	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
克拉克值	1×10^{-5}%	5×10^{-7}%	1×10^{-6}%	5×10^{-7}%	1×10^{-7}%	1×10^{-7}%	5×10^{-7}%	5×10^{-6}%

可达10^{-1}%以上，金在10^{-2}%以上，铂族金属可达10^{-4}%以上。

金矿有山金矿和砂金矿之分。山金矿多呈充填脉状，故亦称脉金矿。构成矿脉的填充物质以石英为主，也有方解石、重晶石、白云石。最常见的伴生矿物有毒砂、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辰砂、辉锑矿等硫化矿物，还有白钨矿、萤石等。砂金矿为原生金矿经风化搬运沉积而成。金也富集在某些铜矿床、黄铁矿床和砾岩中。

独立的银矿床较少，银常伴生在铜矿、铅锌矿和其它多金属的硫化物矿床中。

铂族金属主要富集在与超基性岩和基性岩有关的铜镍矿床、铬铁矿床和砂矿床内。铜镍矿床中所含的铂族元素以钯、铂为主，其次是铑、钌、锇、铱。铬铁矿中所含的铂族金属以锇、钌、铱为主。近年来在某些铜矿床、钼矿床和炭质页岩内的金属层位中也发现了有铂族金属，例如某地的矽卡岩铜矿的铜精矿中含钯高达1.6克/吨、铂0.3克/吨。

贵金属在矿床中存在的状态，大部分是以独立的矿物形式存在。在金矿床中，金的矿物以自然金为主。铂经常以砷铂矿的形式出现在铜镍矿或其他矿床中。贵金属矿物的比重很大。一般在10以上，也有比重达20左右的矿物，如自然金的比重在18左右，铱锇矿在20以上。贵金属在矿床中的品位很低，又是以比重大的独立矿物存在，矿物的粒度大小差异很大，如自然金，有大至几十公斤重的巨块，也有肉眼难辨的小块[12]，这就决定了贵金属在矿床中和分析样品中分布的不均匀性，因此在分析取样时，贵金属在样品中的代表性应引起足够的重视。

地质、矿山部门的分析样品，由于采样的地点、层位不同，试样中所含的伴生矿物也不相同。为了便于火法试金的配料，按样品中矿物的组成，将试金样品分为四类，样品中以石英为主的，叫做硅酸盐矿；除含石英外，还有多量的方解石、白云石等碳酸盐矿物的样品，这些称为碳酸盐矿。含有较多量的黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿、毒砂等硫化物的样品，称之为硫化矿；这些硫化矿物经过长期的地质作用，氧化成氧化物，含大量金属氧化物的样品叫做氧化矿。

近年来在矿物学的研究中应用了电子探针技术，发现了许多新的贵金属矿物，从而对贵金属矿物了解得更多了。现将一些主要的矿物列于表1-3中[4,7~11,13,14]。从表中了解贵金属矿物的组成、比重、可溶性、硬度等常数，对贵金属分析样品的取样、加工、溶解、分离都有帮助。

金、银的火法试金在国内外已有悠久的历史，12世纪英国已将灰吹法作为公认的检定方法，1343年法国提出了分金技术。在16世纪中期，在欧洲已有不少论述试金法的著作，其中记载的方法，接近于现在所用的方法。我国在15～16世纪明代的著作中已经详细地记载了与试金分析有关的金属铅定量捕集银的方法；铅银合金的灰吹法分离；金与银定量分离等技术。在《天工开物》中记载[15]："欲去银存金，则将其金打成薄片，剪碎，每块以土泥裹涂，入坩埚中鹏砂（即硼砂）焙化，其银即吸入土内，让金流出，以成足色。然后，入铅少许，另入坩埚内，勾出土中银，亦毫厘具在也"。这段记载说明了当时已经掌握了金与银的分离方法，以及明确地提出金属铅捕集银是定量的。关于灰吹法的应用，在明代著作《菽圃杂记》[6]中已有记载："……次就地用上等炉灰❶，视铅驼（富银的银铅合金）大小，作一浅灰窠（即大灰皿），置铅驼于灰窠内，用炭围叠侧，扇火不住手……，

❶ 即木炭灰。相当于试金法鼻祖阿格里科拉（Agricola）时代作为灰皿原料的桦树灰。

表 1-3 常见贵金属矿物表

名　　称	化学式	主要组分含量（%）	杂质组分含量（%）	可溶性	比重（克/厘米³）	摩氏硬度
自然金	Au	Au>80	Ag4～15，混入少量Bi.Pt,Ir,Rh,Cu等	溶于王水	15.6～18.3	2～3
碲金矿	Au, Te			溶于王水，溶在硝酸中分解析出金	9.1～9.4	2.5～3
碲金银矿[7]	Au,Ag_3,Te	Au 24.5 Ag 40.85 Te 33.26	Cu 0.63, Fe 0.24, Hg 0.03, Se痕		9.09	显微硬度 43～45 公斤/毫米²
碲铅铜金矿[8]	Au_2,Cu_2, Pb, Te	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			显微硬度 381公斤/毫米²
碲铅铁铜金矿[15]	$Au_5(Cu,Fe)_3$ $(Te,Pb)_2$	Au 60.50 Ag 2.79 Cu 13.17 Fe 0.85 Pb 12.13 Te 9.92 Se 0.09			14.12	显微硬度 212公斤/毫米²
硫金银矿[14]	Ag_3AuS_2		Cu≤4%		8.34	
硫金银矿①	$(Ag_3,Au)_4S_2$				7.95	2.84
金银矿	Ag, Au	Au20～28 其余为Ag				
自然银	Ag	Ag74.12～95.02	Cu 0.11～0.78, Ni0.01～2.02 Hg 0.18～4.0, As 0～9.11 Co 0.18～2.05, Fe 0.10～0.74 Mn 0.01～0.34, Ca 0.74～1.10 Mg 0.02～1.0	溶于硝酸	10.1～11.1	2.5～3
自然钌②	Ru	Ru91.1～100				
自然钯	Pd	Pd 86.2～100	Pt 0～1.6, Rh0～3 Pb 0～8.1, Os 0～0.7 Ru 0～0.2, Ir 0～0.2 Au, Ag, Cu少	王水硝酸	10.84～11.97	4.5～5.0
自然铂	Pt	Pt 84～98	Pd 0～7.9, Ir 0～5.0, Rh 0～1.4 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		21.5	4.0～4.5
铁铂矿	$PtFe_3$— Pt<2Fe	Pt 62.1～83.5 Fe 12～27	Pd 0～3, Ir 0～3.8, Rh0～1.9 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	王水	12～15	4.0～4.5
等轴铂铜矿[9]	Pt_4Cu_5	Pt 68.5～73.8 Cu 28.5～31			14.5	3.5

http://bbs.3s001.com/ 地质论坛

续表 1-3

名　　称	化学式	主要组分含量（%）	杂质组分含量（%）	可溶性	比　重（克/厘米³）	摩氏硬度
伊逊矿（又名铟铂矿）[10]	Pt 66.0 In 32.5			不溶于盐酸、硝酸、磷酸		
铱铂矿	Pt_2Ir—$Pt_{12}Ir$	Pt 48.3～77 Ir 7～27.8	Ru 0～68，Pd 0～0.79，Rh 0～6.86 Os痕～11.5，Ag 0～1，Ni 0.86～4 Cu 0.01～3.3，Fe 0～11.6	不溶	17～19.5	4.13～5.9
锇铱矿	IrOs—Ir_4Os	Ir 46.8～77.2 Os 18.0～49.3	Ru 0～7.6，Rh 0～4.44，Pt0～23.0 Au 0～痕，Pd 0～1.73，Fe 0～2.4 Cu 0～1，Ni 0～痕，W 0～3.0	不溶	17.1～21.1	6.9～7.1
铱锇矿	$Os>_1Ir$—$Os_{0.5}Ir$	Os 41.8～86.5 In 12.3～48.9	Ru 0～8.9，Rh 0～4.5，Pt 0～13.6 Fe 0～1.5，Cu 0～0.7，W 0～1.9	不溶	20.0～22.5	6.0～6.7
锡铂矿	Pt_3Sn_7	Pt 63 Sn 21	Pd 1.12，Cu 0.4，Fe 1.0 Ni 0.5，Au 0.1			3～4
锑钯矿	Pd_3Sb	Pd 70.35～73 Sb 25～27.95	In、Rh、Pt、Au、Ag Fe痕 Fe_2O_3 0.9	易溶于热王水	9.0～9.5	4～5
碲铂矿	PtTe	Pt 54.8 Te 42.3				
黄铋碲钯矿	Pd(Te,Bi)	富碲者 Pd 38.8～45.9 Te 36.1～38.0 Bi 17.2～20.1	Pt 0～1.1			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			
铋碲铂钯矿	(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 0.08～2.4			
铋碲镍钯矿	(Pd，Ni)(Te，Bi)₂	富钯者 Pd 11.5～14.4 Ni 1.7～5.3 Bi 43.0～56.0 Te 30.2～36.7	Pt 0～3.8	溶于硝酸		
砷铂矿	$PtAs_2$	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	10.5～10.7	6.0～6.8
蛾眉矿[11]	$OsAs_2$	Os 46.5～51.2 As_2 42.3～45.0	Ru 3.1～4.6，Ir 0.4～1.1， Fe 0.2～0.3，Co 0.1～0.2， Ni 0.2～0.4	不溶于盐酸、硝酸、难溶于王水		
硫钌矿	RuS_2	Ru 61～67 S 31.79～38	Os 0～3 Ir 0～1	不溶	6.99	7.5～8.0

贵金属及稀有金属地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 1-3

名　　称	化学式	主要组分含量（%）	杂质组分含量（%）	可溶性	比　重（克/厘米³）	摩氏硬度
硫铱锇钌矿	(Ru,Os,Ir)S_2	Ru 18.0～38.1 Os 18.3～47.0 Ir 4.5～20.0 S 24.7～36.9		不溶	7.71～7.76	6.65～8.0
硫铂矿	PtS	Pt 77.1～85.6 S 12.93～17.5	IrRu 0～0.6 Pd 0～5.9 Ni 0～4.53	不溶	9.5～9.52	5.4～5.6
硫镍钯铂矿	(Pt,Pd,Ni)S	Pt 58.20～59.10 Pd 18.10～20.87 Ni 2.80～4.70 S 16.80～19.00	IrRh等 0～0.42	不溶	10	6.1～6.8
硫铂钯矿	(Pd,Pt)S	Pd 55.6～57.7 Pt 17.4～19.4 S 21.8～23.9		不溶		4.87～5.75

① 陈振玢等，硫金银矿的发现和研究，1978。

② 林毓川等，我国广东省发现自然钌，1979。

铅性畏灰，故用灰以捕铅，铅既入灰，唯银独存，自辰至午（六个小时），方见尽银”。明代已能鉴定金、银合金中金的成色，还掌握多种金与银定量分离的技术，借此来提炼成赤金。在《墨娥小录》中记载了一种金与银的定量分离法[5]：“分次庚（庚即金），以庚入甘（坩）埚中作计，却以石灵芝、倭硫也为末，每一两投入三钱触之，放冷，破埚取赤庚在底下，其银气却被石灵芝触黑，浮在面上，取出入灰煎，成花银，如此则庚银都不析也”。在那时巧妙地利用银与硫在熔融状态时很快反应，生成硫化银，而金在熔融状态时不与硫起反应，从而把银从金中除掉，然后再用碳将硫化银还原成银，作到了金、银的定量分离。

经典的火试金法随着科学技术的发展而发展，近年来使用了放射性同位素来检查贵金属在试金过程中的行为，可以直观地和精确地了解贵金属的分布，从而设法减少贵金属在试金过程中的损失。发展更快的是试金法与各种先进的测试手段相结合，并应用电子微量天平。原子吸收分光光度法、分光光度法、发射光谱法、动力学法或中子活化法测量贵金属，灵敏度、精密度或准确度均有很大的改善，已不能同日而语了。

金、银的湿法分析，近年来有很大的进展，出现了一些成熟的，快速的分析方法，并且普遍地应用子例行分析中。

铂族金属的发现较晚，因此铂族金属分析在本世纪中期才蓬勃地发展起来。对经典的铅试金法富集铂族金属人们作了详细的研究，并且又试验成功了捕集铂族金属的镍锍试金、铋试金、锡试金等新的试金方法。对于铂族金属的分离和测定，人们也作了大量的研究，最近几年仅在美国化学文摘上记载的有关铂族金属分析的文章，每年就有几百篇。

我国对铂族金属分析的研究起步较晚，但是经过十多年的努力，已经在新的火法试金，锇、钌的蒸馏，催化极谱法和催化比色法方面取得了较大的进展，出现了一批具有我

国特色的，水平较高的新方法。

参 考 文 献

[1] 戴安邦，沈孟长编，元素周期表，上海科学技术出版社，1979.
[2] 《稀有金属应用》编写组，稀有金属应用(上册)，冶金工业出版社，1973，326.
[3] 《岩石矿物分析》编写小组编，岩石矿物分析，地质出版社，1974.
[4] 中国科学院贵阳地化所，铂族金属矿物表，科学出版社出版，1972.
[5] 郭正谊，化学通报，1978 (4)，49.
[6] 一冰，文物，1972(6)，40.
[7] Шапур хамид, кристаллография, 1978, 23 3, 483-86.
[8] Спиридонов, Э. М., ЗВМО, 1978, (3), 310-15.
[9] 红石，地球化学，1976 (4)，240-43.
[10] 于祖相等，地质学报，1974 (2)，202-14.
[11] 任逊新等，地质学报，1978 (2)，163-67.
[12] 黄超，金属的骄子——金，湖南科技出版社，1979,50 51.
[13] Спиридонов, З. М., Вестн. Моск. УН-ТА. Сер. Геология 1979, (I), 44-52.
[14] Barton, M. D., Can. Min. 1978, 16, 651-57.
[15] 宋应星(明代)，天工开物，十四卷，1637年.

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第二章　贵金属及其与分析化学有关的化合物的性质

第一节　贵金属的物理化学性质

一、贵金属的物理性质

从性质上讲，金、银与铜有不少的相似性，它们同属于周期系中的同一副族。铂族金属的六个元素相互间也有许多相似的性质，同属于周期表第八族。按在周期表上的垂直位置，它们中间钌与锇、铑与铱钯和铂形成三对性质更为相近的元素。六个铂族元素又可分为两组，即轻铂族金属钌、铑、钯；重铂族金属锇、铱、铂。

由于金、银和铂族元素的电子层结构近似，因此，它们具有较为相似的特征，这就使得它们之间物理化学性质相似。金、银和铂族金属在无机分析化学领域中已成为一个独立的分支。

1．金

金为美丽的金黄色金属，比重为19.3，它的熔点为1063°C，沸点为2700°C。金是唯一在高温下不与氧起反应的金属，在1000°C下将它置于氧中40小时，没有察觉到失重现象，而在1040°C下放置100小时，则仅损失0.02毫克/厘米^2。金具有很大的可塑性和延展性，易承受机械加工，并有很高的导热、导电性能。

2．银

银为白色金属，熔点为960.5°C，沸点为2212°C，富于可塑性并易于抛光。银在所有金属中具有最高的反射性能，相当于橙红色光谱的95%。有最好的导电性和导热性。

3．铂族金属

六个铂族金属的物理性质相似，这些金属有很高熔点，难于挥发，金属表面呈亮灰色或灰色的金属光泽。铂族金属按比重可分为轻铂金属（钌、铑、钯）和重铂金属（锇、铱、铂）两类。锇与铱是最重的铂族金属，钯是最轻的。它们的熔点和沸点按元素周期表顺序（从钌到钯和锇到铂），从左向右逐渐降低；从上向下逐渐增高。二组中锇与钌的熔点最高。钯的熔点最低。铂族金属的沸点都非常高。钌和锇在有氧存在、强热下，很容易氧化成为四氧化物，而且具有挥发性，钌的挥发速度较慢，锇较快。铂(从1000°C开始)、铱和铑（从2000°C开始）由于形成挥发性的氧化物，也具有挥发性。

锇、钌和铑非常硬和脆。锇最硬。这种性质使得这些金属能研磨成粉末。铑象锇一样很难进行机械加工。铂和钯具有延展性，可以辗制和拉丝。铱仅当升温至红热时才能承受机械加工。

铂族金属的特殊性质是其表面具有吸附某些气体（尤其对氢）的性能，在粉末和胶体状态的金属其吸附能力大为增强。钯对氢的吸附能力很大；在室温下，1个体积钯能吸附900个体积氢。当吸附一定体积的氢时，因为金属形成了固态溶液，所以钯的晶格扩大。按照钯、铱、铑、铂、钌、锇的次序，它们对氢的吸附性能相对降低。钯中吸附的氢容易全部放出。这种特殊性质在工业上被利用来制造纯氢。

由于铂族金属（特别是钯、铂和钌）具有对气体的吸附性能，因此，在氢和氧的反应

中它作为催化剂。也有利用钯对氢的吸附性能制造超纯氢的。锇同样具有很高的催化活性，但锇作为催化剂容易使人中毒。

二、贵金属的化学性质

1．金

金有良好的化学稳定性，它与盐酸、硝酸、硫酸均不起作用。但可以溶解于许多溶剂中[1]，溶于铵盐存在下的混酸中，溶于硷金属氯化物和溴化物存在下的铬酸中。在25～150°C时金不溶于H_2SeO_4和H_2TeO_4中，但在300°C时可溶于H_2SeO_4中。金能溶解于KI+I_2、KBr+Br_2的溶液中，可溶于硷金属的硫氰化物溶液中，溶于熔融的$K_4[Fe(CN)_6]$+NaCl(1：2)中，还易溶于硷金属氰化物溶液、硫代硫酸盐溶液、硫脲溶液、亚砜基氯化物溶液中，金也能溶解在含Fe^{3+}、Sn^{2+}、Mg^{2+}的盐酸溶液中，此性质已用于金矿样品的分析中。

对于金在某些溶剂中的溶解速度已有报导[54]：王水溶解金的速度最快，碘—碘化钾溶液、氰化钾溶液次之，液溴、饱和溴水、饱和氯水稍慢。各种溶剂对金的溶解速度见表2-1。

表 2-1 溶剂对金的溶解速度[64]

溶　　剂	王　水	溴(干燥)	饱和溴水	饱和氯水	I_2—KI	KCN 0.1%·通空气	KCN 0.1%通纯氧气	王　水
温　度（℃）	22	室　温		室　温	室　温	25	25	100
溶解速度（毫克·分米$^{-2}$·日$^{-1}$）	快①	1770	1750	1510	25000	1670	30300	快

试验条件：（1）溶液体积25毫升；（2）样品面积12.9厘米^2；（3）通气——自然对流。

① 在室温下10%王水中溶解速度为75毫克·分米$^{-2}$·日$^{-1}$，在浓王水中为129600毫克·分米$^{-2}$·日$^{-1}$。

在1075°C、1125°C、1250°C下，在空气中熔化金时，经1小时共损失的金相应为0.009%、0.10%和0.26%。含金95%的合金中，金的挥发决定于合金的第二组分，在1100°C时，其挥发从0.012%（纯金）到0.3～0.4%，（有5%Fe存在时）[2]。金与许多元素很容易形成合金、如与铅、汞、锡、锑、铋、铜、银、铂、钯、铑等。

金原子中的电子分配为$1S^0$ $2S^2$ $2p^6$ $3S^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4S^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$ $5S^2$ $5p^6$ $5d^{10}$ $6S^1$。金原子的外电子层有一个S电子，次层含不稳定的10d电子。它能放出一个或多个电子。所以金的氧化价可表现为+1、+2、+3、+5价。

金的特殊性能在于易于与含氧配位基、氨和胺、含硫配位基形成络合物。主要是形成内络合物。金形成络合物的趋势，很大程度上决定于相应离子的形成能（升华能与电离能的总和），并有与各种配位基形成共价键的倾向[3]。

金的化合物中，经常遇到金的价态是+1和+3价。

已知Au^+有许多稳定的化合物，如$[Au(CN)_2]^-$很稳定。在弱碱性或碱性介质中，金的亚硫酸盐络合物也较为稳定，并已被应用在金的分析化学上。

金（Ⅲ）是很强的氧化剂。可形成许多稳定的化合物，尤其金（Ⅲ）的卤素化合物是金的分析化学基础。Au^{3+}/Au^0系统的标准氧化还原电位很高，其值等于1.5伏[4]。$AuCl^-/Au$系统的标准电位等于0.989伏[5]。高的电位的元素难溶于酸，并且容易从其它化合物中还原为金属。金属电动顺序在金前面的多数金属，以及过氧化氢、一氧化碳、二氧化锡、三氯化钛、硫酸亚铁、亚硫酸、氧化铅、二氧化锰、碱金属和碱土金属的过氧化物、亚硝酸

钠、肼和许多有机化合物如甲酸、草酸、EDTA、氢醌、甲醇、苯二胺、乙炔等均能将金（Ⅲ）还原为金属。这些性质在金的分析化学中普遍使用。

金的化学性质在其它文献中有论述[1,6,55]。

2．银

银属于不活泼的金属之一，常温下在空气中不被氧化。但升温或加压时可形成Ag_2O。银在熔融状态时能溶解大量的氧、甚至高达22个体积。骤然冷却，氧即迅速逸出。银即使在高温下与氮气和碳也不直接反应。常见银制品变黑，这是因为银受到空气中所含的硫化氢的影响，与硫化合形成黑色的Ag_2S。在室温下游离卤素与银反应很慢。

银不溶于盐酸和稀硫酸中。浓硫酸与银作用生成硫酸银和二氧化硫气体。反应方程式如下：

$$2Ag+2H_2SO_4=Ag_2SO_4+SO_2+2H_2O$$

稀硝酸和浓硝酸与银作用生成硝酸银。与稀硝酸的反应按下列反应式进行：

$$3Ag+4HNO_3=3AgNO_3+NO+2H_2O$$

银溶于浓硫酸或硝酸中而金则不溶，这是在试金分析中银和金分离的基础。

碱溶液与金属银不作用。在电动顺序中，银的位置近于氢。$Ag^+ \longrightarrow Ag^0$ 各种反应的标准电位数值列于表2-2[7]。

表 2-2　25°C时$Ag^+ \rightarrow Ag^0$ 的标准氧化还原电位

反　　应	电位（伏）	反　　应	电位（伏）
$Ag^+ + e = Ag$	0.7994	$AgN_3 + e = Ag + N_3^-$	0.2933
$\frac{1}{2}Ag_2O + H^+ + e = Ag + \frac{1}{2}H_2O$	0.1172	$Ag_2S + 2H^+ + 2e = 2Ag + H_2S$	−0.0362
$\frac{1}{2}Ag_2O + \frac{1}{2}H_2O + e = Ag + OH^-$	0.3450	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0.2223
$Ag_2O + Hg = 2Ag + HgO$	0.2446	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0.0713
$Ag_2CrO_4 + 2e = Ag + CrO_4^{2-}$	0.4468	$AgI + e = Ag + I^-$	0.1521

在化学反应中银通常呈现为+1价，但也存在+2、+3价。如臭氧和过硫酸铵与Ag^+作用可氧化至Ag^{2+}。已知的二氟化银AgF_2是由粉末状的金属银与氟互相作用而得到的。当电解$AgNO_3$溶液时，在铂阳极上析出化合物Ag_7NO_{11}，这时部分银以Ag^{2+}形式出现。在6～11.5N $HClO_4$溶液中，Ag^{2+}相当稳定[8]。这个溶液应用在分析中可作为强氧化剂。

正三价的银，也同样存在，如在Ag_2O_3和$KAgF_4$形式的化合物中，银是正三价的[9]。

3．铂族金属

铂族金属电离电位很高，在常温下，对许多化学试剂，如酸、碱和最活泼的非金属有很高的抗腐蚀能力。但是在一定条件下，它们可以同酸、碱、氧和卤素反应。铂族金属的反应程度大都取决于它们的分散程度，以及存在金属和合金中形成金属互化物的其它元素。通常存在的杂质金属大概在溶解过程中起着催化作用。

铂族金属在热处理过程中被钝化，这是由于在金属的表面形成一层稳定的氧化薄膜。

以“铂黑”形式存在的铂族金属最容易被溶解。海绵状和粉末状的铂族金属不容易溶解，致密状态的金属溶解得非常慢。

铂族金属有一种特殊的性质：当它们与比较活泼的金属熔融成为合金时，就有可能用

无机酸进行溶解。同铂族金属形成合金的金属有铅、锡、铋和锌。最常用的是金属锌。同这些金属生成金属互化物的有$RhZn_2$、Rh_3Zn_2、PtZn、$PdZn_2$、$RuSn_3$、$RhSn_3$、$IrSn_2$、PtSn、Pt_3Pb、PtPb、$PtPb_4$、Rh_2Pb、Pd_3Pb_2、$RhPb_2$、AuBi、IrBi、Pd_5Bi_3、$PtBi_2$、$RhBi_4$、RuBi、OsBi，等等。

为了溶解铑和铱，还可以加入适量的金、铂或金、钯，在高温下熔融成合金，然后用酸溶解。这种方法已在分析工作中得到了应用[10]。

溶解铂族金属的方法有：1）在酸或混合酸中溶解（主要用于铂、钯和由它们同铑、铱形成的合金）；2）在酸性介质中以电解溶解；3）氯化；4）用碱金属或碱土金属的过氧化物熔融或烧结焙烧。

（1）铂族金属对酸和其它试剂的作用

1）铂。铂抗酸、碱的腐蚀性能良好，致密状的铂不与单独的无机酸起作用，熔融状态的碳酸盐、硫酸盐和卤化物对它略起作用。铂溶于王水，但它的溶解速度与它的状态有关。致密状的铂在王水中溶解缓慢，直径为1毫米的铂丝，要4～5个小时才能完全溶解。低温灼烧而成的海绵铂比较容易溶解在王水中，形成H_2PtCl_6。在硫酸中金属铂不溶解。但粉末状的“铂黑”能同沸硫酸作用。铂能被过氧化钠熔融分解。铅扣中的铂不被硝酸分解[11]。

2）钯。金属钯不同于其它铂族金属，可溶解于硝酸中，在同发烟硝酸作用时生成$Pd(NO_3)_2$。在稀硝酸（20%）的作用下得到亚硝基和硝基化合物。钯同样溶解于浓硫酸中，生成褐色硫酸钯溶液。

钯在王水作用下，可得到四价钯的化合物——氯钯酸（H_2PdCl_6），将此溶液用盐酸煮沸还原为$H_2(PdCl_4)$。

3）铑。致密的金属铑在酸中几乎不溶解（包括王水在内的所有酸中），仅铑在呈很细的粉末状时才缓慢溶解在沸硫酸和王水中。当金属铑用碱金属焦硫酸盐熔融时，生成可溶于水的硫酸铑。在过氧化钠或有氧化剂（$NaNO_3$）存在下，金属铑同碱熔融并且同过氧化钡烧结生成水合的氧化铑（Ⅳ），将其溶于盐酸转变为铑的氯络合物。粉末状的金属铑和氯化钠混合在氯气流中加热到400°C，也能生成铑的氯络合物Na_3RhCl_6，易溶于水及酸中。

金属铑同铅或铋熔融，并将该合金溶解于硝酸，也能将铑转入溶液中。粉末状金属铑与100～1000倍的过量的锡混合，在300～500°C下熔融30～50分钟，熔融在石英或瓷器中进行。为了破坏熔融物上的氧化膜，分若干次加入氯化铵。熔块溶于浓盐酸中，过滤，粉末状的沉淀为铑与锡的金属互化物，用盐酸与水洗涤。将沉淀溶于少量的王水中，被溶解的锡从6*N*HCl中用乙醚萃取除去。用此法处理约1%的铑损失在盐酸溶液中。

4）铱。铱和铑一样不溶于酸和王水中。金属铱用过氧化钠熔融或用过氧化钡烧结，以后用盐酸浸取使其转入溶液，或者金属同氯化钠混合进行氯化，用水浸取而转入溶液。铱同碱和硝酸钠（或过氧化钠）氧化熔融后转入溶液中。由于在熔融后生成不稳定的四价铱化合物，在水中转变为蓝色水合氧化物的胶体溶液，用盐酸浸取生成铱（Ⅲ、Ⅳ）的氯络合物。

铱同铑相反，同焦硫酸钠、铅和铋的熔融物不能转入溶液中。但是它同金属锡熔融以后生成的合金用盐酸和过氧化氢混合溶液处理而转入溶液。铱同铂形成富铂合金后可溶解

在王水中，但是当合金中含铱大于1%时，它溶解就慢一些了[10]。

5）钌。金属钌不溶解于酸和王水，它不同$KHSO_4$反应。钌在同苛性钠和氧化剂熔融后，可转变为可溶于水的钌酸盐Me_2RuO_4。熔融剂可以采用下列混合物：碱和硝酸钠或氯酸钠；碳酸钾和硝酸钾；过氧化钡和硝酸钡。当钌和过氧化物加热时，生成绿色高钌酸钠$NaRuO_4$可溶于水。钌溶于碱金属的次氯酸盐，形成挥发性四氧化钌（RuO_4）。钌同次氯酸钠反应比同次氯酸钾反应激烈。钌同铑、铱类似，能够同氯化钠混合加热氧化而转入溶液中。

6）锇。致密状态的锇不溶解在酸和王水中。细小粉末状的锇可被沸腾的硫酸氧化生成四氧化锇和二氧化硫气体，用10%硫酸和铬酸酐在氧气中加热至120°C，锇定量转变为四氧化锇。浓硝酸可氧化细小粉末状的金属锇。在锇同碱金属氯化物加热氯化时，生成碱金属的氯锇酸盐（Me_2OsCl_6），它被水蒸气分解生成HCl和OsO_4。锇同碱熔融转变为锇酸盐$MeOsO_4$而完全溶于水。以5～6倍的过氧化钠熔融锇可得到同样的结果，当用盐酸浸取时，熔融物可分离和析出四氧化锇。

（2）铂族金属的氧化—还原性质

六个铂族金属在其化合物中表现出不同的氧化状态。因此，在化学分析中可以广泛地利用其氧化—还原反应。由于金属/离子的氧化—还原电位为正值，这一点决定了容易将这些金属离子还原至元素状态[12]。

从溶液中用不同的还原剂使铂族元素从高价状态还原为低价，甚至还原成金属，这是分析化学中最常用的反应。这反应可以使它们与杂质分离，和它们彼此分离以便于最后的测定。氧化还原反应几乎可用于所有铂族元素的比色法、容量法以及其它方法的测定中。

在文献中[4]已列出铂族金属不同价态的标准氧化—还原电位的近似值，这主要是用氯络合物测定的，它基于用热力学数据的计算结果，或者是以实验方法得到的。特别强调指出，这些元素在溶液中通常是以络合物的形式出现的。它们氧化—还原系统电位的数值在很大程度上有赖于络离子的稳定度、配位基团的特性和它在溶液中的过剩量。对于某个氧化—还原反应是否可能进行，是由一系列因素决定的。因此，通常是通过实验方法来确定。例如，实验发现：铂族金属氯络合物溶液中，铂族金属离子还原到元素状态的连续过程不符合标准氧化还原电位值$MeCl_6^{3-}/Me$或者$MeCl_4^{2-}/Me$。它符合下列顺序：Pd＞Pt＞Rh＞Ir。铑和铱与铂、钯的分离主要是基于运用这个序列的金属还原过程。

从其它铂族金属中分离锇、钌、以及它们彼此分离的基础，在于这两个元素能形成挥发性的高价化合物。

1）铂。铂在分析溶液中主要是呈二价和四价。在一定条件下，氧化还原反应是可逆的。氧化还原平衡被用于容量法测定铂。利用强还原剂将铂（Ⅱ）和铂（Ⅳ）还原至金属的性能可作为重量法测定铂或者从含有贱金属的溶液中富集铂。在这样的情况下，新生态的氢（锌、镁、铁在硫酸中），肼、羟胺、甲酸或甲酸钠、甘汞、氯化亚铬、三氯化钛、抗坏血酸等作为还原剂。

在反应体系$[Ptx_4]^{2-}+2x^-=[Ptx_6]^{2-}+2e$中（$x^-$为$Cl^-$、$Br^-$、$SCN^-$、$I^-$），系统的标准氧化还原电位依赖于配位基x的性质，而且它们渐降的次序为Cl^-＞Br^-＞SCN^-＞I^-。

如果$[PtCl_6]^{2-}/[PtCl_4]^{2-}$体系在1*N*盐酸中的电位为0.792伏，在同样的条件下

$[PtI_6]^{2-}/[PtI_4]^{2-}$的电位为$E_0 \approx 0.39$伏[4]。

将铂（Ⅳ）还原到铂（Ⅱ）可以用下列还原剂：亚铁盐（Ⅱ）、抗坏血酸、草酸、亚铜盐、肼等。用高锰酸钾或硫酸铈作为氧化剂可将Pt（Ⅱ）氧化为Pt（Ⅳ）。在铂的卤化物中，氯化物比溴化物容易还原，溴化物比碘化物容易还原。

2）钯。钯在分析化学中的特征价态是Ⅱ价，它的标准氧化—还原电对Pd^{2+}/Pd在氯化钯水溶液测量的数据为+0.83伏。在盐酸溶液中以$[PdCl_4]^{2-}$形式出现，氧化—还原电位降低至0.64伏[4]。

钯（Ⅱ）较所有铂族金属容易还原至金属，在电动顺序中所有位于钯左边的（钯在银之后而在铂之前）元素，都能从它们的氯化物溶液中或强或弱地析出钯。氢慢慢地还原钯（Ⅱ）至金属钯。

还原$[PdCl_4]^{2-}$到金属可利用下列试剂：H_2、Zn、Mg以及在电动顺序中位于H_2以前的金属、N_2H_4OH、Hg(Ⅰ)、Cu(Ⅰ)、Cr(Ⅱ)、Sn(Ⅱ)、$Na_2S_2O_4$、次亚磷酸盐以及一系列有机化合物，如、饱和与不饱和的碳氢化合物、乙醇、甲酸钠。

在高氯酸中Pd(Ⅱ)/Pd系统的电位等于0.987伏[13]。因此，Pd(Ⅱ)在高氯酸溶液中较在盐酸溶液中容易还原。钯（Ⅱ）的氧化趋势很弱，$[PdX_6]^{2-}$形式的钯（Ⅳ）化合物，能在氯、溴、碘作用Pd(Ⅱ)时得到，但它们不稳定在水溶液中逐渐分解形成$[PdX_4]^{2-}$析出游离的卤素。

$[PdX_4]^{2-}+2X^- = [PdX_6]^{2-}+2e$反应体系在1$N$KX（X——氯、溴或碘）溶液中的氧化—还原电位分别相应等于1.30、0.994、0.482伏[14]。

3）铑。铑在分析化学中的最特征状态是铑（Ⅱ）。铑（Ⅲ）在氯化物溶液中可以被氢、锌、镁、铜、锑、肼、甲酸、甘汞（在高酸度溶液中）$CrCl_2$、VCl_2、$TiCl_3$等还原至金属。抗坏血酸和次磷酸盐不能还原铑（Ⅱ）至金属，但是在$HgCl_2$存在下进行加热，伴随着还原反应进行，结果有金属铑沉淀。

如果在溶液中存在有机硫化合物时，铑能生成低价氧化物的不溶性沉淀，可以认为铑（Ⅲ）的还原被停留在铑（Ⅱ）的阶段[15]，例如在巯基苯并噻唑存在下，$Ti_2(SO_4)_3$将铑（Ⅲ）还原至铑（Ⅱ），同巯基苯并噻唑生成不溶性的化合物。在$CrCl_2$存在下，对硫代乙酰胺可观察到类似的现象。

用氧化—还原电位高于1.8伏的强氧化剂(过硫酸铵，铋酸钠，次氯酸盐和次溴酸盐)处理铑（Ⅲ）的硫酸、高氯酸和碱溶液或阳极氧化它的硫酸盐、硝酸盐和高氯酸溶液则产生红色、蓝色和紫色溶液。

4）铱。铱的特征价态是铱（Ⅲ）和铱（Ⅳ）。仅在强还原剂存在下，能形成铱(Ⅰ)的化合物。在碱性氧化熔融时，铱形成$Na_2O \cdot IrO_3$型的高价不稳定氧化物。

在分析化学的实践中，经常遇到$[IrCl_6]^{2-}+e=[IrCl_6]^{3-}$系统。这个体系在水溶液、氯化钠溶液和盐酸溶液中的氧化还原电位已测定；在水溶液中氧化还原电位为0.957伏，时间久了，它有些变化，这与形成含水五氯化铱（Ⅲ）$(IrCl_5 \cdot H_2O)^{2-}$有关。在0.01N氯化钠溶液中，氧化还原电位有一些提高，其值为0.973伏。氯化钠溶液浓度愈高，则氧化还原电位值就愈高。在1N氯化钠溶液中，其平均值为0.986伏[4]。

Ir(Ⅳ)/Ir(Ⅲ)体系的氧化还原平衡，通常用于容量法中测定铱。当测定Ir(Ⅲ)时，用高锰酸钾，碘酸钾等作为氧化剂。

$[IrCl_6]^{2-}$离子可用各种还原剂滴定：碘化钾、三氯化钛、氯化亚铜、抗坏血酸、莫尔盐、亚铁氰化钾、氢醌等。

应用甘汞、肼、羟胺、乙醇、硫化氢、二氧化硫等可还原铱（Ⅳ）为铱（Ⅲ）。还原铱至金属状态是很困难的，欲使铱完全析出，要求的条件非常严格。甚至将铱化合物的酸性溶液同金属锌或镁持久煮沸，也不能使铱以金属形式定量析出。仅在加压下用氢还原才能使铱完全析出。

在分析实践中，除氯络合物外，常遇到的有硫酸铱络合物，这时铱既能以三价又能以四价状态存在。铱（Ⅳ）的硫酸盐呈很深的蓝紫色，可用以比色测定铱。铱的硫酸盐具有良好的催化性能。利用铱催化$Ce^{4+}+As^{3+}=Ce^{3+}+As^{5+}$的反应特性，作为催化比色测定铱的基础。

在铱的硫酸络合物溶液中，氧化铱（Ⅲ）变为铱（Ⅳ）的过程，可用硫酸铈（Ⅳ）、高氯酸、铋酸钠与其反应来实现。莫尔盐和其它还原剂可将铱（Ⅳ）还原为铱（Ⅲ）。用莫尔盐滴定铱（Ⅳ）的硫酸络合物，可用于容量法测定铱。

5）钌。钌在其化合物中能表现出它的所有价态，可以从钌（Ⅰ）到钌(Ⅷ)。钌(Ⅴ)在溶液中的存在尚未证实。已知仅有固态的RuF_5。绝大多数已知的钌络合物中，钌或者是以四价或者是以三价状态存在。在分析实践中，遇到钌的盐酸溶液中含有钌（Ⅲ）和钌（Ⅳ）的混合化合物。$[RuCl_6]^{2-}$阴离子不稳定，当无氧化剂存在时，则分解析出氯并形成钌（Ⅲ）的化合物。除此之外，六氯络合物易水解并转变成$[RuOHCl_5]^{2-}$，它是非常稳定的化合物，即使同浓盐酸蒸发也不被还原至钌（Ⅲ）。

要将钌（Ⅳ）还原至钌（Ⅲ），可用三氯化钛、氯化亚铬，草酸、碘化钾、醇、二氯化锡、甲酸钠。反应特性取决于介质的酸度。若盐酸浓度低于1*N*，还原$[RuOHCl_5]^{2-}$要经过较稳定的二核络合物、在其组成中有钌（Ⅲ）和钌（Ⅳ），这个化合物的形成，减慢了还原至钌（Ⅲ）的反应速度。

在酸性介质中可用硫化氢、钠汞齐、三氯化钛、氯化亚铬、锌（在盐酸中）、次亚磷酸钠还原钌（Ⅲ）和钌（Ⅳ）的氯络合物为二价钌化物，在溶液中呈现蓝色。若盐酸在溶液中的浓度低于2*N*，则蓝色化合物分解并形成金属钌和钌（Ⅲ）的化合物。

当用还原剂来电位滴定高价钌时，曾发现有以中间产物形式出现的钌（Ⅰ）化合物。$Ru/[RuCl_5\cdot OH]^{2-}$系统为+0.4伏。

当用强氧化剂氧化金属钌和其低价化合物时（如：在碱性介质中用氯，在硫酸介质中用高锰酸钾和溴酸钠），则可形成挥发性的氧化物RuO_4及钌（Ⅵ）和钌（Ⅷ）的不稳定中间化合物。后者仅在碱性介质中稳定，并以RuO_4和RuO_4^-形式存在。在碱性介质中，Ru/RuO系统的氧化还原电位值为+0.3伏；RuO_4^{2-}/RuO_4^-系统为+0.59伏[4]。

利用钌可氧化到挥发性氧化物的特点，可以从金和锇以外的铂族金属中分离钌，含RuO_4^{2-}和RuO_4^-的带色溶液可用来比色测定钌。

6）锇。在酸性介质中，锇的特征价态是（Ⅲ）、（Ⅳ）、（Ⅷ）。如在盐酸溶液中能有$H_2OsO_5\cdot[OsCl_6]^{2-}$、$[OsCl_6]^{3-}$离子存在。已知锇（Ⅳ）以锇酸盐($OsO_4^{2-}$）的形式存在，大多数Os（Ⅵ）的化合物也是以$OsO_2^{2+}$化合物存在。

当氧化锇的低价氧化物被氧化，以及在空气中燃烧金属锇时，都易形成四氧化锇。当锇与碳酸钾在空气中熔融或在氧化剂（$KClO_3$、$NaNO_3$）存在下熔融时，可形成锇(Ⅵ)

的化合物——K_2OsO_4型的锇酸盐。当酸化Os（Ⅵ）溶液时，则发生歧化作用，形成Os（Ⅷ）和Os（Ⅳ）。四氧化锇易被盐酸、氢溴酸和氢碘酸还原至低价状态，同时析出游离的卤素并形成锇（Ⅳ）的化合物。依盐酸的浓度情况或者形成$(OsOCl_4)^{2-}$或者为$[OsCl_6]^{2-}$。

OsO_4的饱和水溶液，几乎象溴一样是强氧化剂。Os/OsO_4；$[OsCl_6]^{2-}/OsO_4$和$[OsCl_6]^{3-}/Os$系统的氧化—还原电位的近似值分别等于+0.85，+1.0和+0.97伏[4]，在碱性溶液中生成稳定Os（Ⅵ）化合物，在中性溶液中析出二氧化锇。

锇容易从一种价态转变为另一种价态。这种情况已被广泛用于分析实践中。甚至在硝酸溶液中也能形成挥发性的氧化物，利用这个特性可以从包括钌在内的所有铂族金属中分离出锇。

第二节　与分析化学有关的贵金属化合物的性质

一、金的化合物

1．卤化物

在分析化学中金的卤化物最重要，因为金的测定及分离过程大部分都是在氯络合物溶液中进行。溴络合物和碘络合物用得较少。金在氢卤酸和它的盐类溶液中常以络合物的形式存在。

在金的分析化学中，最常用的无机化合物是Au（Ⅰ、Ⅲ）的氯化物和氯络合物，特别是$AuCl_4^-$离子。

粉末状的金在143°C被氯化时生成氯化金并放出大量的热。

$$Au+\frac{3}{2}Cl_2=AuCl_3+118.5\text{千焦耳/克分子}$$

生成的$AuCl_3$在228°C时熔化，挥发并吸热。在260°C反应为：

$$AuCl_3=AuCl+Cl_2-65.5\text{千焦耳/克分子}$$

在285°C时，形成的AuCl按下面反应熔化并分解：

$$AuCl=Au+\frac{1}{2}Cl_2-35.2\text{千焦耳/克分子}$$

当向氯中加入约40%的氧时，AuCl的生成则完全停止。在空气中，$AuCl_3$子188～220°C时分解成AuCl，它在285～300°C时熔化并分解成元素状态。金与氯在700～900°C时相互作用，氯化产物分解，面$AuCl_3$部分（2.5～3.0%）挥发。

金的一价离子很不稳定，当加入热水时，由于歧化反应出现蓝色。在水浴上加热AuCl的冷溶液时，也同样出现这样的颜色。在丙酮介质中也同样可以看到类似的情况。反应方程式如下：

$$3AuCl=2Au+AuCl_3$$

Au（Ⅲ）的氯化物对金的分析化学具有很重要的意义。它在分析溶液中常常以$AuCl_4^-$的形式参加反应。当金被王水溶解时，生成氯金酸$HAuCl_4$和金的亚硝酰络合物。当有盐酸存在加热蒸发时，它能使亚硝酰络合物转变为$HAuCl_4$。当$HAuCl_4$溶液在高于150°C的温度下继续蒸发时，会部分分解为一价和零价金。但氯金酸的碱金属盐类相对稳定些。所以在水浴上蒸发氯金酸溶液时，加入一定量的氯化钾、氯化钠溶液，使其形成相

对应的盐类且可防止$AuCl_4^-$分解。

氯金酸离子易被还原为金属金。如$AuCl_4^-$遇到草酸、氢醌、硫酸亚铁等还原剂时很易析出单体金。

$$2HAuCl_4 + 3C_6H_6O_2 \longrightarrow 2Au + 3C_6H_4O_2 + 8HCl$$

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 \longrightarrow Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3$$

$$2HAuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \longrightarrow 2Au + 8HCl + 6CO_2$$

$HAuCl_4$容易被乙醚、乙酸乙酯、甲基异丁基酮、乙酸丁酯等含氧有机溶剂所萃取；在3*M*HBr介质中用乙醚萃取金，萃取率高达99.9%。

$HAuCl_4$酸是中等强度的酸。它能被异戊醇、磷酸三丁酯、烷基亚砜等有机溶剂所萃取。

文献[16]报导了$HAuCl_4$溶液的稳定度。浓度为2.5～25微克/毫升的金溶液，在玻璃器皿中可稳定地保存300天，在溶液中可测得90～99%的Au(Ⅲ)。当金的浓度很低时，可被玻璃器皿和石英器皿吸附。在pH为2时吸附最多，玻璃器皿吸附约30%，石英器皿吸收约60%[18]。该文献还指出Au（Ⅲ）的稀溶液不能用滤纸过滤，在pH为2～7时，曾证明用滤纸过滤金的损失达40%。

文献[16]报导了储存于玻璃瓶中0.41～258ppm范围内的金溶液在酸度为6*M*HCl至pH为1范围内的稳定情况。在金溶液pH＞3时显示出有颜色的变化，pH为3～7时呈黄—桃红色，pH＞7时呈蓝色或紫色。还做了少数试验，认为氯化钠在0.15～15克/250毫升时对溶液的稳定性没有影响。金在12～258ppm、pH为0～2范围内放置400天的最大损失率为4%，在6*M*HCl中至少可稳定6天，溶液浓度变化为93～100%。当pH＞3时，金溶液稳定性的变化依赖于pH和金浓度。金溶液愈稀，稳定性愈差，金溶液稳定性还随着pH的增大而变差。文献[19]报导了同样的规律，检查变化后的溶液中发现有金属状态的金存在。

为了提高溶液的稳定度，可以加入KCl、NaCl、等碱金属的氯化物。使$HAuCl_4$成为相对稳定的氯金酸盐。

金（Ⅰ）和金（Ⅲ）的溴化物有AuBr、$AuBr_3$和络合物$MeAuBr_2$、$MeAuBr_4$，在分析化学中金的溴络合物具有一定的意义。其中最稳定和用得较多的是$AuBr_4^-$。

$AuBr_4^-$在溶液中能进行自动还原，

$$AuBr_4^- = AuBr_2^- + Br_2$$

当增大Br^-浓度时，$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$反应平衡向右移动。在$AuBr_4^-$的浓度为$10^{-6}$M，$Br^-$浓度为1克离子/升的情况下约为10%$AuBr_4^-$自动还原。

金（Ⅲ）的溴化物为二聚物Au_2Br_6。当溶于水时，形成$H(AuBr_3OH)$型的溴络合物，而溶于盐酸则为$HAuBr_4$。氢溴酸作用于$HAuCl_4$时，也可制得这个化合物。$HAuBr_4$被乙醚（特别是异丙醚）萃取比$HAuCl_4$容易。可用于从铂族金属中萃取分离金。$HAuBr_4$在水中的溶解度较相应的氯金酸$HAuCl_4$为小，在醇中比水易溶解。除此以外，还可以用乙酸乙酯、乙酸丁酯、磷酸三丁酯（TBP）和环已酮萃取。当用TBP和环已酮萃取时，则是以比例为1：3的溶剂化合物被萃取。$HAuBr_4$的橙色溶液，最早用来比色测定金。$NaAuBr_4$的浓溶液颜色为棕红色，稀溶液为橙色。

已知$KAuBr_4$和$KAuBr_4 \cdot 2H_2O$在1*N*KI溶液中有两个最大吸光；在288纳米处，$\varepsilon =$

3.89×10^4；在355纳米处，$\varepsilon=3.16\times10^4$。$KAuBr_4\cdot2H_2O$在1$N$KBr溶液中也具有两个最大吸光：在254纳米处，克分子吸光系数为$\varepsilon=3.98\times10^4$，在355纳米处，克分子吸光系数$\varepsilon=3.16\times10^4$[22]。

在小于52°C（325K）的情况下，AuBr进行歧化反应[23]：

$$3AuBr=AuBr_3+2Au$$

KI与$AuCl_4^-$或$AuBr_4^-$相互作用可制得AuI：

$$AuCl_4^-+2I^-=Au^++I_2+4Cl^-$$

$$Au^++I^-=AuI$$

这个化合物溶解度小，在低温下也无歧化作用。可溶于过剩的KI中：

$$AuI+KI\rightleftharpoons K[AuI_2]$$

在金的分析中，这一系列反应被广泛用于金的容量法测定。

在中性或弱酸性介质中（pH＝3～4），可用硫代硫酸盐滴定从反应中释出的碘。反应如下：

$$2S_2O_3^{=}+I_2\rightleftharpoons2I^-+S_4O_6^{=}$$

最常用的指示剂是熟知的淀粉溶液，但也有用聚乙烯醇作为指示剂，终点颜色变化为红色至黄色，而后迅速变为无色。

2．硫化物

当通H_2S于冷的$AuCl_3$溶液中可制得Au_2S_2沉淀，分离即可得硫化物。

金在形成的硫化物中为两价。

$$8AuCl_3+9H_2S+4H_2O=4Au_2S_2+H_2SO_4+24HCl$$

沉淀为黑褐色。CdS与$AuCl_3$溶液作用时，也能制得Au_2S_2，在溶液中可检出$SO_4^{=}$离子。

新沉淀的Au_2S_2为黑色固体物质，易形成棕色胶体溶液；加热至200°C时分解，不溶于HCl和H_2SO_4，而可溶于HNO_3，并析出元素金。HCl＋HNO_3的混酸，在HCl的$KClO_3$溶液、溴水、氰化钾等可溶解硫化物存在时；后一种情况是还原溶解作用：

$$Au_2S_3+6KCN=2K[Au(CN)_2]+K_2S+2KSCN$$

金的硫化物（Au_2S_3）在30～220°C下稳定，当继续加热时，它逐渐还原，当加热至280°C时，完全还原转化为元素金。

金和铂族金属的硫化物溶解度减少的顺序排列为$Ir_2S_3>Rh_2S_3>PtS_2>Ru_2S_3>OsS_4>PdS>Au_2S_3$。在pH为3时，用铱、铑、铂和钌的硫化物煮沸10分钟能够完全沉淀金（Ⅰ）为金的硫化物。

三硫代碳酸钾K_2CS_3在pH为0.5～1.0（HCl）的溶液中能沉淀金（Ⅲ）为硫代碳酸金（Ⅲ），它不溶于稀HCl中，但溶于8%K_2CS_2中。试剂用于包括稀有元素阳离子在内的许多金属阳离于中分离金[24]。

3．亚硫酸盐

在向Au（Ⅲ）的溶液中加入Na_2SO_3时，Au（Ⅲ）溶液褪色：

$$2HAuCl_4+5Na_2SO_3+3H_2O=2Na_3[Au(SO_3)_2]+2NaCl+6HCl+Na_2SO_4$$

金（Ⅰ）的亚硫酸盐络合物比其溴络合物牢固得多：

$$AuBr_2^- + 2SO_3^{2-} \xrightleftharpoons{K} Au(SO_3)_2^{3-} + 2Br^- \quad K \approx 10^{17(25)}$$

作者试验证明，当pH为8～10时，亚硫酸钠可以定量地将金（Ⅲ）转变为Au(Ⅰ)，生成稳定的络合物。已成功地用亚硫酸钠作为反相色谱分离金中的淋洗液。

当用重量法和滴定法测定及分离金时，可用亚硫酸盐还原金。

4．硫代硫酸盐

硫代硫酸盐和金（Ⅲ）作用的反应为

$$NaAuCl_4 + 2Na_2S_2O_3 = NaAuCl_2 + Na_2S_4O_6 + 2NaCl$$

有过量的试剂时，可形成稳定的络合物。总反应为：

$$NaAu^{+3}Cl_4 + 4Na_2S_2^{+2}O_3 = Na_3Au^{+1}(S_2O_3)_2 + Na_2S_4^{+2.5}O_6 + 4NaCl$$

就是说Au：S_2O_3=1：4。形成的化合物可以与金的硫脲络合物作用：

$$Na_3Au(S_2O_3)_2 + 3Au(NH_2CSNH_2)Cl$$
$$= Au(S_2O_3)_2[Au(NH_2CSNH_2)]_3 + 3NaCl$$

反应产物为微溶性白色沉淀。

硫代硫酸盐用于滴定法及反相萃取色谱中。

5．硫脲络合物

当向$HAuCl_4$溶液中逐渐加入硫脲时，有黄色沉淀出现，加入过量硫脲则沉淀溶解，得到的化合物为$Au(NH_2CSNH_2)Cl_2$。硫脲与金作用先还原三价金为一价金，再与一价金生成络合物。

$$SC(NH_2)_2 + AuCl_3 + H_2O = AuCl + S + 2HCl + OC(NH_2)_2$$

或者分步写成：

$$HS-C(=NH)-NH_2 + H_2O = H_2S + O=C(NH_2)_2$$
$$AuCl_3 + H_2S = AuCl + S + 2HCl$$

随后Au(Ⅰ)硫脲络合物的形成耗费两个分子硫脲。生成的络合物在水溶液中呈碱性反应。长期放置，则分解为Au_2S。

金的硫脲络合物在盐酸溶液中，可被中性和酸性烷基磷酸酯、烷基二硫代磷酸及其酯萃取。在用磷酸三丁酯时，其萃取率为90～98%。用长链胺的煤油溶液，可从金的氰化溶液中萃取入有机相，用硫脲的硫酸溶液可把金从有机相中反萃取入水相。

纯金可溶于含氧化剂的酸性硫脲溶液中，金中含银杂质时，其溶解速度更快。

硫脲已被广泛应用于金的分离和测定。

6．氰化物

金（Ⅲ）离子与氰化钾作用，生成三价金的氰络合物，溶液无色。

$$AuCl_3 + 4KCN = K[Au(CN)_4] + 3KCl$$

此溶液浓缩时析出$K[Au(CN)_4]\cdot 1\frac{1}{2}H_2O$的无色晶体。

Au(Ⅰ)离子也可生成氰络合物：

$$Au(Ⅰ) + 2CN^- = [Au(CN)_2]^-$$

它是氰络合物离子中最稳定的一个，因此纯金与氰化钾，在空气中借助氧的氧化作

用，直接形成可溶性的氰金络合物：

$$4Au+8KCN+2H_2O+O_2=4KOH+4K[Au(CN)_2]$$

这个反应用于作为溶解矿石中金的溶剂。

金的氰化物最稳定，$Au(CN)_3$具有分析价值，用盐酸酸化$K[Au(CN)_2]$时形成不稳定的酸$H[Au(CN)_2]$，并分解为AuCN和HCN，因此，操作必须在通风橱中进行。

在中性和酸性溶液中其组成比为Au：CN＝1：4，在pH为9.75的氨性溶液中为1：5，在碱性溶液（pH为11.6）中为1：6。在后一种情况下，可能形成$[Au(CN)_6]^{3-}$。

$[Au(CN)_4]^-$络合物很稳定，当与Cl^-、Br^-、I^-相互作用时，形成混合的氰金酸盐：

$$[Au(CN)_4]^-+2Cl^-+2H^+\rightleftharpoons[Au(CN)_2Cl_2]^-+2HCN$$

$$[Au(CN)_4]^-+2Br^-+2H^+\rightleftharpoons[Au(CN)_2Br_2]^-+2HCN$$

$$[Au(CN)_4]^-+2I^-+2H^+\rightleftharpoons[Au(CN)_2I_2]^-+2HCN$$

化合物稳定性的增高顺序为：$I^->Br^->Cl^-$。如加入KI时，形成长的褐色针状结晶$K[Au(CN)_2I_2]$，它溶解于水时，反应为：

$$[Au(CN)_2I_2]^-\rightleftharpoons[Au(CN)_2]^-+I_2$$

此反应可作为金的碘量法测定[26]。

在酸性溶液中，$AuCl_4^-$与$K_4[Fe(CN)_6]$相互作用，形成稳定的Au（Ⅲ）氰络合物。亚铁氰化钾的分解程度和金的浓度成比例[27]。这就有可能作为动力学法测定痕量金的基础。

在硫脲存在下、$AuCl_4^-$离子是分解$[Fe(CN)_6]^{4-}$的催化剂，由于形成普鲁士兰，反应可用来测定金[28]。

$AuCl_4^-$离子催化$[Fe(CN)_6]^{4-}$与亚硝基苯的相互作用，可以利用这一反应来测定Au[29]。

7．双硫腙化合物

金（Ⅲ）在与双硫腙作用时，先发生金的氧化还原反应，然后形成双硫腙金（Ⅰ）；在酸性介质中与试剂形成酮式化合物AuDz，而在中性或弱碱性介质中，与试剂形成烯醇式化合物Au_2Dz。在pH为12～0.5M硫酸溶液中，金以Au（Ⅰ）形式与双硫腙的CCl_4溶液相互作用。这时，试剂为酮式，形成黄色化合物，而烯醇式为红色絮状物，不溶于CCl_4中，在碱性介质中稳定。在酸性介质中，双硫腙部分被氧化。

黄色络合物的组成为2：1（$\lambda_{最大}$＝315纳米），红棕色络合物组成为1：1（$\lambda_{最大}$＝500纳米）。

当酸度为0.5～1.0MHCl时，双硫腙金被氯仿能完全萃取，酸度较低时，提取不完全；酸度较高时，萃取缓慢。用苯可从6～14$N$$H_2SO_4$中完全萃取双硫腙金，萃取液在450纳米处有最大吸光（$\varepsilon=2.4\times10^4$）[30]。

双硫腙已被利用于金萃取光度法中[31—33]。

二、银的化合物

1．卤化物

氯化银（AgCl）为白色沉淀。在455°C时氯化银熔化不分解。氯化银不溶于水，易溶于氰化钾溶液、硫代硫酸钠溶液、硫氰化钾溶液，氨溶液。还溶于浓的亚硝酸钾溶液以及浓盐酸和硝酸银溶液，并形成各种组成的络离子。当与浓硫酸煮沸时，慢慢分解并析出氯

化氢和形成不溶于硫酸的硫酸银。AgCl与碱金属碳酸盐熔融时，则分解并析出金属银：

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4NaCl + 2CO_2 + O_2 + 4Ag$$

当温度为21°C时，AgCl在水中的溶解度为1.54毫克/升，温度升至100°C时，溶解度增至21.7毫克/升。在$AgNO_3$溶液中，AgCl的溶解度开始比在水中小，但增加$AgNO_3$浓度时，由于络阳离子Ag_2Cl^+生成，它的溶解度增大。

AgCl在盐酸溶液或碱金属氯化物溶液中的溶解度较在水中小，但增加氯离子浓度时，因银在溶液中转为络阴离子所以其溶解度开始增加。当KCl浓度为0.1～0.5M时，在溶液中主要形成络阴离子$AgCl_2^-$；而当KCl浓度＞1.5M时，络合物$AgCl_4^{3-}$占优势；KCl浓度为中间范围时，溶液中存在有这两种络合物以及络合物$AgCl_3^{2-}$。它们的稳定常数和溶度积如下[34]：

	P_{KS}	K_{SP}
AgCl	9.75	1.8×10^{-10}
$AgCl + Cl^- = AgCl_2^-$	4.70	2.0×10^{-5}
$AgCl + 2Cl^- = AgCl_3^{2-}$	4.70	2.0×10^{-5}
$AgCl + 3Cl^- = AgCl_4^{3-}$	4.46	3.5×10^{-5}

溴化银（AgBr）为浅黄色沉淀。它在水中的溶解度较氯化银小：25°C时在水中的溶解度为0.725×10^{-6}克分子/升。溴化银容易溶解在氰化钾溶液、硫代硫酸钠、氨溶液中，但不溶解于硝酸溶液。溴化银在日光下与水作用，可形成银，溴化氢和新生态氧。

$$2AgBr + H_2O \rightarrow HBr + 2Ag + [O]$$

当亚硫酸钠加至无氧存在的溴化银悬浮水溶液中时，即有无硫化物存在的银沉淀出来。这个反应是自动催化：

$$2AgBr + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + 2NaBr + H_2SO_4$$

溴化银在$AgNO_3$的作用下，部分以络合物的形式转变为络阳离子Ag_2Br^+。AgBr在碱金属溴化物溶液中的溶解度增大，因为生成$AgBr_3^{2-}$和$AgBr_4^{3-}$络阴离子和少量的$AgBr_2^-$阴离子。Br^-离子浓度在10^{-5}～5M范围内，可形成这些络离子。平衡常数和溶度积如下[34]：

	P_{KS}	K_{SP}
AgBr	12	5.2×10^{-13}
$AgBr + Br^- = AgBr_2^-$	5.00	1.0×10^{-5}
$AgBr + 2Br^- = AgBr_3^{2-}$	4.35	4.5×10^{-5}
$AgBr + 3Br^- = AgBr_4^{3-}$	3.60	2.5×10^{-4}
$AgBrO_3$	4.28	5.2×10^{-5}

碘化银（AgI）是用碱金属碘化物溶液与银盐的水溶液作用而生成的，它是一种黄色的沉淀。

碘化银是卤化银中溶解度最小的，在21°C时溶解度为0.0035毫克/升[35]。AgI不溶解于硝酸，微溶于氢氧化铵溶液中，而易溶解在氰化钾和硫代硫酸钠溶液中。碘化银有感光性能。

在$AgNO_3$和KI浓溶液的作用下，AgI的溶解度增大，在第一种情况下，由于生成络阳离子；在1M溶液$AgNO_3$溶液中，AgI沉淀生成络阳离子Ag_2I^+、在2M浓度$AgNO_3$溶液

中生成Ag_3I^{2+}络阳离子。与此相反，在I^-离子的影响下，由子形成络阴离子AgI_2^-、AgI_3^{2-}和AgI_4^{3-}，AgI沉淀的溶解度增大。

当KI和KBr或KI和KCl溶液共同作用于AgI沉淀时，生成混合络合物AgI_3Br^{3-}，AgI_2Br^{2-}，$AgIBr_2^{2-}$和$AgICl_2^{2-}$。

在溶液中络合物AgI_4^{3-}、AgI_3^{2-}和AgI处于平衡状态中，平衡常数和溶度积如下[34]：

	P_{KS}	K_{SP}
AgI	16.08	8.3×10^{-17}
$AgI+2I=AgI^{2}{}_3^-$	2.40	4.0×10^{-3}
$AgI+3I^-=AgI_4^{3-}$	2.30	5.0×10^{-3}

2．硝酸盐

$AgNO_3$为无色菱形结晶，比重4.35；在空气中或光照下由于还原成金属银而逐渐变黑。所以当配制成分析上用的标准溶液时，应贮存在棕色瓶中。$AgNO_3$易溶子水，温度增高，溶解度增大。

在分析化学中，常用HNO_3和金属银的反应配制银的标准溶液。

3．氨络合物

通常用于分析化学中的银氨化合物有$AgNH_3^+$和$Ag(NH_3)_2^+$。当向银盐溶液或某些不溶的银盐（如AgCl、AgBr、AgCN、Ag_3PO_4等）加氨溶液时，则生成银氨络合物。下面列出25°C时银氨络合物的稳定常数[34]：

反　　应	lg$K$
$Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$	7.22
$Ag^+ + NH_3 = AgNH_3^+$	3.32
$AgNH_3^+ + NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$	3.92

氨水能溶解溴化银，生成$Ag(NH_3)_2Br$：

$$AgBr + 2NH_4OH \longrightarrow Ag(NH_3)_2Br + 2H_2O$$

氨水能溶解氯化银：

$$AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow Ag(NH_3)_2Cl + 2H_2O$$

氨水能溶解氧化银：

$$Ag_2O + 4NH_4OH \longrightarrow 2Ag(NH_3)_2OH + 3H_2O$$

4．硫化物

Ag_2S呈黑色，是溶解度最小的银盐。当硫化氢作用于银盐时即生成Ag_2S，而在空气中氧存在下，硫化氢与金属银作用时也能缓慢地生成Ag_2S：

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

由于Ag_2S溶解度小和在Ag与H_2S之间反应的体系中银的电位低，在无空气氧存在下也能按方程式$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$进行反应。

硫化银不溶于碱金属硫化物和多硫化物溶液中，也不溶子除硝酸以外的无机酸溶液中，与硝酸的反应式为：

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

5．硫氰酸盐（AgSCN）

当银盐溶液与硫氰离子相互作用时，生成白色凝乳状AgSCN沉淀。沉淀不溶于稀的

强酸，易溶于氢氧化铵溶液。当用浓硝酸处理时，反应按下式分解：

$$6AgSCN+4H_2O+16HNO_3=3Ag_2SO_4+3(NH_4)_2SO_4+6CO_2+16NO$$

硫酸（1：1）溶液作用于硫氰化银时，则生成Ag_2S：

$$2AgSCN+2H_2SO_4+3H_2O=2NH_4HSO_4+COS+CO_2+Ag_2S$$

硫氰化银也可溶于硫氰化钾或硫氰化钠溶液中，并形成各种组成的络离子，如$Ag(SCN)_2^-$、$Ag(SCN)_3^{2-}$和$Ag(SCN)_4^{3-}$，溶液中还存在中性分于AgSCN和Ag^+。当增加NaSCN浓度时，AgSCN的溶解度也随着增大。

硫氰酸银沉淀表面吸附$AgNO_3$或KSCN，这与这些盐在溶液中存在过剩情况有关，滴定法测定银时必须注意到沉淀物的这个性质。

6．铬酸盐

当向银盐溶液中加入铬酸钾时，生成砖红色Ag_2CrO_4沉淀。沉淀易溶于稀硝酸和氢氧化铵溶液，红棕色的重铬酸银$Ag_2Cr_2O_7$有类似性质。形成的铬酸银用于滴定分析中（莫尔法测定氯化物）。沉淀的溶解度等于7×10^{-5}克分子/升。

7．硅酸盐(1)

硅酸银呈黄色，不被硝酸、王水、焦硫酸分解，但是可被氯化钠、氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠分解。

当含银的矿样灼烧时，银的硫化物分解，与矿样中（或瓷坩埚中）的SiO_2生成硅酸银，因此灼烧后样品中的银不被硝酸或王水分解，并常常得到偏低的结果。

8．亚铁氰化物

当$AgNO_3$溶液和$K_4[Fe(CN)_6]$溶液混合时即析出$Ag_4[Fe(CN)_6]$白色沉淀，沉淀不溶于稀硝酸和氢氧化铵溶液，但能溶于氰化钾溶液。当用浓硝酸处理时，则氧化成$Ag_3[Fe(CN)_6]$。

Ag具有催化$K_4[Fe(CN)_6]$分解的作用，促使亚铁氰化钾中的配位体CN^-与联吡啶进行交换。生成颜色很深的络合物$[Fe(bipy)_3]^{2+}$。这个反应可以作为银的动力学法的基础[37]。

9．硫脲及其衍生物的络合物

向硫脲溶液中加入硝酸银溶液时形成沉淀，当组份的克分子比为3：1时，沉淀溶解，络离子$Ag[SC(NH_2)_2]_3^+$的总稳定常数的对数为13.05[38]。当组份为等克分子时，便会形成不溶性的化合物。在有硫脲过量时，绝大多数络合物的配位数等子3。

银在硫脲中的溶解速度比金快得多。在氯化铁存在下，10毫克的银经过5～7小时可完全转入溶液中。无氯化铁时，12小时内可溶解86.23%。硫脲能够溶解银，在分析化学上有一定意义，可以设想，选择适当的条件，可用硫脲分解矿石中的银。

在氨性溶液中，银与硫脲反应可生成黑色Ag_2S沉淀。当煮沸溶液时，可获得易过滤的晶状沉淀：

$$CS(NH_2)_2+2Ag^++2OH^-\longrightarrow Ag_2S\downarrow+CN_2H_2+2H_2O$$

硫化银完全沉淀的最低pH为7。

硫脲与银的氰络合物作用，也可生成黑色的Ag_2S沉淀。

---

(1) 辽宁地质局中心实验室，金银的湿法测定，1976。

银与硫脲和苦味酸也可生成难溶的络合物沉淀——$Ag[(NH_2CSNH_2)_2]C_6H_2N_3O_7$。

当向银的硫脲络合物溶液中加入硝酸铊溶液时，可生成银和铊的混合络合物，能产生强烈的黄橙色荧光。该反应可用来检出银。

银的氰络阴离子可被阴离子交换树脂吸附，用硫脲的盐酸溶液可以从树脂上洗脱银：

$$RAg(CN)_2+2SC(NH_2)_2+2HCl\longrightarrow RCl+[Ag(NH_2CSNH_2)_2]Cl+2HCN$$

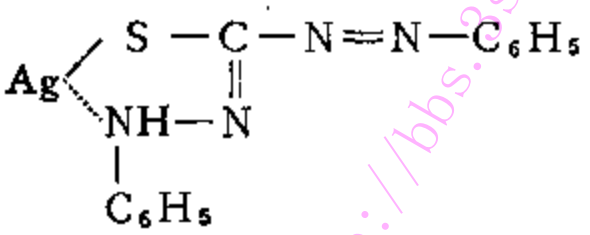
10．双硫腙络合物

双硫腙 $S=C\begin{cases}NH-NH-C_6H_5\\N=N-C_6H_5\end{cases}$ 已被广泛用于作为银的比色试剂。

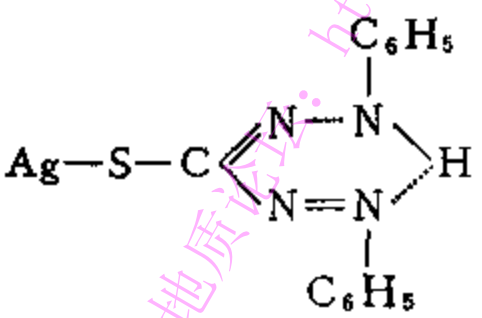
双硫腙可溶于大部分的有机溶剂中，但不易溶于碳氢化合物，很容易溶于氯仿（三氯甲烷）和苯，也能溶于四氯化碳。双硫腙溶于氯仿的稀溶液中为绿色，在浓度大时为两色性（光通过时为红色，反射光显绿色）。

双硫腙在水不混溶的有机溶剂中与银的水溶液振荡萃取，则银与双硫腙络合成为内络合物。

银与双硫腙反应的络合物有两种形式：在酸性或中性溶液中生成酮式化合物，在碱性溶液中或双硫腙之量不足时生成烯醇式化合物。酮式和烯醇式的结构式为：



（酮式）



（烯醇式）

在中性或碱性溶液中显红紫色不溶于四氯化碳或氯仿。烯醇式化合物在分析上没有意义，但可用于分离之用。酮式双硫腙银在碱性溶液中相当稳定，用5%的苛性钠溶液振荡也不会变为烯醇式。

用双硫腙的四氯化碳溶液从pH为7的水溶液到*4M*硫酸溶液中萃取银盐时形成金黄色的酮式络合物。在四氯化碳中的溶解度为2×10^{-3}克分子/升。酮式双硫腙银的萃取可按下列反应式进行：

$$Ag^+_{水相}+H_2D_{2\,有机相}=AgHD_{2\,有机相}+H^+_{水相}$$

式中H_2D_2为双硫腙，在四氯化碳中萃取常数为1.5×10^7，在氯仿中为1.0×10^6[39]。

双硫腙银（酮式）在四氯化碳中有两个最大吸收，分别在波长462和273纳米处，其克分子消光系数相应为3.05×10^4和1.7×10^4[39]。

三、铂族金属的化合物

1．卤化物

铂族金属的卤化物在这些元素的分析化学中起着极其重要的作用。铂族金属在同游离卤素的相互作用（如氯化），大量用于金属的溶解。铂族金属的卤化物是铂族金属定性和定量分析的基础。分析化学过程中的反应也常常是在卤化物的水溶液中进行。铂族金属在氢卤酸或其盐的水溶液中以络合物的形式存在。这些元素的卤络合物广泛地应用在比色法、容量法、极谱法、原子吸收光谱法等测定方法上。

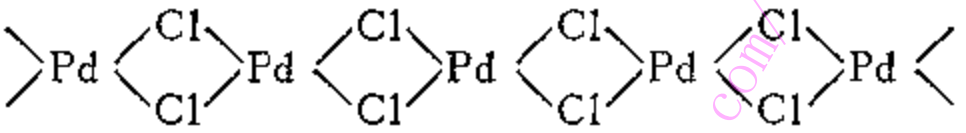
所有细碎粉末状的铂族金属在加热的情况下同氯反应，在一定的条件下生成挥发性的卤化物。

（1）钯

钯同氯开始反应的温度比较低（～260°C）反应按下列方程式进行：

$$Pd + Cl_2 = PdCl_2 + 184千焦耳/克分子$$

在525°C时钯完全转变为$PdCl_2$。$PdCl_2$在氯气流中缓慢的加热能够完金转变为蒸气。气态的$PdCl_2$分子是链式多聚体，分子结构为Pd_5Cl_{10}。



$PdCl_2$同氧在800°C下反应，生成PdO，反应按下面反应方程式进行：

$$PdCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PdO + Cl_2$$

氯化钯也可以用另一种方法制取，通过用浓盐酸和氯处理金属，然后蒸发溶液。通常从溶液中分离出来的形式是$PdCl_2 \cdot nH_2O$，为红色结晶，易溶于水。当化合物冷却时，易被氢还原为金属。当加热时，也能被乙烯还原为金属。后面是钯所特有的反应，有可能用此反应从其它铂族金属中分离钯。

对于钯最有代表性的氯络合物为H_2PdCl_4和H_2PdCl_6。分别为 Pd(Ⅱ) 和 Pd(Ⅳ)。H_2PdCl_4较H_2PdCl_6稳定。当金属钯同含有氧化剂（如硝酸、高氯酸等）的盐酸相互作用时，可得到H_2PdCl_6溶液。用盐酸蒸发除去氧化剂后，H_2PdCl_6转化为H_2PdCl_4，它们对热都具有不稳定性。它们相应的盐是较稳定的。因此在分析化学实践中均应用其钠盐或钾盐和铵盐。钠盐（Na_2PdCl_4）有吸湿性，易溶于水而形成褐色溶液。Na_2PdCl_6的制备可以通过在Na_2PdCl_4溶液中通入氯气而制得。溶液具有棕色。

钾盐较钠盐稳定，并能析出固态。当氯化钾作用于氯钯酸溶液时，可制得K_2PdCl_4和K_2PdCl_6。但在制取后一种盐类时，必须有氧化剂（氯气、氯水等）存在。

K_2PdCl_4的结晶形式为金黄棕色针状体或四角棱形晶体。在常温下它不溶于乙醇中，但升温至80°C时可以溶解形成褐色沉淀。

K_2PdCl_6为暗红色结晶，为八面体晶格。相当于铂的同晶形。难溶于水，易溶子稀盐酸溶液中。当煮沸其水溶液时，与同盐酸作用相似，盐类被分解，析出氯并形成K_2PdCl_4的褐色溶液。按照下列反应方程式进行：$K_2PdCl_6 \xrightarrow{\triangle} K_2PdCl_4 + Cl_2$。它也很容易被还原剂转变为$K_2PdCl_4$。

铵盐 $(NH_4)_2PdCl_4$和 $(NH_4)_2PdCl_6$可用相应的氯钯酸和氯化铵作用面制得。二价的钯盐较四价的钯盐易溶得多。后者稳定度较小。当它与水或酸溶液煮沸时，则变成

$(NH_4)_2PdCl_4$并放出氯。

络合物$M_2^+(PdCl_4)$（M＝NH_4^+、Na^+或K^+）在分析化学中占有极其重要的位置。

钯的主要溴络合物有二种：$M_2^+PdBr_4$和$M_2^+PdBr_6$，它们的制取和相应的氯钯酸盐一样，Pd(Ⅳ)盐仅在氧化剂的存在下稳定。Pd(Ⅱ)盐的饱和水溶液同溴蒸气反应可制得M_2PdBr_6（M为正一价金属），它们及其盐的制取和相应的氯钯酸盐络合物一样。它们较氯络合物稳定。K_2PdBr_4为红棕色针状结晶，可在130°C下干燥。

暗红色片状的 $Na_2PdBr_4\cdot4\frac{1}{2}H_2O$容易吸水潮解。已知有钯的六溴络盐有 K_2PdBr_6和 $(NH_4)_2PdBr_6$。

用过量KⅠ溶解新鲜的PdI_2沉淀时可以得到碘钯络合物。

钯(Ⅱ)的氯络合物在水溶液中容易水解，在pH为3时，从Na_2PdCl_4溶液中开始析出不溶性的水解产物。在过量的氯离子存在下，在一定程度上能抑制水解。在65%的氯化钠溶液中，才开始析出不溶性的水解产物。

在水解时$[PdI_4]^{2-}$较$[PdBr_4]^{2-}$和$[PdCl_4]^{2-}$稳定。

（2）铂

铂氯络合物有二种类型：Pt(Ⅳ)的络合物通式为M_2PtCl_6（氯铂酸盐）。Pt(Ⅱ)络合物通式为M_2PtCl_4（氯亚铂酸盐），M可代表氢、碱金属、碱土金属或有机碱。金属铂溶解在王水中可得到铂的氯络合物，这时除了$H_2PtCl_6\cdot6H_2O$外（橙红色、在空气中潮解），还有$(NO)_2PtCl_6$形式。亚硝基盐通过反复用热水和盐酸处理，能够转变为氯铂酸。当H_2PtCl_6同钾、铷、铯、铵的碳酸盐或卤化物反应时，它可转变为黄色微溶的氯铂酸盐。20°C时在水中的溶解度为K_2PtCl_6 1.12%；Rb_2PtCl_6 0.14%；Cs_2PtCl_6 0.08%。25°C时$(NH_4)_2PtCl_6$的溶解度为0.77%。在饱和氯化铵溶液中$(NH_4)_2PtCl_6$的溶解度是微不足道的，仅为0.003%。$Na_2PtCl_6\cdot6H_2O$在水和无水乙醇中有较好的溶解度。但不易溶解在用水稀释的乙醇中。当用还原剂处理氯铂酸盐溶液时，产生Pt(Ⅱ)的氯亚铂酸盐。它是红色结晶物质，在水中有很高的溶解度。但不溶于乙醇和有机溶剂。

在水和盐酸溶液中，H_2PtCl_6和它的盐可能发生水合作用和水羟基化反应。Pt(Ⅳ)的水解产物不同于其它铂族金属，它溶于水和沸的碱性溶液。这种性质明显利用在从其它铂族金属（Pd、Rh、Ru、Ir）中，在相同条件下从不溶性水解产物中分离Pt(Ⅳ)。

$PtCl_6^{2-}$很稳定，几乎不与有机试剂显色，也不易被有机溶剂萃取，而$PtCl_4^{2-}$较为活泼，在铂的分析化学中凡是参与显色反应的几乎都是$PtCl_4^{2-}$。$PtCl_4^{2-}$与$PdCl_4^{2-}$的性质非常相似，凡能与$PdCl_4^{2-}$反应的试剂，大都也能同$PtCl_4^{2-}$反应。$PtCl_6^{2-}$在盐酸介质中易被$SnCl_2$还原成低价铂(Ⅱ)。此反应常用在铂的比色测定中[40]。$PtCl_6^{2-}$如用强还原剂（如肼、甲酸）处理，则被还原成金属铂（铂黑）。

金属铂溶解在氢溴酸和硝酸中可得到组成为$H_2PtBr_6\cdot9H_2O$的铂(Ⅳ)络合物。它是胭脂红色结晶，易溶于水、醇和醚。它的钾盐和铵盐为红色物质，氯络合物和溴络合物是同一类型晶体，具有大体相同的溶解度。

M_2PtBr_4形态的Pt(Ⅱ)盐类可通过还原相应的Pt(Ⅳ)化合物而制得。

当氢碘酸作用于铂的氯络合物溶液时，可形成碘络合物，其反应为：

$$PtCl_6^{2-}+6I^-=PtI_6^{2-}+6Cl^-$$

这时，溶液的颜色从黄色变为暗红。当铂的浓度高时，同时有还原反应进行，而形成PtI_2和I_2。$(NH_4)_2PtI_6$和K_2PtI_6与溴络合物或氯络合物属于同一晶体类型，但区别于后者的是在水中最易溶解。

在水溶液中，特别是在光线下或加热时，铂(Ⅱ)和铂(Ⅳ)的氯络合物慢慢水解，并形成含水化合物或水合化合物，这个过程伴随着pH值下降。用碱中和铂(Ⅱ)的氯络合物溶液时，则羟基逐渐取代氯离子。在室温下，在pH为5～7及煮沸pH为3的溶液中，可以观察到水解产物形成。$PtCl_6^{2-}$离子对水解是稳定的。如果在pH<7时与水作用，不能形成不溶的水解产物，但络合基中部分的氯被羟基代替，甚至在pH为2时，也可以看到。在强碱溶液中，羟基离子逐渐取代氯离子，并形成可溶的氯羟化合物。$PtCl_6^{2-}$——$Pt(OH)_6^{2-}$变化系列的每个形式都为已知。见下表[41]。

Pt(Ⅳ)氯络合物的水合作用和水解产物的结构如下：

酸浓度条件		络合物的结构
>3M	HCl	$(PtCl_6)^{2-}$
0.1—3M	HCl	$(PtCl_6)^{2-}$ 微量水解
0.05M	HCl	20%$(PtOHCl_5)^{2-}$；80%$(PtCl_6)^{2-}$
0.01M	HCl	$(PtOHCl_5)^{2-}$，$(Pt(OH)_2Cl_4)^{2-}$
pH7—13		$(Pt(OH)_5Cl)^{2-}$
0.1M	NaOH	$(Pt(OH)_6)^{2-}$

用醋酸和硫酸中和$M_2[Pt(OH_6)]$溶液时，能得到不溶于酸的产物$H_2Pt(OH)_6$或$PtO_2\cdot 4H_2O$。

铂(Ⅳ)的溴络合物比铂(Ⅳ)的氯络合物更易水解。$PtBr_6^{2-}$与羟基离子在pH为3.5时已开始相互作用，在碱性溶液中可析出不溶性水解产物。

（3）铑

在分析化学中，被广泛利用的是Rh(Ⅲ)的氯络合物，通式为$M_3(RhCl_6)\cdot nH_2O$。$M=NH_4^+$、Na^+、K^+、Li^+、Rb^+或Cs^+。氯铑酸盐的制取是有碱金属氯化物存在下，氯化粉末状的金属铑而得到的。还可以将铑的亚硝基络合物即$[Rh(NO_2)_6]^{3-}$通过用盐酸反复蒸发分解置换或其它方法转变为氯铑酸盐。所有Rh(Ⅲ)络合物都是红色，易溶于水。

氯铑酸钠（$Na_3RhCl_6\cdot 12H_2O$）在120°C下加热脱水，在650°C热分解，反应按下列方程式进行：

$$2Na_3(RhCl_6)=2Rh+6NaCl+3Cl_2$$

铑(Ⅲ)的六氯络合物在水溶液中可转变为铑的水合五氯络合物：

$$M_3RhCl_6+H_2O\rightleftharpoons M_2[RhH_2OCl_5]+MCl$$

铑(Ⅲ)的氯阴离子$RhCl_6^{3-}$在水溶液中会持续水解形成铑（Ⅲ）的水合阳离子$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$。特别是煮沸水溶液时，可观察到从深红色（$[RhCl_6]^{3-}$离子的特征）变为黄色，这是由于持续水解所致，水解一直进行到形成铑(Ⅲ)的水合阳离子$Rh(H_2O)_6^{3+}$。

加热$K_2RhH_2OCl_5$到250°C可得到K_2RhCl_5络合物，它微溶于水。

目前还未发现更低氧化态的氯铑络合物。

当氢氧化铑溶于盐酸溶液时，在溶液中可发现有不同的络合物。

$$Rh(OH)_3 + HCl(6N) \longrightarrow [Rh(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow RhCl_3(H_2O)_3$$
$$\longrightarrow [RhCl_4(H_2O)_2]^- \longrightarrow [RhCl_5(H_2O)]^{2-} \longrightarrow [RhCl_6]^{3-}$$

当氢氧化铑溶于6N盐酸溶液时，煮沸近1小时后才能达到平衡，这时95%的铑以$[RhCl_6]^{3-}$形式存在于溶液中。

由于铑在溶液中有阴离子$[RhCl_6]^{3-}$和阳离子$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$同时存在的可能性，因此在分析过程中（尤其是用离子交换的过程）应特别注意。在离于交换之前，要向铑的盐酸溶液中加入适当的氯化钠，用浓盐酸蒸干，使铑以$[RhCl_6]^{3-}$阴离子形态出现。

文献[42]报导为了使Rh-Cu得到分离，先将铜扣溶于浓硝酸中，在红外灯下用浓盐酸蒸发至干，把硝酸盐转化为氯化物。盐类用pH1.5的HCl溶解，溶液移入Dowex50W—X8阳离子交换柱中，以2升pH1.5HCl洗提Rh。由于经过浓盐酸反复蒸发，铑已接近全部转化为$[RhCl_6]^{3-}$，因此，至少可洗提99.6%的铑。

铑的溴络合物和特征价态为Rh(Ⅲ)，已知有$[Na_3RhBr_6]$和它对应的酸。在溴蒸气中（于CO_2气流下）和加热金属铑至250°C时，可形成$RhBr_3$。向溴化铑溶液中加入溴化钠，并浓缩溶液至结晶析出，则可制得Na_3RhBr_6的红色结晶。

在加热的情况下，碱金属的碘化物作用于氯化铑或溴化铑时，可制得黑色的RhI_3，它可溶于过量的碱金属碘化物或氢碘酸中。

（4）铱

铱的典型络合物为Ir(Ⅳ)和Ir(Ⅲ)，通式为$M_2[IrCl_6]$、$M_3[IrCl_6]$和$M_2[IrH_2OCl_5]$。（$M=NH_4^+$、Na^+、K^+等）它们在铱的分析化学中占有很重要的位置。

Ir(Ⅳ)氯络合物的制备方法，通常是用细粉末状的金属铱在碱金属氯化物存在下进行氯化处理。以及通过用氧化剂同金属铱熔融或焙烧后用盐酸处理熔融块而制得。

在20°C时$Na_2[IrCl_6]$的溶解度为每100毫升（水）40克。相应的铵、钾、铷、铯盐在相同条件下溶解度分别为1.5、1.0、0.06和0.01克/100毫升(水)[43]。

在空气中加热K_2IrCl_6时，温度在480～840°C之间按以下反应方程式进行分解[43]：

$$K_2IrCl_6 \longrightarrow Ir + 2KCl + 2Cl_2$$

在氯化钾存在时，产生下列反应：

$$2K_2[IrCl_6] + 2KCl \longrightarrow 2K_3[IrCl_6] + Cl_2$$

M_2IrCl_6盐的浓溶液为红棕色，稀溶液为黄色。当硝酸银作用于铱（Ⅳ）的氯络合物时，则形成铱(Ⅳ）的不稳定蓝色化合物，然后它就变成铱(Ⅲ）的氯络合物Ag_3IrCl_6。

当盐酸浓度低于1N时，铱(Ⅳ)的氯络合物开始水解。盐酸浓度在3N至0.1N的范围内，可能有$[IrCl_6]^{2-}$和$[IrCl_4(OH)_2]^{2-}$离于存在。在0.05N盐酸中，仅含有$[IrCl_4(OH)_2]^{2-}$。当与碱（小于0.1NNaOH）作用时，则水解继续进行至$[IrCl_2(OH)_4]^{2-}$，并形成不溶的水解产物$IrO_2 \cdot 2H_2O$。当NaOH浓度大于0.1N时，则铱(Ⅳ）被还原为铱(Ⅲ)，见表2-3。

在弱酸和弱碱介质中氯络合物$[IrCl_6]^{2-}$自身还原为$[IrCl_6]^{3-}$，按下列方程式进行：

$$4[IrCl_6]^{2-} + 2H_2O = 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + 4H^+$$
$$4[IrCl_6]^{2-} + 4OH^- = 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + 2H_2O$$
$$2[IrCl_6]^{2-} + 2Cl^- = 2[IrCl_6]^{3-} + Cl_2$$

还原剂（二氯化锡、甘汞、铁(Ⅱ）盐、硫化氢、醇、亚硝酸盐等）能使铱(Ⅳ）的氯

表 2-3　Ir(Ⅳ)和Ir(Ⅲ)的氯络合物的水合作用和水解作用的组成[41]

介　　质	Ir(Ⅳ)	Ir(Ⅲ)
>3MHCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_6]^{3-}$
3～0.1MHCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_5H_2O]^{2-}$
	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$或 $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$
0.05～0.01MHCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$或 $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$
pH7	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$
pH7	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{3-}$
pH13	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$ $IrO_2\cdot 2H_2O$	或水合氯合物
>0.1MNaOH	还原至Ir（Ⅲ）	$Ir_2O_3\cdot XH_2O$

络合物变为铱(Ⅲ) 的化合物。

铱(Ⅲ)络合物的稀溶液为黄绿色、浓的为绿褐色。M_3IrCl_6型化合物在水溶液中易变为$M_3[IrCl_5H_2O]$型化合物。过量的碱金属氯化物能抑制水解反应。当用碱中和铱(Ⅲ)的氯络合物溶液至pH＝5时，则生成不溶性的水解产物。

文献[45]报导，用氯铱酸铵或四氯化铱配制的盐酸溶液或1*M*硝酸溶液或水溶液，不论浓度为1毫升相当于1000微克或1毫升相当于1微克，溶液贮藏于石英、玻璃或各种塑料瓶中，都很稳定。放置4个月后，没有发现可被测量出来的损失。

氧化剂（氯、硝酸）能转变铱(Ⅲ) 盐为铱(Ⅳ) 盐。

三价铱的典型特征溴络合物通式为$M_3[IrBr_6]$，Ir(Ⅳ) 的特征溴络合物通式为$M_2[IrBr_6]$，其中M＝Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+、Ag^+或Hg^+。

$M_2[IrBr_6]$是蓝黑色结晶。已制得Na^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+、$[Co(NH_3)_6]^{3+}$、$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$和有机碱的溴络合物。

当浓的碱金属溴化物作用于铱(Ⅳ)的氯络合物时，可形成(Ⅳ)的溴络合物。$Na_2[IrBr_6]$溶于水和乙醇，$K_2(IrBr_6)$仅溶于沸水，而不溶于醇。$H_2[IrCl_6]$同氢溴酸相互作用，可形成蓝紫色的溴铱酸$H_2[IrBr_6]$。当$IrO_2\cdot 2H_2O$溶于氢溴酸时，可形成碱式溴化物$IrBr_2OH\cdot 2H_2O$。

铱的碘络合物有$M_3[IrI_6]$或$M_2[IrI_6]$，易溶于水。$[IrI_6]^{2-}$易还原为$[IrI_6]^{3-}$。只有在KI存在下铱的碘络合物才能存在于水中。

当碱金属碘化物的浓溶液作用于铱的氯络合物时，像溴络合物一样，可得到铱的碘络合物$M_2[IrI_6]$。当$K_2[IrI_6]$作用于氯化铵时，析出黑色沉淀IrI_3。

（5）钌

用在分析化学上最重要的钌氯络合物为Ru(Ⅳ) 和Ru(Ⅲ)：

$M_2[RuCl_5]$、$M_2[Ru_2OCl_{10}]$和$M_2[RuH_2OCl_5]$。

制取钌的氯络合物通常是在盐酸溶液中吸收RuO_4的方法。在制取的过程中往往得到有Ru(Ⅵ)、Ru(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)的络合物。各种价态的离子的产生取决于同RuO_4相互作用的盐酸浓度和时间。

当盐酸浓度较高时，还原为氧化态较低的氯钌络合物。

在0.5～3.0*M*HCl中，Ru(Ⅷ) 还原为Ru（Ⅵ)。反应按下列方程式进行：

$$RuO_4+4H^++6Cl^-=[RuO_2Cl_4]^{2-}+Cl_2+2H_2O$$

在碱金属氯化物存在下，通常以$M_2[RuO_2Cl_4]$的形式的盐类出现。盐类加热则分解为氯钌酸盐和氯。

钌(Ⅵ)继续被还原为(Ⅳ)，而形成$Ru_2O_2Cl_4$。

当用大于3*M*盐酸吸收四氧化钌或还原钌(Ⅵ)的二氧氯化物时，主要形成钌(Ⅳ)的六氯络离子——$RuCl_6^{2-}$。其反应式如下：

$$[RuO_2Cl_4]^{2-}+4HCl=[RuCl_6]^{2-}+Cl_2+2H_2O$$

由此可见制备纯的$M_2[RuCl_6]$的氯络合物是困难的，容易被Ru(Ⅲ)的氯络合物和Ru(Ⅳ)含氧盐所污染。

已知有氨、钾、钠、铷、铯的氯钌酸盐。它们的颜色范围从深棕色到绿蓝色。K_2RuCl_6的制备可在$K_2[RuH_2OCl_5]$溶液中通入氯气。或者用氯化钾同金属钌熔融。$M_2[RuCl_6]$络合物的热分解温度大约为500°C。

上述络合物在水溶液和盐酸溶液中容易水解，形成水合物、含氧的络合物，当增加溶液的温度，这个水合过程就加快。

当氯化钾存在时，RuO_4被3*M*HCl吸收，蒸发溶液后可得到$K_2[Ru_2OCl_{10}]$结晶。它溶于水和盐酸中。$K_2Ru_2OCl_{10}$在270°C开始分解。

当盐酸浓度大于2*N*时，二聚物转变为单聚物。其反应为：

$$[Cl_5-Ru-O-Ru-Cl_5]^{2-}\overset{2HCl}{\rightleftharpoons}2[RuCl_6]^{2-}+H_2O$$

这二种离子之间的平衡在分析上经常遇到。

当盐酸浓度继续增大，高于6*M*时，则钌(Ⅳ)被还原为Ru(Ⅲ)：

$$2[RuCl_6]^{2-}+2H_2O\rightleftharpoons 2[RuCl_5H_2O]^{2-}+Cl_2$$

在分析化学中Ru(Ⅲ)的水合五氯钌酸盐$M_2(RuH_2OCl_5)$具有一定的意义（M=NH_4^+、Na^+、K^+、Rb^+或Cs^+）。当氯化钾存在时，以乙醇还原四氧化钌，获得$K_2RuH_2OCl_5$络合物，它为红色结晶，在140°C以下稳定。易溶于水中。

以大于6*N*浓度的盐酸吸收四氯化钌也可以得到$[RuH_2OCl_5]^{2-}$。通入氯气可氧化$K_2RuH_2OCl_5$为K_2RuCl_6。在氢气流中还原为金属钌。用盐酸和氯化钾同$K_2RuH_2OCl_5$反应制得$K_3[RuCl_6]$。K_3RuCl_6的红色结晶与Rh(Ⅲ)和Ir(Ⅲ)的络合物晶体结构相似。

用氯钌酸铵或三氯化钌配制的盐酸溶液，储存在玻璃或石英器皿中很稳定[45]，四个月后未检出损失。其中0.1*M*盐酸的溶液也可存放在任何塑料瓶中。它们的蒸馏水的溶液存放在玻璃、石英或聚乙烯器皿中要被容器吸附。在聚乙烯容器中，钌的1*M*硝酸溶液超过4个月，检出损失达25%。

（6）锇

锇的氯络合物相当于类似钌的络合物。可通过用盐酸吸附八价锇的氧化物而制取，或通过在含有碱金属氯化物的盐酸吸收OsO_4而制得。反应式为：

$$M_2(OsO_4)+8HCl\longrightarrow M_2(OsCl_6)+Cl_2+4H_2O$$

$H_2OsCl_6\cdot 6H_2O$为红色结晶，在空气中潮解。已知有钾盐、钠盐、铷盐、铯盐、铵盐和银盐。$Na_2[OsCl_6]\cdot 2H_2O$为深红色化合物，可溶于水和醇中。钾盐与铵盐在冷水中微溶。当加热时溶解度增大。$K_2[OsCl_6]$盐为相应的铂，铱和钯的同晶系结构的化合物。

锇较钌的卤化物更特殊，其通式为$M_2[OsO_2X_2]$（M为一价金属，X为卤素）。氯卤酸

作用于锇酸盐可制得这些化合物：

$$M_2[OsO_4]+4HX\rightleftharpoons K_2[OsO_2X_4]+2H_2O$$

反应在50～60°C下进行。温度再高则形成$M_2[OsX_6]$。

锇的亚硝基卤化物是属于锇的一种特殊卤化物。用氢卤酸作用于锇(Ⅱ)的亚硝基络合物可以制得它们。同钌的化合物一样，这些化合物在水溶液中稳定。$K_2[OsNOCl_5]$为红色晶体，$K_2[OsNOBr_5]$为红褐色结晶，$K_2[OsNOI_5]$为褐黑色晶体。它们是钌的亚硝基盐的同晶系。

以上所述的卤化物，除亚硝基卤化物外，在稀的水溶液中稳定度很小，都易水解并析出不溶的水解产物。当加热时，这个过程进行得特别快。$K_3[OsCl_6]$的水溶液在常温下，能慢慢地析出微溶的黑色的羟基氯化物沉淀，当加热时则加快析出。$K_2[OsCl_6]$的黄色溶液能逐渐变为绿色浑浊溶液，并能析出黑色的羟基氯化物沉淀和游离出四价锇，这时溶液变为无色。$Na_2(OsCl_6)\cdot 2H_2O$的浓溶液可保存一定时间，但时间长就像$K_2[OsCl_6]$盐一样被分解。

在pH＝4时，二氧化锇的水合物能定量析出。盐酸可抑制锇的氯络合物水解。

文献[45]研究了$[OsCl_6]^{2-}$溶液的稳定性，当盐酸浓度大于1*M*时，$[OsCl_6]^{2-}$溶液在各类容器中没有损失，当盐酸浓度低至0.1*M*时，其存放于玻璃和石英容器皆能得到满意的结果。而在1000微克/毫升和1微克/毫升范围内的两个蒸馏水溶液，均发现容器有吸附现象。放置两个月有一半锇量从溶液中损失了，这种情况大多是在最初两个星期产生的。在水溶液中似乎只有一天是稳定的，到第三天末损失达10%。

当乙醇存在时，在20%HBr溶液中蒸发OsO_4的溶液可以制得$H_2[OsBr_6]$。锇(Ⅳ)的溴络合物同样可进行水解，但在氢溴酸存在下，则变得稳定。因此，分析时仅能利用锇的卤化物的酸溶液。

2、氧化物和氢氧化物

铂族金属的氧化物和氢氧化物在分析化学中占有一定的位置，尤其锇、钌的氧化物在分析化学中用得比较广泛。铱、锇、钌的氧化物具有很高的挥发性，因此，可以利用此特性与其它铂族金属分离。在以金属形式重量法测定钯、铑、铱、钌和锇时，也有使用在氢气流中加热将这些铂族金属的氧化物还原为金属的。

（1）铂

Pt(Ⅳ)的氯化物溶液同过量碱作用，生成水合二氧化铂$PtO_2\cdot 4H_2O$或$H_2Pt(OH)_6$，然后，当用醋酸或硫酸中和过量碱时，析出白色沉淀$PtO_2\cdot 4H_2O$。新鲜的水合二氧化铂沉淀易溶于酸，但当脱水后它的溶解度则减少。它的颜色同时变为黄色，继而呈褐色，最终为黑色。在脱水过程中，同时发生分解为金属铂和氧。

在惰性气流中，用强碱中和Pt(Ⅱ)的氯络合物溶液，得到脱水一氧化铂。水合氧化物容易氧化。$PtO\cdot 2H_2O$在120～150°C下于二氧化碳气流中部分分解为PtO_2，在强热下分解为金属铂。$PtO\cdot 2H_2O$溶于盐酸、浓硫酸和硝酸中，不溶于强碱中。将它加热或与盐酸作用反应如下：

$$2PtO\cdot 2H_2O\longrightarrow PtO_2\cdot 2H_2O+Pt$$

$$PtO\cdot H_2O+4HCl\rightleftharpoons H_2PtCl_4+2H_2O$$

（2）钯

在800～840°C的氧气流中（或空气中）直接加热金属钯或用KOH和KNO_3熔融金属钯粉可制得墨绿色的一氧化钯。氧化钯是钯唯一的稳定的化合物。它大约在820°C分解为Pd和PdO。大约在870°C氧化钯分解完全。但是在氧气流中于更高的温度下，钯的重量会增加，因为在金属钯中溶解了氧。在温度大约1300°C时，氧气逸出，并显示出形成挥发性的氧化物。

将各种复杂的钯化合物水解制得$PdO \cdot xH_2O$或者通过用过氧化钠熔融金属钯而制得。氧化物的性质和含水量依赖于制备的方法。这些化合物有不同的颜色：从棕黄色到红褐色。它们有不同的性质，在水、酸、碱中有不同的溶解度。新沉淀的水合钯氧化物在室温下可溶解于酸和过量的碱中。

（3）铑

铑的氧化物主要有一价、二价、三价和四价。Rh_2O_3最稳定，当温度在1115～1127°C时分解，生成低氧化物Rh_2O和RhO。RhO_2的无水状态不存在，当它脱水后就形成Rh_2O_3。

二氧化铑的水合物$RhO_2 \cdot 2H_2O$为暗绿色，在氧化剂（溴酸钠、次氯酸钠）存在下中和铑（Ⅲ）的氯络合物即可制得。新沉淀的化合物能溶于稀酸溶液，并析出氯气。在1000°C时，用空气氧化金属铑，可形成Rh_2O_3。温度较低时能形成铑和Rh_2O_3的混合物。灼烧铑的氯化物、硝酸盐或把金属铑同碱性氧化剂熔融都可制得其氧化物。它们不溶于酸和王水中。

碱同铑（Ⅲ）盐作用，可形成亮黄色的氧化铑（Ⅲ）的水合物。化合物易溶于无机酸和一些有机酸以及浓碱溶液。

当含$RhCl_6^{3-}$的溶液，用NaOH调到pH约为13时，形成含羟基络阴离子[44]。如用酸酸化，当溶液的pH为2时，全部铑转变成含水的络阳离子，其反应如下：

$$Rh(H_2O)_nCl_{(6-n)} \xrightarrow{OH^-} Rh(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} Rh(OH)_6^{3-} \xrightarrow{H_3O^+} Rh(H_2O)_6^{3+}$$

此阳离子很稳定，用HNO_3或$HClO_4$酸化所形成的络阳离子放置72小时后，仍有99.7±0.1%的铑（低浓度时）吸附在阳离子交换树脂上。铑在高浓度时，有98.1±0.2%铑被吸附。用盐酸酸化形成的含水络阳离子，则稳定性较差，44ppm的铑放置30分钟，99.5%吸附在阳离子交换树脂上，放置24小时和72小时，吸附量分别降为97.3%和75.8%。

利用此特征，用阳离子交换树脂可使Rh—Pt分离[44]。

（4）铱

粉末状的金属铱在氧气流中灼烧，可制得铱的二氧化物，它在800～1050°C的温度范围内稳定，但是在更高的温度下就分解：$IrO_2 \rightleftharpoons Ir + O_2$。

用等温气相色谱研究Ir——O_2在高温时能生成挥发性的IrO_3和IrO_2，这两种氧化铱在气相中是稳定的[47]。氧化铱的挥发性已引起人们的注意，并被利用于蒸馏分离铱[48]。

在氧化剂的存在下，用碱熔融金属铱，产生不溶于水的化合物$IrO_3 \cdot xM_2O$（M是K^+或Na^+）。它们氧化盐酸逸出Cl_2和产生Ir（Ⅳ）的氯络合物或$IrO_2 \cdot xH_2O$。

在分析化学实践工作中，通常使用BaO_2烧结或用Na_2O_2熔融方法溶解金属铱。

（5）钌

钌的氧化物，尤其是RuO_4在分析化学中起着极其重要的作用。这些氧化物的制取可以通过在水溶液中，以各种氧化剂氧化钌的低价化合物。例如在碱性介质中用氯气氧化钌

酸盐，或用溴酸盐、高锰酸盐或其它氧化剂氧化钌的硫酸盐。在氧气流中高温加热金属钌能制得四氧化钌，还杂有挥发性的RuO_3。经在1500°C时气相色谱研究，RuO_4中RuO_3占20%。

反应方程式如下：

$$Ru+2O_2=RuO_4 \quad (1)$$

当二氧化钌形成时，反应处于可逆

$$RuO_4=RuO_2+O_2 \quad (2)$$

$$RuO_2=RuO+Ru \quad (3)$$

大约在1000°C反应（2）和（3）平衡的改变有助于RuO_4的生成。低于600°C有助于二氧化钌生成，在100～110°C，RuO_4的分解已经开始。

四氧化钌在每100克水里的溶解度在0、20、40°C时分别是1.71克、2.03克和2.1克，它在水溶液中存在的形式理论上认为是$RuO_4 \cdot H_2O$或$H_2[RuO_5]$，呈酸性。

四氧化钌甚至在室温下，于水溶液中易于挥发。

四氧化钌溶解于有机溶剂中，如四氯化碳和氯仿[49]，这种性质已被利用于分析化学上。CCl_4——H_2O中RuO_4的分配系数为5.9[49]。

在室温下四氧化钌挥发，具有使人不愉快的气味，如臭氧，有剧毒，能刺激呼吸系统。在有机物存在时，加热则爆炸，四氧化钌有很强的氧化性质。当与盐酸、氢溴酸和氢碘酸相互作用时，则RuO_4被还原至Ru（Ⅲ）和Ru（Ⅳ）的卤酸盐。当RuO_4与碱反应时，形成钌酸盐M_2RuO_4和高钌酸盐$MRuO_4$。当四氧化钌溶于水时，水的溶液为黄色。RuO_4在溶液中不稳定，它只能在氯存在下或低温下才能保存。它与过氧化氢作用可还原至$Ru(OH)_4$。

钌酸盐和过钌酸盐可通过用碱金属过氧化物熔融，或在有氧化剂（硝酸钾）存在下用碱熔融金属钌或将四氧化钌溶于稀碱溶液中而制取。

（6）锇

挥发性的四氧化锇象四氧化钌一样在分析化学中具有特别重要的意义。用王水、高锰酸钾、重铬酸钾、铋酸钠和其它氧化剂，甚至空气中的氧都可以将金属锇氧化成四氧化锇。

四氧化锇还可以通过在碱性介质中，用氯或次氯酸盐氧化低价氧化态的锇的化合物而制得。或者在酸性介质中用硝酸氧化锇的硫酸盐。

四氧化锇具有强烈气味，是有毒的挥发性物质，刺激眼粘膜和呼吸道。它的沸点是131.2°C，熔点40.6°C。这种化合物溶解于水，但不分解。溶液呈无色或浅黄色。当温度分别为0、18、25°C时，它在100克水中的溶解度分别为4.3、6.47、7.24克，并且溶于有机溶剂中（如CCl_4）[43]。当水溶液加热时，四氧化锇同水蒸气一起挥发和还原成二氧化锇。在碱金属盐类存在下，OsO_4的溶解度减少。四氧化锇是一种强的氧化剂。Os(Ⅷ)对某些反应具有极好的催化性能，它的这种性质被利用在有机合成和许多单相催化分析化学上。如Os(Ⅷ)对Ce^{+4}-As^{+3}的反应体系有良好的催化性能。这是催化比色测定锇的一种指示反应。

四氧化锇在碱性溶液中形成不稳定Os(Ⅷ)化合物$[OsO_4(OH)_2]^{2-}$和$[OsO_4OH(H_2O)]^-$，在加热时迅速地还原形成锇（Ⅵ）的化合物，在中性溶液中可析出二氧化锇。在弱还原剂的存在下，用碱作用于四氧化锇可得到红色的锇酸钠$Na_2[OsO_4]$溶液。锇酸钾

$K_2[OsO_4]$ 溶液为红紫色。

3. 硫酸盐和亚硫酸盐

铂族金属同硫酸形成的络合物的性质在过去研究得比较少，但是在测定铂族金属的分析溶液中往往出现和形成硫酸盐络合物。因此，在构成的分析溶液中，要认真考虑硫酸和硫酸根离子的存在和产生的影响。对于铂族金属的测定和分离，通常使用的是氯络合物。铂族金属的硫酸盐容易水解，在溶液中经常会出现有不稳定的水合离子，也有稳定的聚羟基化合物以及复杂的多聚水合硫酸盐。特别在将硫酸盐转变成氯络合物是比较困难的，往往使分析手续复杂化。氯络合物溶液同过量的硫酸蒸发至SO_3白烟时，也不能马上形成铂族金属的硫酸盐，硫酸根代替氯根进行得很慢，而且很困难，开始形成含羟基化合物或无水氯化物，后者经常不溶于酸，给以后的分析手续带来困难。

（1）钯

溶解金属钯于硝酸和硫酸混合溶液中得到钯的硫酸盐。其组成为$PdSO_4 \cdot xH_2O$，在250°C的温度下蒸发便得到无水$PdSO_4$。硫酸钯仅在酸性溶液中稳定，在水中易于水解，并形成微溶性的水解产物——水合硫酸盐$PdSO_4 \cdot 7PdO \cdot 6H_2O$或水合氧化钯。不溶性的水解产物在 pH 为1～2时析出。它比氯络合物水解时溶液的酸性强。这就说明在水溶液中有相当量的离解络离子。

（2）铂

铂的单纯硫酸根络合物尚未发现。分析上遇到过的化合物是属于含羟基硫酸盐类型的。氢氧化铂(Ⅱ)溶于硫酸，或者将H_2PtCl_6溶液同硫酸一起蒸发以及用硝酸处理PtS_2，都能形成含羟基硫酸盐。氢氧化铂(Ⅱ)在硫酸中含有的化合物组成$H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$，这种化合物容易水解，生成不溶性产物$H_2[PtSO_4(OH)_2H_2O]$或者$H_2[Pt(SO_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]$。这个化合物中的铂，可能有不同的价态 Pt（Ⅱ）和 Pt(Ⅳ)。H_2PtCl_6 同浓硫酸蒸发所得$PtSO_4(OH)_2 \cdot 3Pt(OH)_4 \cdot PtO_2$也属于这类形式的化合物。

（3）铑

溶解氢氧化铑于硫酸中可制得黄色硫酸铑，其组成为 $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$。在硫酸钾、硫酸铵、硫酸铯和硫酸碲存在下，从黄色的硫酸铑溶液中可析出矾类型的化合物$MeSO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$。将黄色硫酸铑水溶液蒸干时，可形成红色的硫酸铑$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$。在黄色硫酸铑溶液中，铑以阳离子出现，也许是$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$形式，在红色化合物溶液中，铑以阴离子形式出现。氢氧化铑同过量的浓硫酸溶液蒸发，可得到在酸中微溶的无水硫酸铑$Rh_2(SO_4)_3$。它从溶液中以砖红色沉淀析出。铑的氯络合物溶液同硫酸蒸发或金属铑同$KHSO_4$熔融，都可以制得易溶于水的硫酸铑。硫酸铑在水溶液中易于水解，黄色的硫酸铑在pH为4～5时，从溶液中开始析出不溶性的水解产物。

（4）铱

铱的氯络合物同$KHSO_4$熔融，可形成绿色的硫酸根络合物，这种络合物具有比较复杂的结构，因为铱以不同的价态（Ir(Ⅲ)和Ir(Ⅳ)）出现在络阴离子的组成中，其组成可能为$[Ir(SO_4)_3(OH)_2]^{3-}$。

在$K_3(IrCl_6)$同浓硫酸一起蒸发时，开始生成微溶性的氢氧化铱（Ⅲ），当在硫酸沸腾的温度时，就溶解生成绿色溶液。在$(NH_4)_2IrCl_6$同硫酸在同样的条件下互相作用，生成两种酸的铵盐混合物一棕褐色和绿色，前者稳定性较差，并较后者的水解程度大。

形成化合物时，由于有铵盐的存在，铱在化合物中牢固地同氮原子结合。在分析实践中应该在溶液中避免引入铵盐或者有机胺。在氧化剂（如高氯酸或硝酸）存在下，铱的氯络合物同浓硫酸作用，可形成铱（Ⅳ）的硫酸根络合物的蓝色溶液，这时铱进入络阴离子的组成中，还原后呈无色溶液，这时形成铱（Ⅲ）的硫酸根络合物。铱（Ⅲ）的硫酸根氯络合物水溶液同氧化剂煮沸时，形成深红色溶液、其中含铱（Ⅳ）的络阳离子其组成为Ir（Ⅳ）$[Ir_4(OH)_4(H_2O)_8](SO_4)_3$。铱的蓝色和深红色硫酸盐溶液，在分析中用来比色和容量测定铱。在与空气隔绝的情况下，溶解氢氧化铱于硫酸中，可得到黄色化合物$Ir_2(SO_4)_2 \cdot xH_2O$，当碱金属硫酸盐存在时，就可形成黄色的像矾类型的化合物。

这里特别指出，铱的硫酸络合物有强烈的催化性能，三价和四价铱络合物的配位数为6，当络合物中仅有硫酸根时，其络阴离子为$Ir(SO_4)_3^{3-}$或$Ir(SO_4)_3^{2-}$。当铱的氯络合物同焦硫酸盐熔融时，可制得该络合物，可能这就是催化能力最强的那种形式。但是铱的硫酸根络合物并不很稳定，在水溶液中，羟基以及水可以逐步取代硫酸根而生成复杂的络合物。催化活性减弱。四价铱的离子半径小，其三硫酸根络合物更不稳定。因此已制备好的试液如果煮沸或者加入强氧化剂，如高铈、重铬酸钾，高锰酸盐等，则催化能力迅速下降。铱的氯络合物同硫酸加热冒白烟6～8分钟，也可制得催化能力较强的铱溶液。

钌和锇的硫酸盐在分析化学中用得极少。

（5）铂、钯的亚硫酸络合物

当过量的SO_3^{2-}作用于Pt^{4+}、Pd^{2+}时获得铂、钯的亚硫酸络合物[53]。

铂、钯的亚硫酸络合物可被C_{10}—C_{12}的伯胺—氯仿萃取，萃取率分别为98%和99%。不被仲胺、叔胺或季胺萃取。最佳萃取的pH值：铂为4.5，钯为7.5。铂的萃合物组成与Pt^{4+}：SO_3^{2-}的比值有关。当超过1：320时，萃合物为$(RNH_3)_4Pt(SO_3)_3$。在比值较小时，萃合物为$(RNH_3)_2Pt(SO_3)_2$。钯的萃合物的组成与Pd^{2+}：$[RNH_3^+]$的比值有关，超过1：500时，萃合物为$[RNH_3]_2Pd(SO_3)_2$，低于1：500时，其组成为$(RNH_3)_4Pd(SO_3)_2(OH)_2$。铂、钯的萃合物具有较大的克分子吸光系数（$3.2\times10^4$～$6.7\times10^4$），可应用于Pt、Pt的测定与Rh、Ir的分离。

4．硫化物

形成金属硫化物是它们的共有特性。在分析化学中占有一定的位置，可以通过各种方法制得它们的金属硫化物。如铂族金属的氯化物溶液中通入硫化氢或用碱金属硫化物作用时就可以得到它们相应的硫化物。硫化物的形成被广泛的用来作为铂族金属的沉淀剂，以便从其它贱金属中得到分离。或者利用这一点进行测定各种铂族金属元素。铂族金属形成硫化物的倾向是有所区别的。钯最易形成硫化物，在冷的情况下，用冷的硫化氢则可析出硫化钯，而硫化铱从溶液中被沉淀分离是最困难的。铂族金属硫化物在水中的溶解度减少的顺序排列为$Ir_2S_3 > Rh_2O_3 > PtS_2 > Ru_2S > OsS_2 > PdS$。

铂族金属硫化物通常无一定的组成，其中夹杂有硫和碱金属，所以利用它作为重量分析的称量形式是不适宜的。

在复杂的硝酸溶液中，铱不被作为硫化物形式沉淀，因此可以利用这一性质从Rh、Pt和Pd中分离铱。在高温下（～300°C），碱金属硫化物同铂族金属的硫酸盐相互作用，铱和铑二种硫化物已不再被完全沉淀。这就可能从铂中分离铱和铑。

经用物理化学分析方法研究，铊同PtS_2、PdS、Ru_2S_3、Rh_2S_3和IrS_3硫化物共沉淀。

当Tl：M是1：1时，以$TlPtS_3$、$TlPd_2S_3$、$TlRu_2S_6$、$TlRh_2S_4$的化合物形式完全可作为称量形式测定铂族金属[50]。

（1）钯

当Pd(Ⅱ)的氯络合物的溶液同硫化氢或硫化铵作用时，可得到黑色的硫化钯PdS，在冷时就可以沉淀，但只有在不低于80°C时才能定量的沉淀。这沉淀经常被污染。新沉淀的硫化钯在空气中能被氧化，但是烘干后是相当稳定的。硫化钯不溶解在盐酸和硫化铵中，在空气中加热首先分解为氧化钯，然后成为金属钯。在低于50°C情况下，从非常稀的氯络合物溶液中进行PdS的沉淀，可得到胶状溶液。在碱性溶液中用氯酸盐氧化PdS，得到$[PdCl_4]^{2-}$，它在硫酸中被高锰酸钾氧化，得到$PdSO_4$。在Na_2CO_3或强碱中的H_2PdCl_4的溶液通入H_2S，得到$Na_2[Pd(SH)_4]$化合物，在pH为0时，该化合物分解为PdS沉淀。

（2）铂

硫化氢同氯铂酸盐作用，生成黑色硫化铂（Ⅱ），它在空气中稳定，对于酸和碱也稳定。在90°C时向$H_2[PtCl_6]$的稀溶液中通入硫化氢，则铂呈暗褐色PtS_2沉淀。在乙酸盐缓冲溶液中能用硫化钠进行沉淀，由于烘干的温度不同，可得到两种水合硫化物：$PtS_2 \cdot 5H_2O$和$PtS_2 \cdot 3H_2O$。由硫化物的热分解得知，这两个水合物在加热时逐渐失去水分和硫。当温度大于310°C时，硫化物分解，并有金属形成[51]。

（3）铑

用过量的硫化氢或硫化钠处理铑氯络合物溶液，经过煮沸沉淀出黑色硫化铑$Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$或Rh_2S_3，这种酸式硫化物仅在过量的硫化氢存在下稳定。如果没有氧化剂时，Rh_2S_3不溶于无机酸并具有化学惰性，但它能被氧化剂分解。

从醋酸缓冲溶液介质中以氨中和到碱性条件，以硫化钠沉淀铑，也可以得到类似的化合物$Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$。

作为铑的硫化物沉淀，通常被用在重量法测定铑的分析工作实践中，以及从其它元素中分离铑。

（4）铱

Ir（Ⅳ）的氯络合物溶液通入硫化氢，Ir（Ⅳ）首先还原为Ir（Ⅲ），并伴随产生棕色的Ir_2S_3。煮沸的Ir（Ⅲ）络合物和硫化氢作用，同样可产生Ir_2S_3。从很稀的溶液中进行沉淀，得到胶体溶液，只有加入电解质或骨炭，胶体才凝聚。在通常的条件下，硫化氢不能定量沉淀铱。

硫化铱（Ⅲ）不溶于盐酸，但在硝酸、盐酸和硝酸的混合物或者溴水中溶解。形成的溶液为不同色调的黄色。

（5）锇

用硫化氢同含有$K_2[OsCl_6]$或K_2OsO_4的溶液反应，析出黑棕色的OsS_2沉淀。硫化氢通入$[OsCl_6]^{2-}$的碱性溶液得到红色溶液，这可能含有$[Os(SH)_6]^{2-}$，经酸化析出OsS_2沉淀。

二硫化锇系无定形结晶，当在真空中加热到570°C时，则转变为结晶状态。在高温中化合物分解为锇和硫。但不形成任何低价硫化物。硫化锇在高温中被氢气还原为金属锇。硫化锇不溶解于单独的酸和碱。但甚至在冷的时候也溶于硝酸。当硝酸溶液被加热时逸出OsO_4。这就可能将锇从所有的铂族金属中分离出来。硫化锇可被盐酸和硝酸混合物或溴和氯水缓

慢地氧化，当加入$NaClO_3$，反应则加速进行。二硫化锇在硫酸溶液中迅速被高锰酸钾或铬酐氧化。

（6）钌

RuS_2的晶体结构与黄铁矿的结晶相似。二硫化钌能氧化自燃，可溶于硝酸。在碱性介质中被NaClO氧化为RuO_4，或在硫酸介质中被$KMnO_4$氧化为RuO_4，这就有可能利用于从铂族金属元素(除锇以外)分离出钌。RuS_2自燃时分解为金属，但不形成任何低硫化物。

5．硝酸盐

铂族金属的硝酸盐在分析化学上研究得很少。已知硝酸根同铂族金属结合不牢固，而且很容易被其它酸根所代替。硝酸根络合物在水溶液中不稳定且易水解。铂族金属中仅有钯可直接被硝酸溶解，形成相应的硝酸盐，其余的铂、铑、铱、锇、钌均不溶于硝酸。在分析化学上也往往注意避免硝基化合物形成。通常在含有硝酸根络合物溶液中加入盐酸共同蒸发将其转变为相应的氯化物。

（1）钯

钯是唯一溶解于硝酸的铂族金属，钯溶于硝酸中，可形成棕黄色的硝酸钯，结晶组成为$Pd(NO_3)_2 \cdot nH_2O$。化合物很容易潮解，很易溶于水中。

钯溶于20%硝酸时，形成钯的络合物中有硝基和亚硝基。因此当用王水溶解含钯的试金合粒后，溶液应加入少量盐酸，反复蒸干使其转变为氯化物。

（2）铂

铂的单纯硝酸根络合物是未知的，曾制得有四价铂的混合络合物，在络合体中同硝酸根配合在一起的有OH^-、NO_2^-和NH_3。

（3）铑

溶解三价铑的氢氧化物于硝酸中，并继续蒸发硝酸溶液，可制得铑的硝酸盐。它是暗黄色的，很易潮解，可溶于水中而不溶于醇。加热分解，变为Rh_2O_3。

（4）钌

在分析化学中，对钌的硝基化合物来说，最应该注意的是含不等数量硝酸根的亚硝基硝酸盐。将钌的盐酸溶液反复加HNO_3蒸干可得到$Ru(NO)(NO_3)_3$，为暗红色吸湿性盐，溶于醚、醇、酮和许多酯中，溶液为玫瑰色。钌与亚硝酸基连结得格外牢固。在亚硝基硝酸盐溶液中，不能使用可析出钌的试剂（如硫脲、巯酰胺、2-巯基苯并噻唑）来测定。在钌的亚硝基化合物溶液中，将钌氧化至RuO_4是难于进行和不完全的。所以在分析过程中应避免亚硝基化合物的形成。

（5）锇

由于锇容易被氧化至挥发性的四氧化物，因而其硝酸盐未曾得到，锇的氯化物或硫酸盐溶液与硝酸煮沸，可导致锇以四氧化锇的形式完全挥发。

（6）铱

铱（Ⅲ）的氯络合物的溶液同硝酸蒸发，制得未知组成的棕红色硝酸铱溶液。

6．硫脲化合物

铂族金属都能与硫脲或二苯基硫脲形成稳定而有色的络合物。早已用于分光光度法测定锇、钌、钯。在酸性溶液中，或者在加热情况下，硫脲与贵金属形成的络合物被分解生成难溶性的硫化物。用该法可使铂族元素和其它贱金属元素分离，是铂族金属沉淀的组试剂。

（1）铂

加热时，过量的硫脲同Pt（Ⅱ）和Pt（Ⅳ）的氯络合物反应，生成可溶于水的黄色络合物〔$Pt(NH_2CSNH_2)_4$〕Cl_2，Pt（Ⅳ）也被还原为Pt（Ⅱ）。四硫脲络合物很稳定，能在水溶液中重结晶。当加入硫酸或碱金属硫酸盐时，则沉淀为淡黄色结晶化合物〔$Pt(NH_2CSNH_2)_4$〕SO_4。

（2）钯

钯（Ⅱ）的氯络合物与过量硫脲作用可生成暗红色络合物〔$Pd(NH_2CSNH_2)_4$〕Cl_2，络合物溶液加入盐酸，能够被结晶分离[52]。

钯的硫脲络合物〔$Pd(NH_2CSNH_2)_4$〕Cl_2在化学特征上类似于相应的Pt（Ⅱ）络合物，但其稳定度小于相应的铂络合物，加热时分解析出硫化钯。

在氯化物、溴化物和硫氰酸盐溶液中，硫脲同钯的反应所形成的混合络合物结构，可以从反应式中看出：

$$〔Pdx_4〕^{2-}+nNH_2CSNH_2 \rightleftharpoons 〔Pdx_{4-n}(NH_2CSNH_2)_n〕^{2-n}+nx^-$$

在过量的硫脲存在下转变为四硫脲络合物。

（3）铑

硫脲作用于氯铑酸钠时，可得到组成不同的络合物〔$Rh(NH_2CSNH_2)_5Cl_3$〕，〔$Rh(NH_2CSNH_2)_5\cdot Cl$〕Cl_2和〔$Rh(NH_2CSNH_2)_6$〕$Cl(NO_2)_2$。

（4）铱

氯铱酸铵同硫脲作用时，Ir（Ⅳ）被还原成Ir（Ⅲ）。因条件不同，可形成配位数不同的络合物：〔$Ir(NH_2CSNH_2)_3$〕Cl_3、〔$Ir(NH_2CSNH_2)_5Cl$〕Cl_2和〔$Ir(NH_2CSNH_2)_6$〕Cl_3。

（5）钌

在酸性介质中硫脲同钌盐反应，产生深蓝色的溶液，其颜色深度随酸度增高而加深。在弱酸性溶液中，硫脲可还原Ru（Ⅳ）为Ru（Ⅲ），并形成络合物：〔$Ru(NH_2CSNH_2)$〕$^+$和〔$Ru(NH_2CSNH_2)_2^2$〕^{0}。

（6）锇

在酸性介质中，氯锇酸与硫脲反应可形成红色络合物〔$Os(NH_2CSNH_2)_6$〕Cl_3，这个络合物在6N $HClO_4$或6N H_2SO_4中稳定，加入$SnCl_2$可使颜色加深。当有大量氯化物存在时，则可生成不同的络合物〔$Os(NH_2CSNH_2)_5$〕Cl_3和〔$Os(NH_2CSNH_2)_4$〕Cl_3。在酸性溶液中，当硫脲不足时，可生成难溶的络合物。

此外，铂族金属同氨能形成稳定的络合物。在络合物中，当金属的配位数为6（Pt（Ⅳ）、Ru（Ⅱ）、Ru（Ⅲ）、Ir（Ⅲ）及Ir（Ⅳ））时，氨分子的数量可从1～6。当金属的配位数为4（Pt（Ⅱ）、Pd（Ⅱ））时，氨分子的数量可以从1～4。同氨一起在络合体内的有卤素原子和其它酸根。

许多氨络合物能溶于水，但也有不易溶的化合物。铂族金属与氨结合得很牢固，所以在氨络合物溶液中一般不能用于铂族金属的测定。如铂在氨性溶液中不被硫化氢沉淀，而有机还原剂仅能使其部分析出。所以分析时从不向溶液中引入氨，尤其不能用氨水来中和溶液。

关于贵金属的各种化合物性质，可参阅有关专著[1,5,7,55]。

参 考 文 献

[1] Бусев, А. И., Аналитическая химия золота, 1973.
[2] Бойцов, А. В., Благородные металлы, 1946.
[3] Гринберг, А. А., Введение в химию комплексых соединений, 1966.
[4] Латимер, В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, 1954.
[5] Бимиш, Ф. И., Аналитическая химия благородных металлов, Москва, 1969.
[6] 戴安邦等，无机化学教程(下册)，人民教育出版社，1958.
[7] Пятницкий, И. В., Аналитическая химия серебра, 1975.
[8] Zamochnick, S. B., *Talanta*, 1964, 11, 713.
[9] Некрасов, Б. В., Основы общей химии, 1970, 277.
[10] 《矿物岩石分析》编写小组，矿物岩石分析，地质出版社，1974,642.
[11] Agrawal, K. C., Talanta, 1964, 11, 1449-59.
[12] 戴安邦，沈孟长编，元素周期表，上海科学技术出版社，1979.
[13] Templeton, D., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1608.
[14] Гринберг, А. А., Ж. Общ. Хим., 1942, 12, 1.
[15] Jackson, E., *Analyst (London)*, 1959, 84, 106.
[16] Chow, A., *Talanta*, 1971, 18(4), 453-56.
[17] Chen Tien-chih, *Scientia Sinica*, 1958, 7, 964.
[18] Schweitzer, G. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 6330.
[19] Пронин, В. А., *Ж. А. Х.*, 1973, 28 (12), 2328-32.
[20] Дубинский, В. И., *Ж. Неорг. Хим.*, 1968, 13, 54.
[21] Chateau, H., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 1966, 63, 269.
[22] Gangopadhayay, A. K., *J. Chem. Phys.*, 1961, 36, 2206.
[23] Щукарев, С. А., *Ж. Неорг. Хим.*, 1958, 3, 1478.
[24] Johri, K. N., *Indian J. Appl. Chem.*, 1963, 26 (4), 144.
[25] Казаков, В. П., *Ж. Неорг. Хим.*, 1968, 13, 447.
[26] Becka, M., *Z. Anal. Chem.*, 1965, 214, 408.
[27] V, Karas-Gasparec *Croat. Chem. Acta*, 1961, 33, 69.
[28] Яцимирский, К. Б., *Ж. Неорг. Хим.*, 1960, 5, 2184.
[29] Яцимирский, К. Б., *Ж. Неорг. Хим.*, 1959, 4, 741.
[30] Erdey, L., *Z. Anal. Chem.*, 1952, 135 (1), 1-10.
[31] Titley, A. W., *Analyst (London)*, 1962, 87, 349.
[32] Marczenko, Z., *Chem. Anal (Warsaw)*, 1964, 9, 87.
[33] Stary, J., *Talanta*, 1964, 11, 697.
[34] Louis Meites, Handbook of Analytical Chemistry, 1964.
[35] Koev, K., *Mikrochim. Acta*, 1965, 1028.
[36] 柯尔蜀夫，等著，梁树权译，容量分析，卷三 1963,559.
[37] Datta Krishna, *J. Indian Chem. Soc.*, 1974, 51 (5), 553-55.
[38] Fyfe, W. S., *J. Chem. Soc*, 1955, 1032.
[39] 同 [7].
[40] 同 [10].
[41] Blasius, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 19, 115.
[42] Francois, E., *Talanta*, 1974, 20(7), 780-82.
[43] Griffith, W., The Chemistry of the platinum Metals: Osmium, Iridium, Rhodium, 1967.
[44] Krystyna Brajter, *Talanta*, 1980, 27 (5), 433-35.
[45] Gladney, E. S., *Anal. Chim. Acta*, 1976, 85(2), 393-97.
[46] Krier, C. A., *J. less-common metals*, 1963, 5, 411.
[47] Steffen, A., *Talanta*, 1978, 251(10), 551-56.
[48] 北京大学地质地理系，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976,259.
[49] Martin, E., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2682; 1954, 2564.
[50] Руднев, Н. А., *Ж. А. Х.*, 1963, 18(7), 859-64.
[51] Taimni, J., *Anal. Chim. Acta*, 1960, 22, 553.
[52] Nilsch, W., *Mikrochim. Acta*, 1954, 530.
[53] Малиха, И. Н., *Ж. Укр. Хим.*, 1976, 42(8), 865-68.
[54] Edmund, M. Wise., Gold (Recovery, Properties and Applications) 186. 189-190, 1969.
[55] Puddephatt, R. J, The Chemistry of Gold, 96-97, 1978.

http://bbs.3001.com/

第三章　火 试 金 法

火试金法是把冶金学的原理和技术运用到分析化学中来，作为贵金属分析中分解样品和富集贵金属的重要手段。它借助固体试剂与岩石、矿石或冶炼产品混合，在坩埚中加热熔融，生成的熔融状态金属、合金或锍在高温时萃取样品中的贵金属，形成含有贵金属的合金（即试金扣），合金的比重大，下沉到坩埚的底部。与此同时，样品中的贱金属的氧化物和脉石与二氧化硅、硼砂、碳酸钠等熔剂发生化合反应，生成硅酸盐或硼酸盐等熔渣，因其比重小而浮在上面。借此使贵金属从样品中分离出来。因此在火法试金过程中同时起了分解样品和富集贵金属的两个作用。再用干法或湿法把试金扣中的贵金属进一步富集后，即可用各种方法测量样品中贵金属的含量。

经典的铅试金法应用于贵金属分析中已有悠久的历史。到了十九世纪末期或二十世纪初期，金和银的铅试金法已经比较完善，载入当时出版的专著中的某些方法和试验的结论，至今仍有借鉴作用，近一、二十年铅试金法又有新的发展。铂族金属在自然界中比金、银更为稀少，人们对它们的性质、用途、冶炼方法认识得较晚。本世纪初期开始尝试用经典的铅试金法来富集样品中的铂族金属，四十年代起才系统地研究了六个铂族金属试金过程的各个过程中的损失，发现铅试金富集锇、钌、铱的效果较差。为了解决锇、钌、铱及其它贵金属的富集问题，五十年代末期以来，相继创造了铜铁镍试金法、锡试金法、镍锍试金法和锑试金法等新的试金法。这些新试金法的建立、大大地丰富了火法试金的内容，同时对贵金属分析起到了很大的推动作用。

火法试金是古老的富集贵金属的手段，对此方法还在继续地研究。目前，火法试金在地质、矿山部门还作为可靠的方法在生产上广泛应用。这是因为火试金法在贵金属分析中有它独特的优点：

（1）取样代表性好。使用火试金法，可取大量样品，一般取20～40克，甚至可取多至100克或100克以上的样品。取样量大，贵金属在所取的样品中有较好的代表性，可把取样误差减小到最低限度。

（2）适应性广。除了极个别的样品外，此法几乎能适应所有的矿种。

（3）富集效果好。一般情况下都能将少量贵金属从含有大量基体元素的样品中定量地富集到试金扣中，即使富集微克量的贵金属，损失也很小，一般仅百分之几。富集倍数很大，可达10000倍以上，能将几十克样品中的贵金属最后定量富集在只有几毫克重的试金合粒中。由于合粒（或富集渣）的成分简单，有利于以后用各种测试手段进行测定。因此火试金法目前仍是贵金属分析中的一种重要手段。

尽管火试金法种类繁多，操作程序不一，然而各种新试金方法的熔炼原理和试金过程中的反应仍与铅试金法有许多雷同之处。因此本章把铅试金作为例子加以系统的阐述，以后遇到各种新试金法也不难理解了。

第一节　试 金 器 皿

火试金法中常用的器皿有：坩埚、析取皿、焙烧皿和灰皿等。

一、坩埚

熔炼用的坩埚一般称为试金坩埚。对熔炼坩埚的一般要求是：具有足够的难熔度，即在高温加热时坩埚不变软或塌倒；在加热时仍能保持足够的压强，在钳取或叉出的时候不会破裂；能抵抗熔融体的化学作用，不致受到包括强酸、强碱或含有大量氧化铅在内的各种熔融体的腐蚀，使坩埚穿漏。

坩埚容积大小的表示方式是五花八门的，有的以毫升数来表示，有的按试样的最大称量（克）来表示，也有以坩埚的高度和上部、底部的直径来表示或以号数来表示。即使以同一种方式来表示，也没有一个统一的标准。

我国是以号数来表示试金坩埚的大小的，常见的是4、5、6号坩埚，用得最多的是4号，相当于300毫升的坩埚，即容积在300毫升左右。6号坩埚的容积最大。

加拿大和美国的坩埚以克数表示，常用的规格有10、15、20和30克。30克的坩埚表示它的容积可以容纳30克试样及熔炼样品所需的全部试剂。这种表示方法比较简便，但不直观。各号的坩埚的容积列在表3-1中[4]。

表 3-1　各种克数坩埚的容量

坩　埚　号	10　克	12　克	15　克	20　克	25　克	30　克
丹维尔① (Denver)	98毫升	131毫升	142毫升	177毫升	195毫升	231毫升
巴特西② (Battersea)	100毫升	—	135毫升	190毫升	—	260毫升
犹　他 (Utah)	100毫升	130毫升	140毫升	180毫升	230毫升	280毫升

① 科罗拉多，丹维尔火泥公司制造。

② 英国，伦敦，摩根公司制造。

苏联等以坩埚的高度和上口、底部的直径来表示。现将苏联的规格列于下表3-2及图3-1中[44]。

二、灰皿

灰皿是灰吹铅扣（或铋扣）时吸收氧化铅（或氧化铋）用的多孔性耐火器皿。常用的灰皿有三种：水泥灰皿、骨灰—水泥灰皿和镁砂灰皿。

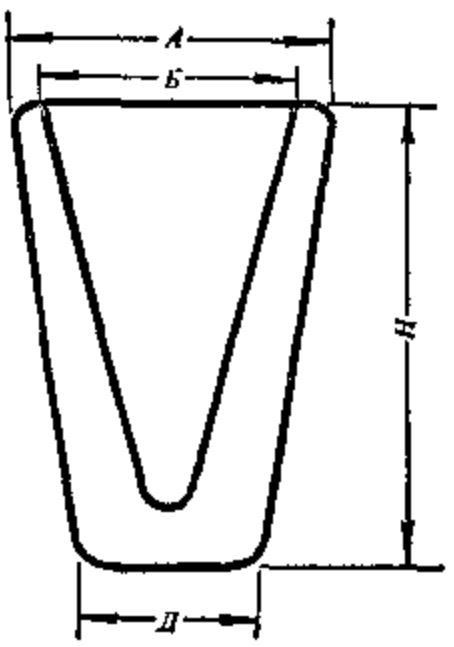


图 3-1　试金坩埚

1. 水泥灰皿

用400、500号的硅酸盐水泥，加8～12%的水，混匀，在灰皿机上压制。硅酸盐水泥的成分是含CaO60～70%、Al_2O_3 4～7%、SiO_2 19～24%、Fe_2O_3 2～6%。水泥是价廉的普通材料。水泥灰皿坚硬，不易开裂，但是灰吹时贵金属损失比后二种大一些。

2. 骨灰—水泥灰皿

骨灰是用牛羊骨头灼烧、磨细、再灼烧得到的，其中有机物必须全部除去。它的成分为磷酸钙90%、氧化钙5.65%、氧化镁1%、氟化钙3.1%。骨灰的细度要小于100目，其中160目的应占50%以上。用纯骨灰制的灰皿较松，用于粗金、合质金的灰吹中。一般使用骨灰和水泥的混合

贵金属冶金与分析技术论坛 http://bbs.gjs001.com/

表 3-2 苏制试金坩埚的规格（毫米）

坩埚品种	容积（厘米³）	А	Б	Н	Д
ПТ-1	1000	145	130	225	75
ПТ-2	750	130	115	210	65
ПТ-3	500	115	100	190	60
ПТ-4	300	100	85	170	50
ПТ-5	100	75	60	105	40

灰皿，骨灰和水泥按不同比例混匀，加8～12%的水，在灰皿机上压制。不同的人做试验的结果不同，有的认为3:7好，也有认为是4:6或5:5好。骨灰—水泥灰皿比纯骨灰灰皿硬些，但比水泥灰皿松软。用骨灰—水泥灰皿来灰吹，金、银的损失要比水泥灰皿小些。骨灰的制备较麻烦，要经过灼烧、磨细好几道工序才能制成。

3．镁砂灰皿

将锻烧镁砂磨细，要求有63%以上通过200目筛，颗粒在0.2～0.1毫米的不超过20%。磨细后的镁砂要在几天内压完，否则放置久后又要结块。取85份磨细的镁砂和15份500号水泥，混匀，加8～12%水压制成皿。用镁砂做成的灰皿灰吹时贵金属的损失比前二种小。

镁砂的主要成分是氧化镁，它是很好的耐火材料，能耐碱性熔剂的侵蚀。铅扣灰吹时生成的氧化铅是极强的碱性熔剂。在高温时氧化铅与二氧化硅的亲和力很强，能侵入灰皿中的硅酸盐。骨灰—水泥灰皿中含的硅酸盐较多，用这种灰皿灰吹后，皿表上会出现小坑，贵金属会因此而受到损失。使用镁砂灰皿，灰吹后无此现象，表面很光滑。

金、银在三种灰皿中灰吹，文献[5]中用重量法作了比较，证明使用镁砂灰皿损失最小，纯骨灰灰皿和骨灰—水泥灰皿（1:1）次之，水泥灰皿损失最大。近年来用Ag^{110}和Au^{198}同位素作了更直观的试验。文献[6]报导，用Ag^{110}同位素和5毫克非放射性银在骨灰和镁砂灰皿中灰吹（895°C），测量灰皿中的Ag^{110}，其结果见表3-3，银在骨灰灰皿中的损失比镁砂灰皿大25%。

表 3-3 银在各种灰皿中的损失

灰皿类型	灰皿重量（克）	银在灰皿中的损失（%）			平均
镁砂（直径1英寸）	25	2.2	2.2	2.6	2.3
镁砂（直径1英寸）	25	2.3	2.4	2.4	2.4
骨灰（直径1英寸）	25	2.9	2.9	3.2	3.0
镁砂（直径1.5英寸）	45	2.4	2.4	2.4	2.4

表 3-4 金在各种灰皿中的损失

灰皿类型	镁砂 英国制	镁砂 英国制	镁砂 英国制	镁砂 英国制	骨灰 法国制
测定次数	18	18	17	18	18
平均损失（%）	0.821	0.396	0.908	0.754	3.432
标准偏差	0.220	0.097	0.260	0.156	1.731
变差系数（%）	26.8	24.6	28.7	21.1	50.4

文献[7]报导用Au^{198}同位素作试验，比较了金在镁砂和骨灰灰皿中的损失。在960°C灰吹，所得的结果表明：金在骨灰灰皿中损失比在镁砂灰皿中的损失大得多。其结果见表3-4。

三、焙烧皿

长方形瓷质的焙烧皿供样品焙烧除去硫、砷用，长120毫米，宽65毫米，高20毫米，一般放20～40克样品，最多可放50克。在马弗炉中可以叠放，充分利用炉子的有效空间。

第二节　火试金法中的常用试剂

火试金法的熔炼过程中，要加入各种试剂，通过高温熔融，把待测定的贵金属与样品中的基体成分分离。加入的各种试剂所起的作用不尽相同。有的在高温时经化学作用后能捕集样品中的贵金属，人们称这种试剂为捕集剂。有的试剂能将样品熔化，并与其中的基体成分化合而生成硅酸盐，硼酸盐等熔渣，这些试剂叫做熔剂或助熔剂、渣化剂。按照试剂在熔炼过程中所起的作用来分类，以前的著作中有分成四类[4]、五类[8,9]或六类[5]的。由于近一二十年来出现了许多新的火试金法，试金用的试剂分为七类为宜：熔剂、还原剂、氧化剂、脱硫剂、硫化剂、捕集剂和覆盖剂。有的试剂只有一种用途，如二氧化硅仅作酸性熔剂用，但是另一些试剂兼有几种不同的用途，如氧化铅既是碱性熔剂，又是捕集剂和脱硫剂，它有多种用途。

一、熔剂

熔剂的作用，能将样品中难熔的氧化铝、氧化钙或硅酸盐等基体成分熔化并生成流动性良好的熔渣，从而把样品分解。熔剂按照化学性质，分为酸性、碱性和中性三种。

1．二氧化硅（分子式SiO_2分子量60）

二氧化硅是一种很强的酸性熔剂。它能与许多金属氧化物化合生成硅酸盐，重金属的氧化物与二氧化硅化合形成正硅酸盐（Me_2SiO_4，其中Me是一个二价金属），按下列式进行反应：

$$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4 \text{（熔点1205°C）}$$

碱土金属氧化物在渣中首先转变为偏硅酸盐$MeSiO_3$（$MeO \cdot SiO_2$）。

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \text{（熔点1540°C）}$$

二氧化硅易与PbO化合生成的正硅酸铅Pb_2SiO_4，熔点746°C，偏硅酸铅$PbSiO_3$，熔点766°C。

CaO的熔点是2580°C，FeO的熔点是1420°C，这些物质本来是很难熔化的，加入SiO_2后，可使高熔点的金属氧化物化合成为相应的低熔点的硅酸盐渣，SiO_2起了助熔的作用。当样品中含有的SiO_2不足时，要加入SiO_2作为熔剂，与样品中的金属氧化物化合，获得均匀的、流动性好的熔渣。但是必须注意，如果SiO_2量加入过多，使渣的粘度大大增加，影响溶渣与试金扣的分离。因此配料时加入SiO_2要适当。

试金中所用的二氧化硅的处理为：取块状的石英在高温炉中（800～900°C）灼热，然后投入水中骤冷，自然碎裂，经这样骤冷处理后的石英碎块，容易研磨成粉状。

2．玻璃粉（主要成分是$xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$）

玻璃粉也是一种常用的酸性熔剂，可用来代替二氧化硅粉。玻璃粉中除了含有酸性成分的SiO_2外，还有CaO、Na_2O等碱性成分，所以它的酸性较石英粉弱。其中游离的SiO_2

的量是不精确的，应用时常常感到不便。依据实际经验，1克玻璃粉的作用，相当于1/2～1/3克的二氧化硅。过量5克或10克玻璃粉时，对熔融没有妨碍，这是它的优点，而二氧化硅加入过量5克或10克时，会明显的影响熔融体的酸度。

玻璃粉是以一般的窗户玻璃为原料，用水洗净，干燥后在磨矿机中粉碎至－100网目。

应当注意，玻璃粉中不能混有贵金属，经空白试验，检查合格后方可使用。锑试金中用的玻璃粉，不能含有铅，因为铅进入锑扣后，灰吹时使锇严重损失。

3．硼砂（分子式$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$分子量381.2）

硼砂是一种活泼而易熔的酸性熔剂，它在熔炼中大约在350°C时开始失去其中的结晶水，并迅速膨胀。因此，在配料中使用过量的硼砂容易引起熔炼时物料溢出，造成坩埚内试样的损失。这是使用结晶硼砂不方便的地方。

结晶硼砂在高温下长期加热，脱去10个结晶水（占重量的47%）后，形成玻璃状的无水硼砂，也叫做硼砂玻璃。1克硼砂玻璃约相当2克结晶硼砂。使用硼砂玻璃，即使大量加入，熔炼时也没有强烈的膨胀而使物料溢出的危险。

从硼砂的组成（$Na_2O\cdot2B_2O_3$），可以看出其中有多余的酸性成分，因此它是一个很强的酸性熔剂。硼砂中的酸性成分B_2O_3能和许多金属氧化物形成硼酸盐渣，在低温时与碱土金属生成易熔的硼酸盐。

$$CaO+2B_2O_3=CaB_4O_7\ (熔点986°C)$$

硼砂中同时含有碱性成分Na_2O，它能与硅酸反应，$Na_2O+SiO_2=Na_2SiO_3$，所以硼砂在赤热（约700°C）时几乎能与所有的氧化物（不论是碱性的还是酸性的）化合，此时生成的硼酸盐很粘稠，当温度进一步升高时，可生成流动性良好的熔渣。

硼砂的造渣能力较二氧化硅强，一些难被二氧化硅分解的矿物（如铬铁矿）也能被硼砂所分解。

硼酸盐的熔点要比相应的硅酸盐低，例如$CaSiO_3$的熔点是1540°C，Ca_2SiO_4的熔点是2130°C，而$CaO\cdot B_2O_3$的熔点只有1154°C。配料中加入硼砂之后，可以显著地降低熔渣的熔点，因此硼砂被广泛地用于火试金法中。

硼砂的价格要比二氧化硅贵，在配料中硼砂与二氧化硅搭配使用。

4．硼酸（分子式H_3BO_3分子量62）

硼酸是值得介绍的一种酸性熔剂，它可以代替硼砂。硼酸加热后失去水分，生成造渣能力很强的B_2O_3。

$$2H_3BO_3=B_2O_3+3H_2O$$

加热时硼酸的失水和结晶硼砂不同，过程是缓慢的，即使加入大量的硼酸、熔融时不会发生那种强烈膨胀和熔融体溢出的现象。

硼酸是一种单纯的酸，配料时容易计算。它的售价略高于结晶硼砂，但硼酸中所含的有效成分B_2O_3也高，可以抵偿价格上的差额。

5．碳酸钠（分子式Na_2CO_3分子量106）

碳酸钠是一种便宜的，常用的碱性熔剂，熔点850°C。在950°C离解出少量的CO_2和Na_2O。Na_2O和SiO_2之间有很大的亲和力，SiO_2和Na_2O反应以后，促使碳酸钠的分解，形成偏硅酸钠并放出二氧化碳。

$$Na_2CO_3+SiO_2=Na_2SiO_3+CO_2$$

6．碳酸钾（分子式K_2CO_3，分子量138）

碳酸钾的性质和碳酸钠相似，也是碱性熔剂，它的价格比碳酸钠贵。熔点是897°C，稍高于碳酸钠的熔点。如果碳酸钾和碳酸钠以1.06∶1的比例相混合，混合物的熔点比两者都低，其低共熔点是704°C。同理，硅酸钠和硅酸钾的混合物的熔点也比它们任何一种单独存在时的熔点低些。所以配料中以碳酸钾和碳酸钠的混合物加入，可降低渣的熔点。在锑试金中，希望得到低熔点流动性好的熔渣，使用碳酸钾与碳酸钠比值为1的混合物作为碱性熔剂。

7．氧化铅（分子式PbO，分子量223）

氧化铅又名黄丹粉，是一种很强的碱性熔剂，同时又是氧化剂，脱硫剂和贵金属的捕集剂，所以在铅试金中用途很广。

氧化铅作为熔剂时有两个作用。氧化铅与二氧化硅有很强的亲和力，在较低的温度下与二氧化硅化合，生成流动性很好的硅酸铅，熔点在800°C以下。另外，氧化铅融体可以熔解一些重金属的氧化物，形成熔点较低的混合物，或者复杂的化合物。

高温时氧化铅能"溶解"SiO_2、Al_2O_3，对耐火材料有很强的腐蚀能力，当物料中没有足够的酸性成分与氧化铅作用时，过剩的氧化铅会侵蚀坩埚，甚至使熔融的物料从坩埚中穿漏出来。

市售的工业用黄丹粉（氧化铅）规格不一，偶而会遇到黄丹粉中含有大量的银和少量的金。使用前必须检查。

为了提高测定的准确度，特别在低品位贵金属样品的测定时，要求试金法中使用的氧化铅中所含的贵金属量很低。根据文献[8]报导，要求氧化铅中含银在0.5ppm（即0.5克/吨）以下，金在0.001ppm以下。日本的工业标准中规定氧化铅（试剂）中银在0.4ppm以下，金在0.02ppm以下[10]。

8．四氧化三铅（分子式Pb_3O_4，分子量685）

四氧化三铅又名红丹粉，性质、用途和质量要求同氧化铅，唯其氧化力（见52页解释）较氧化铅强得多，氧化力是0.3克，在配料时要把它计算在内。

9．氧化钙（分子式CaO，分子量56）

氧化钙是一个不常使用的碱性熔剂，它的价格低廉，能降低熔渣的比重、增加渣的流动性，有些试金工作者主张在铬铁矿、铜镍矿试金时加入一定量的氧化钙。

10．氟化钙（分子式CaF_2分子量78）

氟化钙是一个不常用的中性熔剂，它能够增加熔渣的流动性，在某些铬铁矿和铜镍矿的配料中要加入氟化钙。如以萤石代替氟化钙，用前要检查，因为已经发现萤石中含有银。

11．冰晶石（分子式Na_3AlF_6分子量210）

冰晶石是一种很少应用的中性熔剂。熔点是995°C。它与Al_2O_3共存并且Al_2O_3含量在25%以下时，有一低共熔点（见图3-2）含Al_2O_3高的试样试金时，加入冰晶石能降低造渣的温度。

二、还原剂

还原剂的作用是将配料中加入的金属氧化物还原成金属或合金，借此捕集贵金属。另一个作用是将高价氧化物还原成为低价氧化物，有利于与二氧化硅造渣。

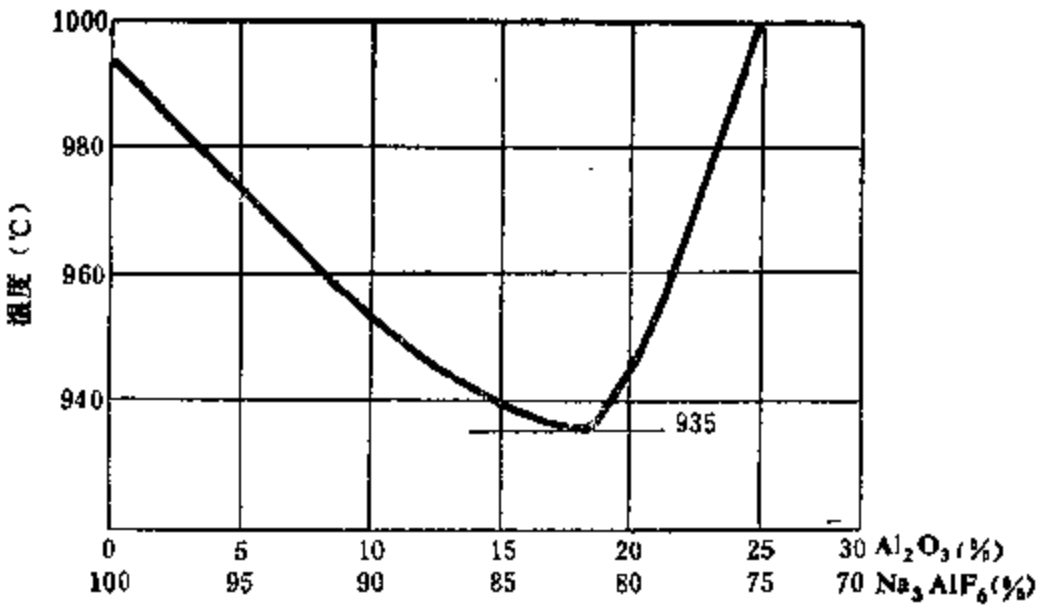


图 3-2　冰晶石—氧化铝平衡图

在试金分析中常用的还原剂有碳水化合物类，碳素类和金属铁。

用于试金分析中的碳水化合物有小麦粉、黑麦粉、玉米粉、蔗糖、淀粉等，其中最常用的是小麦粉。碳水化合物受热后，失去水分，生成颗粒细微的无定形碳，能够很均匀地分布到坩埚内的物料中。无定形碳在较低的温度下就开始发生还原反应。小麦粉（即面粉）的理论还原力是15.3，即1克小麦粉能够还原氧化铅而生成15.3克铅。实际上只能还原出10～12克铅。

碳素类还原剂中较常用的有木炭粉和焦炭粉。炭粉的理论还原力是34.5，实际还原力为25～28。这类还原剂要在较高的温度时才起还原作用，木炭粉在500～600°C时与氧化铅反应，焦炭粉要在700°C以上才强烈反应。需要高温还原的试金法，常用焦炭粉作还原剂。例如在铜铁镍试金法、锡试金法中，常用焦炭粉作为还原剂。炭素类的还原力很大，称量时略微过量或不足，就会影响金属扣的大小。另外，炭粉较脏，试金工作者不喜欢用它。

金属铁是还原剂，同时是脱硫剂。它能将许多金属氧化物、硫化物分解而还原成金属。

$$MeO+Fe=Me+FeO$$

金属铁也能取代硅酸铅中的铅，将硅酸铅分解还原出金属铅。

三、氧化剂

加入氧化剂的目的是将试样中的硫化物部分地或全部地氧化成氧化物，使金属氧化物进入熔渣中，同时避免了硫化物形成锍（即冰铜）而使贵金属受到损失。

1．硝酸钾（分子式KNO_3，分子量101）

硝酸钾又名硝石，是一个很强的氧化剂。熔点是339°C，如果单独熔融时，在400°C仍是稳定的，继续升温，开始分解并放出氧气。在440°C开始与木炭粉反应

$$4KNO_3+5C\longrightarrow 2K_2CO_3+3CO_2+N_2$$

在实际操作中，硝酸钾的主要用途是将试样中多余的硫化物氧化成氧化物，控制硫化物对氧化铅的还原能力，以便获得重量合适的铅扣。在有过量的氧化铅和碳酸钠存在时，硝酸钾和黄铁矿的反应按下式进行：

$$6KNO_3+2FeS_2+Na_2CO_3=Fe_2O_3+3K_2SO_4+Na_2SO_4+CO_2+3N_2$$

上述反应中产生了大量的气体，加热时会引起物料外溢，因此硝酸钾的加入量要适当地加以限制，一般限制在25克以下。

2．硝酸钠（分子式$NaNO_3$，分子量85）

硝酸钠性质和硝酸钾相似，价格比它便宜，可代替硝酸钾。硝酸钠的熔点为306.8°C，其分解温度较硝酸钾低。在坩埚熔炼中，有过量碳酸钠存在时，升温到700°C硝酸钠已分解完全。硝酸钠的吸水性较硝酸钾强，一般使用硝酸钾。

3．氧化铅

氧化铅与重金属的硫化物共热时，它很容易放出氧气，将硫化物氧化成氧化物（贵金属和铅的硫化物除外），氧化铅自身被还原成金属。

$$MeS + 3PbO = MeO + SO_2 + 3Pb$$

氧化铅还有辅助氧化的作用，在单独用硝酸钾氧化硫化物时，硝酸钾的氧化能力不能得到充分的利用，当有过量的氧化铅同时存在时，硝酸钾才能发挥最大的氧化能力。氧化铅起着传递氧的作用。

四、脱硫剂

脱硫剂是一种对硫具有很强亲和力的物质，它可以把硫从它原来的化合物中夺取出来，并与硫结合，故称这种物质为脱硫剂。

1．金属铁

铅试金中的铁钉法就是利用金属铁作为脱硫剂，使试样中的重金属硫化物分解，还原成金属，并生成硫化铁。

$$MeS + Fe = FeS + Me$$

生成的硫化铁溶解在碱性熔渣中。

2．碳酸钠

碳酸钠的脱硫反应式如下：

$$MeS + Na_2CO_3 = MeO + Na_2S + CO_2$$

生成的MeO与SiO_2化合生成硅酸盐渣。Na_2S溶于碱性渣中。含有硫化物的溶渣不同程度上会溶解贵金属，致使熔炼过程中贵金属遭受损失。

五、硫化剂

凡是在高温时能使铜、镍等金属及其氧化物转变成为相应的硫化物的物质，叫做硫化剂。目前常用的有下列二种：

1．硫磺（分子式S分子量32）

硫磺是很强的硫化剂，能与金属铜、镍、铁或氧化铜、氧化镍反应，生成Cu_2S、Ni_3S_2和FeS。

2．硫化铁（分子式FeS分子量88）

硫化铁能与铜、镍的氧化物反应，生成铜、镍的硫化物。

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$
$$3NiO + 3FeS = Ni_3S_2 + 3FeO + 1/2S_2$$

生成的Cu_2S、Ni_3S_2可以和过量的FeS以任意比例熔合在一起。这种简单的（低价的）硫化物的人工熔合物，叫做锍。含大量铜者称为铜锍，含大量镍者称为镍锍。

以上两种硫化剂常用于锍试金法中。

六、捕集剂

凡是在高温具有萃取贵金属能力的物质，在火试金法中称为捕集剂，它们一般是金属、合金或者是锍。这些物质的比重大，最后沉降在试金坩埚的底部，冷却后的形状象钮扣，所以在火试金法中惯称捕集剂为扣或试金扣。用铅作捕集剂时，称这种捕集了贵金属的金属铅为铅扣，用锍作捕集剂时叫做锍扣。

1．铅（比重11.34，原子半径1.75埃熔点327.4°C）

铅是最常用的也是最有用的捕集剂之一。它的比重大，易与渣分离，捕集贵金属后的金属铅，能用简便的灰吹法使铅与贵金属分离，得到一颗组分简单的贵金属合粒，为下步测定提供了方便的条件。

铅对银、金、钯、铂、铑、铱、钌、锇的捕集效果良好，大部分在98%以上，个别的稍低一些[25,26,41,45]。

在坩埚试金法中，铅常以其化合物形式加入坩埚中，再加上适当的还原剂，加热时，铅的化合物被还原而生成微细的铅粒，比表面（厘米^2/克）很大，有利于对贵金属的捕集。最常用的化合物是：

1）氧化铅。

2）四氧化三铅。

以上两个试剂在本节熔剂部分中已有叙述。

3）铅白（又名盐基性碳酸铅）。铅白是碳酸铅和氢氧化铅的混合物，它们的比例不是固定的。一般是含80.13%Pb的$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$，少数是含86.3%Pb的$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$。铅白的颗粒很细，可以均匀地分布在配料中，有利于对贵金属的捕集。同时在制备铅白的过程中，经过化学溶解和沉淀，可以除去一部分贵金属。因此铅白中含的贵金属很低。铅白的价格较氧化铅贵，加热时释放出水蒸气和二氧化碳，有时会招致固体物料的喷溅而损失。

4）铅箔（厚度0.2～0.4毫米）。铅箔用于包铅试金法中。那些含高量金、银而杂质又很少的样品，如砂金、山金、合质金、粗金等样品，称入铅箔中，包好后，直接放在灰皿上灰吹。

在试金法中所用的金属铅、氧化铅或铅的其它化合物，都要求其中所含的贵金属量极少。市售的工业试剂，是用一次电解铅为原料制备的，一般的电解铅中含银约1克/吨，含金小于0.1克/吨（也有在0.1克/吨以上的），产品中所含的金、银大致也在这个范围，或稍低些。这样的铅试剂对于含贵金属量较高的样品，勉强可用，当对品位很低的样品测定时，需要使用含贵金属量更低的铅试剂。更纯的铅试剂可以用火法精炼和湿法提纯的办法来制取。

布格比（Bugbee）著的《试金分析》一书中提到的派克法提纯铅，就是火法精炼法。把锌粉加到融铅中，铅中的金、银与锌形成一系列难熔于铅而比重又比铅小的化合物，如Ag_2Zn_3（熔点665°C）、AuZn（熔点744°C）。这些化合物的熔点较铅高，当温度下降时，它在融铅面上先凝固，生成一层银锌壳，取出，即可除掉一部分金和银。再升温加锌粉除金、银，如此反复多次，可使含银量降低到3×10^{-5}～4×10^{-5}%，亦即0.3～0.4克/吨。如果欲使银的含量进一步降低，可以采用锌和硫的联合加入法。

加锌不能完全除银的原因，是由于银锌化合物从融铅中分离不完全，并且此化合物在融铅中有一定的溶解度。因此，必须加入另一种反应剂，使之形成溶解度较小的三种成分

的化合物，同时容易与融铅分离，或发生絮凝剂的作用，以降低银锌化合物的溶解度。附加的反应剂以元素硫为适当。锌与硫的联合作用，可使铅中银降至 2×10^{-5}～2×10^{-6}%。具体的提纯方法参阅有关著作[11]。

湿法制取纯铅试剂有两个方法。

市售试金分析用的微小片状结晶氧化铅，是以工业醋酸铅为原料的，用水加热溶解，滤去不溶物，加入氢氧化钠溶液，大量白色的氢氧化铅沉淀析出，加热溶液，白色沉淀转变成黄色或黄绿色，滤出沉淀，在240～260°C下烘烤，并维持 5 小时，即成黄色的片状结晶氧化铅。

湿法制取的另一个方法[13]，是用乙硫羟酸加入到醋酸铅溶液中，部分地产生硫化铅沉淀，溶液中的贵金属、硒、碲以及硫化物溶度积小于硫化铅的一切元素共沉淀在硫化铅中，而被除去。资料介绍，提纯后的铅中，每克仅含10^{-12}克金和10^{-10}克银。

2．铋（比重9.75，原子半径1.55埃，熔点271.3°C）

据文献[12]记载，铋与贵金属在高温条件下能形成一系列的金属互化物或合金，如Au_2Bi、Bi_3Pd_5、Bi_2Pt、Bi_4Rh、$BiIr_2$和Bi—Ru合金、Bi—Os合金．铋扣捕集贵金属的机理，虽然还没有通过实验来加以证实，但是与这些化合物的形成是有关系的。试验证明铋能定量地捕集贵金属，效果较好，各个贵金属的捕集率分别为：Ag98%、Au99%，Pd98%，Pt98%，Rh99%、Ir98%，Ru97%。铋扣灰吹时，锇的损失严重。铋及其化合物毒性很小，这点要比铅试金法优越。

3．锡（比重7.3，原子半径1.58埃，熔点231.96°C）

锡能捕集 8 个贵金属。锡与金、钯、铂、铑、铱、钌和锇形成金属互化物：如$AuSn_4$、$PdSn_4$、$PtSn_4$、$RhSn_4$、Ir_3Sn_7、Ru_2Sn_7、$OsSn_3$。这些互化物随着熔融的锡被富集在锡扣中。银与锡成合金，在锡中的熔解度约为0.1原子%。捕集贵金属的效果良好，捕集率至少达97%。经化学法和放射化学法检查，贵金属在渣中的损失不超过 1 %[14]。

4．镍锍（比重4.6～5.3，熔点$Ni_3S_2$790°C，FeS1150°C，Cu_2S1120°C三者混合时的熔点在800°C以下）

镍锍亦称镍冰铜。其中起主要作用的成分是硫化镍，还包括来自样品中的(或加入的)铜，铁等硫化物。在高温时镍、铜、铁的硫化物互相溶解，冷却后分别析出。硫化镍捕集贵金属的能力比硫化铜强得多。硫化镍或镍锍捕集贵金属（银除外）的效率在 96% 以上，在熔渣中的损失小于 4 %[16]。镍锍中的硫化镍是加入硫化剂和镍的化合物在熔炼时形成的。常加的化合物是氧化镍和碳酸镍。业已发现氧化镍中含有一些贵金属，文献报导[15]，有的氧化镍中含有铑达0.41ppm，钌达2.66ppm，锇0.34ppm和铱0.4ppm。但是碳酸镍中含的贵金属很低，除有0.08ppm的锇外，其它的贵金属低到可以忽略不计的程度。用羰基镍制成的镍粉，空白甚微，含Au和Ir约0.1ppb、Pt、Pd、Os、Ru和Rh小于1ppb[76]。

镍锍试金中用的镍的化合物，使用之前应先检查其中的贵金属。

5．锑（比重6.68原子半径1.61埃，熔点630.5°C）

锑捕集金、钯、铂、铑、铱、钌、锇的性能良好，回收率达97%以上，在渣中的损失小于 3 %[16]。锑能灰吹，灰吹时锇不损失，这是它独特的优点，也是铅、铋试金所不及的。锑在捕集贵金属的同时，也将铜、钴、镍、铋、铅等重金属捕集，灰吹时也不能将它

们除去，所以锑试金法只能捕集成分简单的样品中的贵金属。

6、铜铁镍合金（比重8～9原子半径：铜1.27埃、镍1.25埃、铁1.26埃）

铜铁镍合金一次能同时捕集钯、铂、铑、铱、钌和锇六个铂族金属。捕集效果很好，回收率在98%以上，铱稍差一些约95%。文献[17]介绍，铜、铁或镍的原子半径接近于铂族金属的原子半径（1.33～1.39埃），有利于形成固溶体。经金相显微镜和X射线衍射等检验手段，证明铜铁镍合金与钯、铂、铑、锇形成连续固溶体，并认为铱、钌是机械混杂。

铜铁镍合金捕集贵金属的能力很强，但是下一步铂族金属与大量铜、铁、镍的分离困难，操作过程冗长。而且铜铁镍试金需要1450°C的高温，这是一般试金炉难以达到的温度。因此自这个试金法问世以来，在实际生产中应用不多。

7．铜（比重8.89，原子半径1.27埃熔点1083°C）

文献[18,19]中，用铜作捕集剂，捕集钯、铂、铑、铱的回收率都在95%以上。作者认为铜作捕集剂比铅好，因为铜的原子半径和铂族金属的原子半径接近。有利于对铂族金属的捕集。

上述的各种捕集剂对贵金属捕集的能力有所不同，在选用捕集剂时，考虑捕集能力的大小是一个重要的因素，但不是唯一考虑的因素。捕集过程只是整个分析方法中的一个步骤，因此还需要和以下的操作步骤结合起来一并考虑。捕集能力大的捕集剂固然是好，如果贵金属与该捕集剂的分离很困难，过程冗长且效果不好，势必影响这种捕集剂的实用性；反之，捕集剂的捕集性能稍差，但是捕集以后的操作步骤简便，也容易被人采纳。

七、覆盖剂

覆盖剂盖在坩埚中的物料上面起隔绝空气的作用，避免炉中的空气与物料之间产生不希望进行的反应。同时也起到熔炼时阻止熔融物的飞溅、减小损失。常用的覆盖剂有下列三种。

1．硼砂

硼砂比坩埚中其它物料先熔化，最初熔化时，硼砂是很粘稠的，可以防止矿样粉末的溅失。早已熔化的硼砂，在坩埚内容物上部的壁上生成一层稠厚的釉，而当熔融进入稳定阶段以后，由于温度升高，大部分的釉流下来而与坩埚内的熔融体结合，并将由于最初沸腾时粘在坩埚壁上的矿样和铅粒洗下来。

用硼砂作覆盖剂，不能单独形成一相，不会浮在上面使熔融体与空气隔绝。硼砂与熔融体结合后，会改变熔渣的酸度。因此，在使用硼砂作覆盖剂时，应注意到这一点。

2．食盐

食盐是常用的、价廉的覆盖剂。食盐在800°C熔融，熔化后是很稀的流体。它几乎不进入熔融体，浮在熔渣上面，自成一相，因而能隔绝空气并在某种程度上防止沸腾时的溅失。铅、砷、锑以及金、银的氯化物在高温时易挥发，在出炉时有大量有毒的氯化铅白烟冒出污染环境，这是人们不喜欢用它的一个原因。

3．硼砂—碳酸钠

这种覆盖剂性能同硼砂。只不过可以调节二者的比例，可以配成与坩埚中物料相同的硅酸度，不致因覆盖剂进入熔融体面改变渣的硅酸度。

火试金法中用的试剂很多，部分试剂中可能含有贵金属，有的是自身含有的，有的是工作中不注意被玷污的。为了求得准确的分析结果，避免发生质量事故，在使用之前，各

种试剂必须认真检查。并每批测定时随带试剂空白。

第三节 熔　　炼

熔炼过程起两个作用，一是把样品分解，一是把样品中的贵金属富集到捕集剂（即试金扣）中。

一般样品的熔点很高，不易熔化，要加入适当的熔剂后，方可在较低的温度下熔融，样品中的贵金属被暴露出来，与加入的捕集剂接触，被捕集到试金扣中，因为扣的比重大，沉到底部。样品中的基体成分除少数挥发外，大部分形成熔渣，熔渣的比重小，浮在捕集剂的上面，从而使样品中的贵金属与基体成分达到分离。

熔炼过程是非常复杂的。但是可以对其中一些基本的反应和机理进行研究和讨论，对试金工作者来说，熟悉这些基本的反应和机理是有益的。当熔炼一个样品，没有达到预期的效果时，可以通过观察现象，推断失败的原因。根据掌握的熔炼基础知识，再合理地选择新的配料方案和其它条件。可以在较短的时间内获得良好的熔炼效果。

在熔炼过程中所发生的反应可分为四类：还原反应、氧化反应、硫化反应和熔渣的生成。

一、还原反应

火试金法中，捕集剂是以金属氧化物和含碳物质的混合物的形式加入的（锍试金法除外）。熔炼时，温度升高，金属氧化物被碳还原，生成微粒的金属或合金。它们的颗粒很细，比表面很大，因而与贵金属接触的机会也就多了，这种形态的捕集剂有利于捕集贵金属。

1．金属氧化物与碳的还原反应

金属氧化物被固体碳还原的反应，可用下式表示：

$$MeO + C = Me + CO$$

由于两个反应物质都是固体，它们之间的接触面很小，相互间的扩散作用又很微弱，因而固相间的反应是很缓慢的。以SnO_2与固体碳的作用为例，将两者相互混合在一起，在真空或惰性气体中加热，到850°C还没有明显的反应。然而将SnO_2与固体碳分开放置，在同样的温度下通过空气，SnO_2和碳就产生剧烈的反应。这个实验说明了SnO_2被碳还原，要借助一种氧载体来进行，这种氧载体就是CO_2，它与碳作用而生成CO，CO是活性比固体碳大得多的还原剂。它与SnO_2反应，还原成金属锡和生成CO_2。所以实际上金属氧化物被碳还原，反应是按两个阶段进行的：

$$MeO + CO = Me + CO_2$$
$$CO_2 + C = 2CO$$
$$\overline{MeO + C = Me + CO}$$

一氧化碳还原金属氧化物的温度一般较低，氧化铜被一氧化碳还原的反应开始于160°C，于325°C趋于完全。Bi_2O_3在175°C的低温下已经被CO还原成金属铋，PbO开始被CO还原成为金属的温度是160～185°C。用固体碳作为还原剂，还原金属氧化物的反应是吸热反应，必须在较高的温度下进行。氧化铅被固体碳还原，反应在400～500°C时显著，700°C时激烈进行。

2．金属氧化物的还原顺序

在试金熔炼过程中，我们希望一氧化碳只还原作为捕集剂加入的金属氧化物（如氧化铅、氧化铋、氧化锡等），实际上还有可能还原试样中存在的其它金属氧化物，还原出的金属进入试金扣中，造成试金扣的不纯，这是我们所不希望的。了解各种金属氧化物被一氧化碳还原的难易程度和它们的还原顺序，就是为了设法改变熔炼条件，避免或减少其它金属氧化物的还原，并根据还原顺序，可以判断某些金属必然会进入到试金扣中，以供我们考虑分离方案。

在1000°C的温度下，各种金属氧化物被一氧化碳还原的顺序如下[11]：

Cu_2O＞PbO＞NiO＞CdO＞SnO_2＞FeO＞ZnO＞Cr_2O_3＞MnO等等。

这个顺序与氧化物的形成热、自由能（见表3-5）以及试金过程中的实际情况相符合。

根据金属氧化物的还原顺序及表3-5中的数据，可以理解熔炼过程中出现的一些现象。

表 3-5　金属氧化物的形成热和自由能[20]（千卡/克原子氧）

氧化物名称	形　成　热	形成自由能	氧化物名称	形　成　热	形成自由能
CaO	−151.9	−144.4	PbO	−52.1	−45.1
MgO	−143.8	−136.1	Bi_2O_3	−45.6	−39.6
BaO	−133.4	−126.3	Cu_2O	−39.8	−35.0
Al_2O_3	−133.0	−125.6	TeO_2	−38.8	−32.3
MnO	−90.0	−86.8	SeO_2	−27.5	—
Cr_2O_3	−89.9	−83.4	HgO	−21.6	−14.0
ZnO	−81.2	−76.1	RuO_2	−26.2	−20.3[28]
SnO_2	−68.2	−61.5	RhO	−21.7	−16.0[28]
Fe_2O_3	−65.5	−59.1	PdO	−20.4	−14.0[28]
FeO	−63.7	−58.4	OsO_4	−20.0	−17.6[28]
CdO	−60.9	−53.8	IrO_2	−20	−14.0[28]
NiO	−58.4	−51.7	PtO	−9.0[55]	−9.0[28]
CoO	−57.2	−51.0	Ag_2O	−7.3	−2.6
Sb_2O_3	−55.5	—	Au_2O_3	6.4	+13
As_4O_6	−52.3	−45.9			

Cu_2O要比PbO更容易还原，所以，当用铅试金法熔炼含铜样品时，为了阻止Cu_2O的还原，配料中要加入大量的PbO，使Cu_2O溶解在PbO内而排入渣中。即使这样处理，或多或少的Cu_2O还是被还原成金属进入铅扣中。根据还原顺序，NiO在PbO的后面，但很接近，在还原氧化铅时，部分氧化镍也会还原成金属。因NiO在PbO中的溶解度很小，PbO不容易将NiO排到熔渣中。所以，当用铅试金熔炼含镍样品时，部分镍会进入铅扣中。砷、锑氧化物的形成热和形成自由能与氧化铅非常接近，在还原氧化铅的同时，部分砷、锑氧化物也被还原，而且元素砷、锑在熔融铅中的溶解度大，所以砷、锑进入铅扣的可能性是很大的。

根据表3-5中的数据，Bi_2O_3要比PbO容易被还原，Bi_2O_3与NiO的形成自由能的差值要比PbO与NiO的形成自由能的差值明显的大，所以，用铋试金法熔炼含镍样品时，进入铋扣的镍很少。

用锡试金法熔炼铜镍矿时，样品中的Cu_2O和NiO要比SnO_2更容易还原，不可避免的

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

几乎全部的铜、镍进入到锡扣中。

硒、碲的氧化物极易还原成元素状态，不论在铋、铅、锡试金法中，样品中硒、碲都要进入试金扣中。

3．还原力

在铅试金法中，氧化铅被固体碳还原按下式表示：

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2$$

根据以上反应式，不难算出1克碳被充分利用时可还原出$\frac{207 \times 2}{12} = 34.5$克铅。每单位（克）物质所能还原出来的铅量（克）称为该物质的还原力。1克碳能还原出34.5克铅，因此碳的理论还原力是34.5。因为一氧化碳没有被充分利用或因碳中含有杂质，实验室测定木炭粉的实际还原力在25～28之间。

如果使用碳水化合物为还原剂时，还原剂受热分解成水和碳，水汽化逸出，生成的碳还原氧化铅。以面粉为例，它与氧化铅的反应可用下式表示：

$$12PbO + C_6H_{10}O_5 = 12Pb + 5H_2O + 6CO_2\uparrow$$

按上式计算，面粉的理论还原力是15.3，实际1克面粉只能还原出12克铅。

矿石中常常含有硫化矿物，它们也是熔炼中的还原性物质。在还原反应中硫化矿物中的硫自S^{2-}氧化到S^{4+}或S^{6+}。随熔炼条件不同，硫化矿物的还原力是不同的。下面以黄铁矿对氧化铅的作用来加以说明。

当配料中碳酸钠量不足时，还原反应按下式进行：

$$FeS_2 + 5PbO + SiO_2 = FeO \cdot SiO_2 + 5Pb + 2SO_2$$

这时黄铁矿中的硫氧化成为二氧化硫，即氧化到四价，按反应式计算，黄铁矿的还原力是：

$$还原力_{FeS_2} = \frac{5 \times 207}{120} = 8.6$$

但是在大量碳酸钠和少量的二氧化硅存在时，硫被氧化到六价，生成硫酸钠。

$$2FeS_2 + 14PbO + 4Na_2CO_3 + SiO_2 = 4Na_2SO_4 + 14Pb + 2FeO \cdot SiO_2 + 4CO_2$$

按照这个反应，这时黄铁矿的还原力是：

表 3-6　各种硫化矿物的还原力[8]

矿物名称	化学式	计算值		实测值
		氧化S至SO_2	氧化S至SO_3	
方铅矿	PbS	2.6	3.46	3.41
辉铜矿	Cu_2S	3.9	5.2	
硫砷铁矿	FeAsS	5.7	6.96	8.18①
辉锑矿	Sb_2S_3	5.5	7.35	6.75
黄铜矿	$CuFeS_2$	6.2	8.44	7.85
闪锌矿	ZnS	6.37	8.5	7.87
磁黄铁矿	Fe_7S_8	7.35	9.9	10.00
黄铁矿	FeS_2	8.6	12.07	11.05

① 估计，因矿物挑得不纯，混有黄铁矿。

$$\text{还原力}_{FeS_2}=\frac{14\times207}{2\times120}\approx12.07$$

从上面两个反应式看出、含硫物质的还原力随配料中碱性熔剂的含量的增加而增大。各种硫化矿物的还原力示于表3-6中。

二、氧化反应

样品中含有大量的硫化物，还原力过剩，会使过多的氧化铅被还原，不但生成的铅扣过大，延长灰吹的时间；同时过多的氧化铅被还原后，具有排除杂质能力的氧化铅在熔体中相应减少，排除杂质的能力减弱，导致部分杂质进入铅扣中，铅扣中的杂质增多后，造成灰吹时贵金属的损失或给灰吹带来困难。例如多量的镍、铜进入了铅扣，会阻碍灰吹的进行。由于这些原因，在熔炼硫化矿时，常常要在配料中添加一定量的氧化剂，将一部分硫化物氧化除去，使获得重量合适的铅扣。常用的氧化剂是硝酸钾，有时也用硝酸钠。

1. 氧化力

氧化力的含义是指1克氧化剂能够直接的或间接的将若干克融铅氧化成氧化铅的能力。以硝酸钾为例，硝酸钾在400°C以上分解，析出氧气。

$$KNO_3=\frac{1}{2}K_2O+\frac{1}{2}N_2O+O_2$$

如果硝酸钾放出的氧气与熔融状态的铅反应，生成氧化铅。

$$2Pb+O_2=2PbO$$

1克硝酸钾可以氧化$\frac{2\times207}{101}=4.1$克铅。此时硝酸钾的氧化力是4.1。如果融体中同时有氧化铅和碳酸钠存在，硝酸钾的分解按下式进行：

$$KNO_3=\frac{1}{2}K_2O+\frac{1}{2}N_2+1\frac{1}{4}O_2$$

1份硝酸钾生成了1¼份的氧，这时它的氧化力不是4.1，而是5.12。在硫化矿的试金熔炼中，实际上硝酸钾的氧化力介于3.7～4.7之间。前面的数字是指配料中含有多量的二氧化硅和硼砂而氧化铅量很少的情况。后者接近于没有二氧化硅及硼砂，但存在过量碳酸钠及氧化铅的情况。

试样中存在的MnO_2、Fe_2O_3，它们也有氧化能力，当它们被还原成低价氧化物时，要氧化掉一部分还原剂。例如有二氧化硅存在时，高价氧化铁被木炭还原：

$$2FeO_3+C+SiO_2=4FeSiO_3+CO_2$$

根据上式计算，1克三氧化二铁还原成为氧化亚铁时，需要0.037克碳，这部分碳可以还原出铅$0.037\times34.5=1.31$克。现在由于Fe_2O_3消耗了还原剂，使还原出的铅量减少了1.31克，因此可以看作1克Fe_2O_3间接的氧化掉1.31克铅扣，所以Fe_2O_3的氧化力是1.31。同理，可以算出MnO_2的氧化力是2.4。当试样中含有高价氧化物时，它们的氧化力在配料时应加以考虑。

2. 硝酸钾对硫化矿物的氧化反应

硝酸钾与硫化矿物在熔炼中，反应产物随着配料的变化而改变。以硝酸钾与黄铁矿反应为例。

1）当有二氧化硅而无碳酸钠时，硫仅氧化为四价，生成二氧化硫气体，铁不被氧化，以氧化亚铁的形式与二氧化硅化合生成硅酸盐渣。

贵金属论坛：http://bbs.3000.com/

$$2KNO_3 + FeS_2 + SiO_2 = K_2O \cdot FeO \cdot SiO_2 + 2SO_2 + N_2$$

2）当有过量碳酸钠及氧化铅而无二氧化硅或仅有微量二氧化硅存在时，铁与硫都氧化成高价。反应如下：

$$6KNO_3 + 2FeS_2 + Na_2CO_3 = Fe_2O_3 + 3K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 3N_2 + CO_2$$

熔渣中存在Fe_2O_3，容易玷污铅粒的表面，会阻碍铅粒的聚集。故不希望有三氧化二铁的生成。因此，应保证有使氧化亚铁造渣所必须的最低数量的二氧化硅存在。硝酸钾的氧化作用以下列反应表示：

$$28KNO_3 + 10FeS_2 + 6Na_2CO_3 + 5SiO_2 = 5Fe_2SiO_4 + 14K_2SO_4 + 6Na_2SO_4 + 14N_2 + 6CO_2$$

三、硫化反应

在坩埚试金法的熔炼过程中，有时会发生硫化反应。当锍作为捕集剂时，有意识地加入硫化剂和金属氧化物，促使硫化反应顺利进行，生成的锍来捕集样品中的贵金属；含铜、镍、铁的硫化矿物的试样，在铅、锡试金过程中，如配料不当，试样中的硫和铜、镍、铁形成锍（即冰铜），这是不希望的硫化反应。因为融体中生成了一层锍介于扣与渣之间，它能捕集贵金属，导致贵金属的损失。

某些金属容易和硫迅速反应，生成金属硫化物，有些金属很难和硫起反应。这和金属对硫的亲和力有关。金属对硫的亲和力按下列次序：锰＞铜＞镍＞铁＞锡＞锌＞锑＞铅[21]。

在镍锍试金中，氧化镍和硫按下式反应：

$$12NiO + 7S_2 = 4Ni_3S_2 + 6SO_2$$

铜对硫有较强的亲和力，所以矿样中的铜也与硫起反应，生成硫化亚铜，进入镍锍扣中。

$$4Cu_2O + 3S_2 = 4Cu_2S + 2SO_2$$

铜、镍对硫的亲和力比铁大，因此铜、镍的氧化物能从硫化铁中夺取硫，发生置换反应。所以锍试金中也用硫化铁作为硫化剂，代替一部分硫磺。

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$

$$9NiO + 7FeS = 3Ni_3S_2 + 7FeO + SO_2$$

反应的方向不仅取决于金属对硫的亲和力，也受对氧亲和力的支配。铁对氧的亲和力超过对硫的亲和力，因此上述反应是向右进行的。当融体中有足够的SiO_2存在时，生成的FeO与SiO_2结合成硅酸亚铁（$FeSiO_3$）。Cu_2S和Ni_3S_2能与多余的FeS任意熔合，所以镍锍扣中也含有FeS。

硫化反应的进行与熔渣的酸度有关，如前所述，碳酸钠是一个脱硫剂，如配料中有大量碳酸钠，熔渣是强碱性，会阻止硫化反应的进行。因此在锍试金的配料中，要配成酸性渣，渣的硅酸度应在1·3以上[22]，才有利于锍的生成。

硫化铜矿在铅、铋试金熔炼时，为了避免锍的生成，熔渣应是碱性，硅酸度应在1.0以下，一般在0.5左右，甚至配成0.25硅酸度的熔渣。当硅酸度大于1.0时，有可能生成锍，导致贵金属的损失。生成锍后对贵金属的损失，早期文献中已有记载，但是没有定量的数据。近年的资料[22]中曾报导，锍的生成对金影响不大，损失较小，对银的损失很明显。当铅扣重量为32.4克时，锍重量为31.2克。加入5.401毫克金、测得在铅扣中占有金5.391毫克，锍中含有0.080毫克金。金在锍中的损失只占加入量的1.5%。加入了101.75毫克银，

在铅扣中占73.088毫克，在锍中占15.676毫克，损失较大。

根据铅扣和锍的重量，以及金、银在铅扣和锍中的含量，可求出分配系数❶。金是50～102，银是2.5～5.5。

以上数据说明了铅对金的捕集能力远大于锍，铅对银的捕集能力也大于锍。

四、熔渣

试金熔炼的目的，是把试样中的基体成分与碱性或酸性熔剂化合生成熔渣，暴露出来的贵金属被捕集剂所捕集。欲使试样中的贵金属定量的富集在捕集剂中，除了与所选择的捕集剂的性能有关外，很大程度上还受熔渣性质的影响。例如含有铜、镍、铁、硫(或砷、锑）的试样，用铅试金法熔炼时，配料方案不合适，配成了酸性熔渣，最后在铅扣与熔渣之间生成了一层锍或黄渣❷，会使贵金属损失；有时因为没有生成合适的熔渣，致使铅扣与熔渣分离不干净，渣中混有铅粒，这样也会影响捕集贵金属的效果。

试金熔炼的成败，与熔渣的性质密切有关。可以说良好的试金扣是孕育在合理的熔渣之中。所以对熔渣的研究，应予以重视。

布格比（Bugbee）提出，铅试金的熔渣应该具备下列条件[4]：

1）应具有试金炉能达到的，较低的生成温度。

2）在接近它的生成温度时应该是糊状的，阻止已被还原的小铅粒下降，直至贵金属从机械的或化学的结合状态中释放出来，并与铅生成合金为止。

3）当加热到略高于它的熔点之上，熔渣应该是稀薄而易于流动的，使得铅粒容易沉降。

4）应对贵金属具有小的溶解度，并使熔剂将矿石完全分解。

5）对坩埚的腐蚀力较小。

6）比重较轻，使得与铅很好地分开。

7）冷却后应该很容易与铅（扣）分离，而且是均质的熔渣，均质熔渣说明矿石完全分解。

8）应该包含有矿石中的全部杂质。

以上八点至今还是适用的，对熔渣的这些要求，不但适用于铅试金法，也适用于其它试金法；不仅适用于金、银的火试金，还适用于铂族金属的试金法。

1. 渣的生成温度和熔化

渣的生成温度也就是通常说的造渣温度，要比渣的熔化温度(即熔点或低共熔点)低。当两个（或两个以上）相互能化合成渣的组份混合在一起加热时，两个组份晶格中的离子或分子振动加剧，随着温度的升高，振动越来越剧烈。两个组份直接接触的部位，由于晶格中离子振动的振幅加大了，可能彼此交换在晶格中的位置，这一瞬间就是所谓内部扩散的开始，造渣反应也就开始了。扩散把反应的产物从两相间移出，未反应的物质又接触发生反应，就这样边移出，边接触，边反应，使造渣反应不断地进行着。由于固体反应中混合物的扩散很慢，固体之间的反应也进行得很慢，因此反应只能在接触部位很小的范围内

---

❶ 分配系数 = $\frac{\text{从铅扣中所测得的Au(Ag)的量}}{\text{铅扣重量}} \div \frac{\text{从锍中所测得的Au(Ag)的量}}{\text{锍的重量}}$。

❷ 黄渣又名砷渣，是某些金属的砷化物或锑化物组成的合金，能捕集贵金属，特别是对金有较强的捕集能力。

进行。当温度升高，到达了渣的熔化温度时，两个组份相接触的已经形成了渣的部位开始溶化，液相一出现，大大加速了两个组份间的互相扩散，造渣反应加速地进行，液相区逐渐扩大。随着液相的增加混合物开始软化，继而形成液固相夹杂的半流体，最后达到全部熔化。例如$CaO \cdot SiO_2$这一化合物在740°C就形成，但仍是固体状态，当加热到1400°C才开始软化，这就是熔化开始的温度，如果继续加热，则炉渣的流动性增加，粘度减小，在1512°C（有的资料[20]上是1540°C）时，硅酸钙完全液化。

在熔炼过程中，渣的合适的生成温度和熔化温度的选择，要根据采用的捕集剂的性能来考虑。原则上渣的熔化温度要高于捕集剂的生成温度（即作为捕集剂用的金属氧化物被一氧化碳还原成金属的温度），但两者之间差别不能太大。如果渣的熔化温度过低，形成的液相薄膜包盖住固体微粒的表面，阻碍一氧化碳气体还原金属氧化物，即阻碍捕集剂的生成。如果渣的生成温度和熔化温度很高，选用的捕集剂的熔点又很低，在造渣反应还没有进行或还没有完全进行，包果在基体中的贵金属还没有完全暴露之前，捕集剂已经熔化聚集成大颗粒，开始沉降，这样势必影响捕集贵金属的效果。

2. 氧化物的酸碱度

坩埚法试金的熔渣基本上是由于各种金属氧化物与非金属氧化物（例如二氧化硅、硼砂）所组成的。因此可以把熔渣看作是各种硅酸盐、硼酸盐的熔融体。根据熔融体中酸性成分和碱性成分的多少，把熔渣分成酸性、中性和碱性三种。熔渣的酸度是以硅酸度来表示的，硅酸度的含义是熔渣中酸性氧化物中氧的总量与碱性氧化物中氧的总量的比值。

但是哪些氧化物属于酸性？哪些氧化物属碱性呢？过去的文献中有过记载[4、9]，一般非金属氧化物属于酸性物质，金属氧化物属碱性物质。但是这些资料中都没有衡量氧化物酸碱性强弱的尺度。近年来文献[23]中引用离子势（ionic potential）z/r来衡量熔渣中氧化物的酸碱度。r 为离子半径、z为离子所带的电荷数，z/r 值小表示碱性强、值大表示酸性强。z/r 的比值代表的是生成阳离子的离子势，离子势越大，表示与O^{2-}相互作用的能量和静电力越大，越容易与 O^{2-} 结合，而且结合得很牢，容易复合阴离子，所以酸性强。

现将各种氧化物的酸碱度与z/r的关系列于表3-7中：

表 3-7 各种氧化物的酸碱度与z/r的关系

氧化物	K_2O	Na_2O	Cu_2O	BaO	PbO	CaO	CdO	MnO	ZnO	FeO	CuO	CoO
r	1.33	0.97	0.96	1.34	1.20	0.99	0.97	0.80	0.74	0.74	0.72	0.72
z/r	0.75	1.03	1.04	1.42	1.67	2.02	2.06	2.50	2.70	2.70	2.78	2.78
氧化物	NiO	MgO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Fe_2O_3	As_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SbO_5	SiO_2	As_2O_5	B_2O_3
r	0.69	0.66	0.96	0.76	0.64	0.58	0.51	0.68	0.62	0.42	0.46	0.23
z/r	2.90	3.03	3.13	3.95	4.69	5.17	5.88	5.88	8.06	9.52	10.87	13.04

以 z/r 表示氧化物酸碱度的强弱，使一个氧化物的酸碱属性，可以看成是相对的。它

与强碱性的氧化物作用时，表现为酸性物质，当它与强酸性的氧化物作用，又表现出碱性物质的性能了。例如Al_2O_3既可以作为酸性物质和Na_2O作用，又可以作为碱性物质与二氧化硅化合而生成硅酸铝。

根据z/r的大小次序排序，可将Bi_2O_3以前的列为碱性物质，Fe_2O_3以后的列为酸性物质。这样的划分没有背离习惯的分类，同时引入了z/r的大小来表示氧化物酸碱度的强弱，能够较好的解释火试金法中的一些现象。

按照硅酸盐的标准形成自由能[23]，某些硅酸盐的形成的顺序如下：

$$K_2SiO_3>Na_2SiO_3>BaSiO_3>Ca_2SiO_4>CaSiO_3>$$
$$Mg_2SiO_4>MgSiO_3>MnSiO_3>FeSiO_3$$

这是因为K_2O的z/r值最小，它的碱性最强，它优先与SiO_2作用，所以最先生成的是K_2SiO_3，FeO的碱性较弱，要待MgO、MnO与SiO_2化合生成硅酸盐后，才生成$FeSiO_3$。

含锑的铅扣在灰吹时，由于铅被氧化生成的碱性物质PbO能与Sb_2O_3形成亚锑酸铅的黄色浮渣留在灰皿上。同样的铅扣用析取皿法纯化时，则不会生成亚锑酸铅。两种方法的操作和原理基本上是相同的，只是在析取皿法试金时，要加入强酸性的硼砂，B_2O_3的酸性远较Sb_2O_3强，PbO优先与强酸性的B_2O_3结合生成硼酸盐，Sb_2O_3形成气体挥发除去，含锑铅扣得到提纯。

但是离子势z/r仅仅从静电引力出发的一个概念，并没有考虑到外电子层的结构，仅适用于对同类型离子的比较。由于忽略了外电子层结构对变形性和极化作用的影响，因而单用离子势的观点来考虑，对有些现象就难以解释了。熔炼过程是高温反应，温度对离子的极化作用和变形性的影响很大，更不容忽视。例如单从离子势来看，Al_2O_3的z/r值是5.88，理应它的酸性要比Fe_2O_3（$z/r=4.69$）强，但在冶金实践中的行为表明，Fe_2O_3的酸性却要比Al_2O_3强。虽然Fe_2O_3和Al_2O_3都可以和CaO化合生成铁酸钙和铝酸钙，但铁酸钙较铝酸钙稳定。Al_2O_3还能与酸性氧化物SiO_2化合，生成硅酸铝，实际Al_2O_3是一个中性物质，而Fe_2O_3明显的呈酸性。这是因为Al^{3+}属于8电子外层型的离子它的变形性和极化作用都比不规则外层型的离子（Fe^{3+}）来得弱，所以Fe_2O_3的酸性比Al_2O_3强。MgO、MnO、FeO的z/r值分别为3.03、2.50、2.70，按理MgO的碱性最弱，实际上它的碱性反要比MnO和FeO强一些。这也是因为Mg^{2+}属于8电子外层型的离子，Mn^{2+}、Fe^{2+}属不规则外层型离子，后者的极化作用和变形性强，增强了Fe^{3+}、Mn^{2+}和O^{2-}的结合能力，使得MnO和FeO的酸性要比MgO强些。Mn^{2+}和Fe^{2+}属于同类型的离子，它们之间的碱性强弱可以用z/r值来衡量。MnO的碱性比FeO强，因此这三种金属的硅酸盐形成的次序$MgSiO_3>MnSiO_3>FeSiO_3$可以得到解释了。

3. 硅酸度

明确了各种氧化物的酸碱属性后，可以用下式来表示硅酸度：

$$\text{硅酸度}(K)=\frac{\text{熔渣中所有酸性氧化物中氧的克原子数}}{\text{熔渣中所有碱性氧化物中氧的克原子数}}$$

熔渣的常见硅酸度列于表3-8中。

表中所示的一硅酸盐，由二个碱性氧化物2RO和一个酸性氧化物SiO_2组成。这时酸性氧化物和碱性氧化物中都含有二个氧，所以硅酸度是1。按一般惯例，称一硅酸盐为中性熔渣，硅酸度大于1的熔渣是酸性渣，硅酸度越大，酸性越强。反之，硅酸度小于1的属

表 3-8 各种硅酸度及硅酸盐、硼酸盐的分子式

渣的名称	硅酸度 K	含有呈SiO_2形态的酸及呈 RO 形态的碱的分子式	由硼砂（$Na_2O \cdot 2B_2O_3$）和二价金属氧化物(RO)组成的熔渣分子式
半硅酸盐	0.5	$4RO \cdot SiO_2$	$11RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
一硅酸盐	1.0	$2RO \cdot SiO_2$	$5RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
倍半硅酸盐	1.5	$4RO \cdot 3SiO_2$	$3RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
二硅酸盐	2.0	$RO \cdot SiO_2$	$2RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$
三硅酸盐	3.0	$2RO \cdot 3SiO_2$	$RO \cdot Na_2O \cdot 2B_2O_3$

于碱性渣。酸性熔渣在熔融状态时很粘稠，能拉成长丝。凝固后呈玻璃状，有光泽，渣的质地脆，对坩埚的腐蚀性小。而碱性熔渣的性质则不同，相当稀薄，不能拉成长丝，对坩埚有很强的腐蚀作用。

在试金配料时通常说的硅酸度，是对整个熔融体而讲的，表示熔融体的酸碱度。并不意味着整个熔融体中生成的各种硅酸盐，它们的硅酸度都是相同的。例如一个含有MgO，MnO，FeO 的样品，加入 SiO_2，配成硅酸度为 1 的熔渣。在熔炼时，根据形成各种硅酸盐的难易程度，先生成Mg_2SiO_4，其次$MgSiO_3$，$MnSiO_3$，最后生成$FeSiO_3$。因为生成了二硅酸度的偏硅酸镁$MgO \cdot SiO_2$，偏硅酸锰$MnO \cdot SiO_2$，多消耗了SiO_2，最后就缺少SiO_2与FeO反应。溶渣中有游离的 FeO过剩，所以在这个熔融体中生成的各种硅酸盐，它们的硅酸度是不同的，但是就整个熔融体来说，总的酸性氧化物中的氧和总的碱性氧化物中的氧的比值还是等于 1 。

熔渣的另外一种表示方式，按主要氧化物的百分含量来区分。例如$30SiO_2 \cdot 20FeO \cdot 50PbO$，即表示熔渣的组成为 30%$SiO_2$：20%FeO：50%PbO。这样组成的熔渣，它的硅酸度是多少呢？如果取样10克，酸性氧化物SiO_2中含有的氧为$10 \times \frac{0.3 \times 2}{60} = 0.1$克原子，碱性氧化物FeO 中含有氧为$10 \times \frac{0.20 \times 1}{72} = 0.028$克原于，PbO中含有氧为$10 \times \frac{0.5 \times 1}{223} = 0.022$克原子。它们的硅酸度$K = \frac{0.10}{0.028 + 0.022} = 2$，就是说这样的熔渣相当于二硅酸盐。

表 3-9 硅酸盐、氧化物和硼酸盐的熔点

硅酸盐	熔点（℃）	氧化物	熔点（℃）	硼酸盐	熔点（℃）
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1545	Al_2O_3	2045	—	—
$BaO \cdot SiO_2$	1604	BaO	1923	$BaO \cdot B_2O_3$	1060
$CdO \cdot SiO_2$	1242	CdO	>1426	$CdO \cdot B_2O_3$	875±5
$CaO \cdot SiO_2$	1540	CaO	2580	$CaO \cdot B_2O_3$	1154
$2FeO \cdot SiO_2$	1205	FeO	1420	—	—
$PbO \cdot SiO_2$	766	PbO	888	—	—
$MgO \cdot SiO_2$	1557	MgO	2880	—	—
$MnO \cdot SiO_2$	1323	MnO	1650	—	—
$K_2O \cdot SiO_2$	960	K_2O	—	$K_2O \cdot B_2O_3$	956
$Na_2O \cdot SiO_2$	1088	Na_2O	—	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	966
$ZnO \cdot SiO_2$	1437	ZnO	1975	$3ZnO \cdot 2B_2O_3$	980
$ZrO_2 \cdot SiO_2$	2550	ZrO_2	2715	—	—

4. 降低熔渣的熔化温度

各种金属氧化物与二氧化硅生成的硅酸盐，它们的熔点是不一致的，有的很高，如硅酸钙，它的熔点是1540°C；硅酸铅 $PbO \cdot SiO_2$ 的熔点却很低，只有766°C。各种硅酸盐的熔点与它们相应的金属氧化物的熔点有关。由氧化铅、氧化钠和氧化钾生成的硅酸盐较易熔化，氧化铁、氧化锰所生成的硅酸盐尚易熔化；氧化铝、氧化钙、氧化镁生成的硅酸盐都在1500°C以上，很难熔化。硼酸盐的熔点要比相应的硅酸盐的熔点低得多。见表3-9。

一般矿样的基体是由 Fe_2O_3、FeO、Al_2O_3、CaO、MgO及 SiO_2 等组成的，这些氧化物以及这些氧化物与二氧化硅生成的硅酸盐的熔点都是很高的。为了降低溶渣的熔化温度，必需将熔融体中低熔点的硅酸铅、硅酸钠及硼酸盐的成分大大地增加，所以在配料中必须加入硼砂，氧化铅和碳酸钠。

硼砂能与许多金属氧化物造渣，生成的硼酸盐的熔点都比相应的硅酸盐的熔点低，硼酸盐与一个能相互熔合的硅酸盐共存时，又可以进一步降低二元体系的熔点。例如当偏硼酸钠与硅酸钠的组成接近1：1时，有一个低共熔点，从这个二元系状态图（图3-3)中可以看出，硼砂的加入能使硅酸钠的熔点降低。因此在配料时，加入的酸性熔剂中，常常用硼砂代替一部分二氧化硅。一般硼砂的加入量是二氧化硅的⅓。

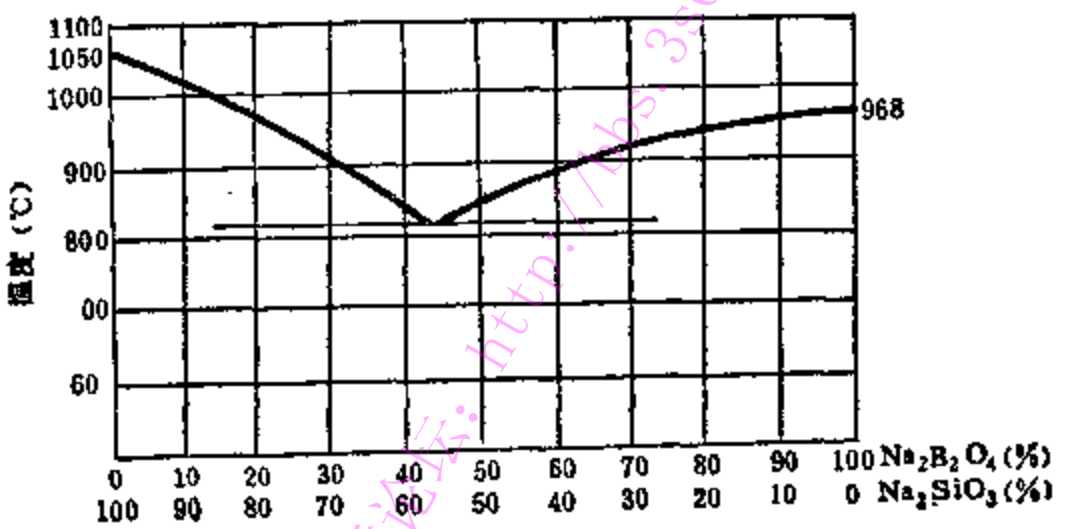


图 3-3 偏硼酸钠—硅酸钠的平衡图

硼砂除了能降低熔渣的溶化温度外，它还能起一些其它的作用。

硼砂在较低的温度下即熔化，初熔化的硼砂粘度很大，可以阻止还原出来的微粒铅(或其它捕集剂的微粒）的下降，使得铅有充分捕集贵金属的机会。当温度升高时，硼酸盐成为流动性好的熔渣，有利于捕集贵金属的铅粒下降，使得铅扣与渣良好的分离。

B_2O_3 的酸性较 SiO_2 强，本来一些难以和 SiO_2 生成硅酸盐的氧化物，如 Cr_2O_3、NiO、Fe_2O_3 也能被硼砂熔解，生成硼酸盐渣，使试样中的杂质进入渣中。

氧化铅的加入也可以使熔渣的熔化温度大幅度的下降。当氧化铅与高熔点的二氧化硅造渣时，生成的硅酸铅的熔点都在800°C以下，有的接近700°C（见图3-4)。

配料中加入氧化铅，除了有上述作用外，熔融的氧化铅还能溶解试料中的许多易被还原的金属氧化物，使这些金属氧化物排入渣中，从而可以减小这些金属氧化物被还原成金属的趋向。如果它们被还原成金属后，会进入铅扣中，增加了铅扣中的杂质，给以后灰吹操作带来麻烦。因此当含铜、含锑的试样试金时，配料中要加入大量的氧化铅，力图把试料中的铜、锑氧化物溶解在氧化铅里，然后排入渣中。这种含大量氧化物的熔渣，不属硅

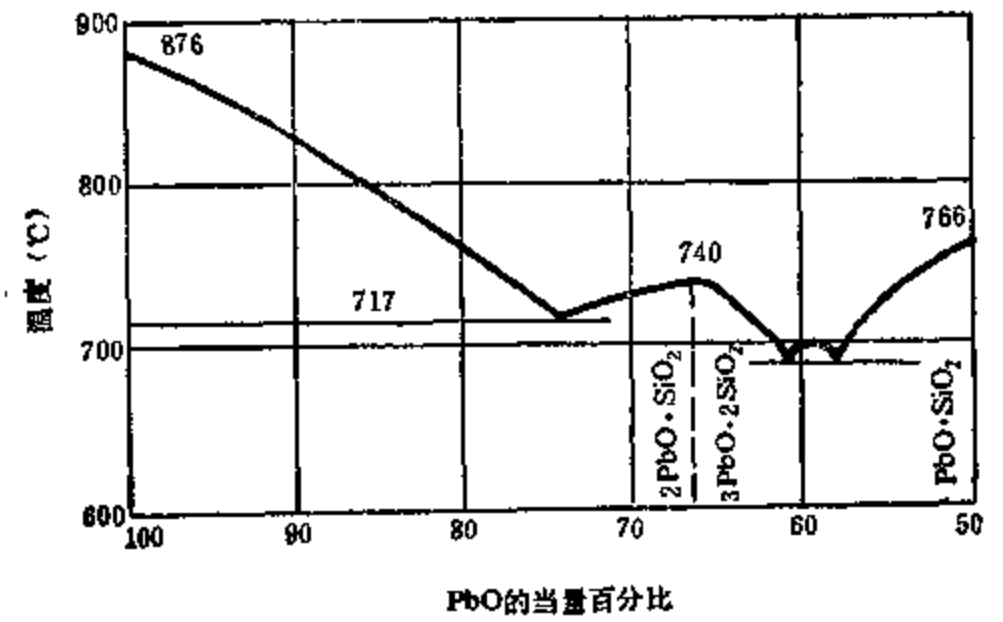


图 3-4　氧化铅—二氧化硅平衡图

酸盐渣和硼酸盐渣。某些文献[4]中称这种渣为氧化物矿渣。对它的组成、性质了解得很少，还需进一步研究。

氧化铅和硼砂是两个可以显著降低溶渣的熔化温度的试剂，碳酸钠的作用没有那么明显，但它是一个价廉的熔剂，可以大量的加入，碳酸钠与二氧化硅生成熔点较低的硅酸钠 $Na_2O \cdot SiO_2$，熔点 1088°C，$Na_2O \cdot 2SiO_2$ 874°C。大量的硅酸钠存在可以使难熔的硅酸盐在较低的温度熔化，例如硅酸钙的熔点高达1540°C，当它与大量的硅酸钠混合时，这个二元体系的熔点在1000°C左右，见图3-5。

如果加入的碳酸钠以碳酸钠和碳酸钾1：1的混合物来代替，可以进一步的降低熔化温

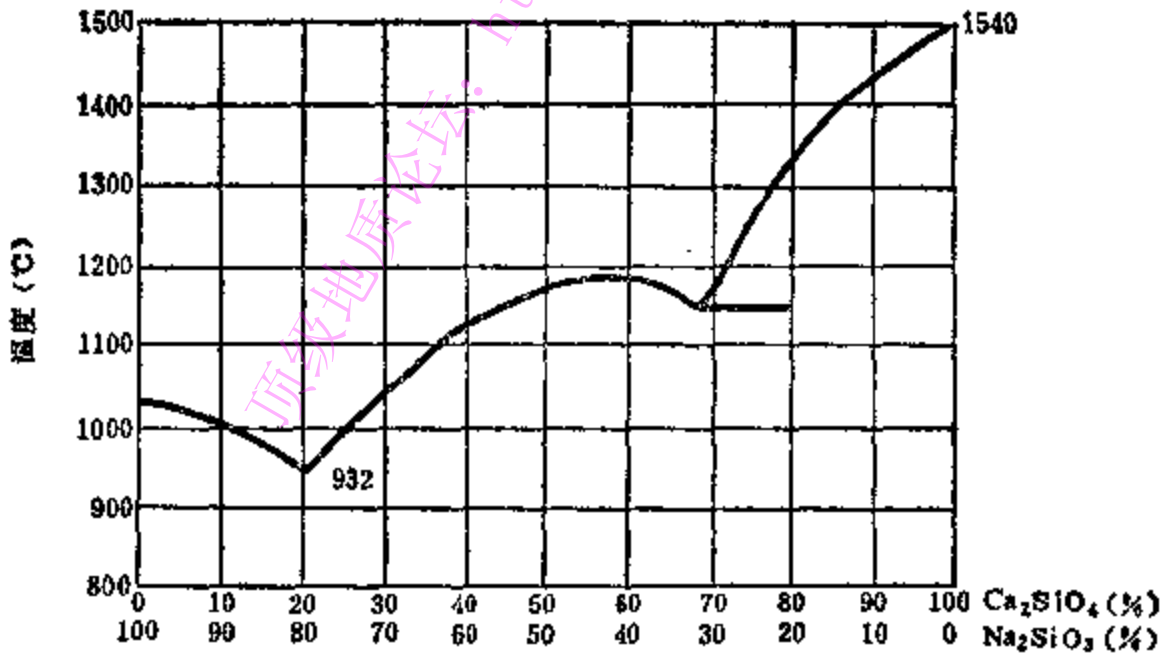


图 3-5　二硅酸钠—二硅酸钙系统的平衡图

度。在锑试金中，为得到低熔点、流动性好的熔渣，可以加入碳酸钠和碳酸钾的混合熔剂。

第四节　铅 试 金 法

火试金法是富集和分离贵金属的有效手段。它广泛地应用在岩石、矿石、精矿和许多冶金中间产品和成品中。特别适用于岩石、矿石样品中贵金属的富集和分离。在这些样品

中含微量的贵金属，一般为ppm或ppb这一数量级，其中贵金属的分布又是很不均匀的。使用火试金法可以称取大量样品，取样代表性好，并能定量地富集在小的合粒中或成分相对简单的易于进一步富集的试金扣中，为下一步贵金属测定提供了方便。

在所有的火试金法中，应用得最为普遍的是铅试金法。铅试金法的优点是所得的铅扣可以进行灰吹。铅试金法与灰吹技术相结合，可以使几十克样品中的贵金属富集在数毫克重的合粒中。合粒的成分简单，有利于用各种手段测定。近年来铅试金法又有新的发展[24~27]，试验成功了用湿法分离手段来代替灰吹法，这样铅试金法可以很好的用在锇、钌、铱的测定中。用这一方法测定的结果，与镍锍试金法、锡试金法的结果一致，甚至比后两个方法的结果略好一些。对铅扣的灰吹法也有改进，可使钌、铱的损失大大减少●[62]。近十年来的科学试验和生产实践改变了认为铅试金法不适用于锇、铱、钌测定的观点。近年来的文献[29]中，对铅试金法有很高的评价："用铅试金法测定金、铂、钯操作之简易，还没有一个新试金法能与之相比。以上三个贵金属的回收率，新试金法与经典试金法得到的数值相比，也毫不逊色"。金的铅试金法也博得赞誉[30]："火试金法适用于含金少于1微克至多达1克或1克以上的样品，在准确度和精密度方面，远远胜过任何仪器分析。"

一、析取皿法

析取皿法是一种简便的铅试金法，样品在碟形的析取皿中与金属铅混匀，上盖硼砂（有时还加少许二氧化硅），在高温炉中熔炼。试样中的挥发性杂质可通过挥发除去（如硫、砷、锑），非挥发性的杂质与硼砂、石英结合，形成熔渣，贵金属进入熔铅中。这种方法也叫渣化法。

析取皿法不但形式上与坩埚试金法不同，在熔炼性质上也不相同，坩埚试金法属还原性熔炼，析取皿法是氧化性熔炼。熔炼过程分三个阶段。

第一阶段，物料在关闭的马弗炉中加热熔融。金属铅粒首先被熔化，吸收样品中游离的贵金属。样品中的贵金属硫化物被分解，氧化砷、硫化砷等挥发性物质被蒸发，二氧化硅、氧化钙、氧化铝和氧化镁按它们的酸碱属性与氧化铅和硼砂化合，温度升高时全部造渣。

第二阶段，打开马弗炉的炉门，使空气进入炉内，空气中的氧与样品中的硫、砷、锑的化合物反应，这些化合物中的贵金属生成相应的重金属氧化物，并与二氧化硅或硼砂造渣。硫、砷、锑被氧化、生成的低价氧化物挥发到空气中，或者氧化成为硫酸钠、砷酸钠和锑酸钠。溶解或结合在硫、砷、锑化合物中的贵金属游离出来，被铅所吸收。

第三阶段，将析取皿中的熔融体在关闭的马弗炉升温加热，使熔融体的粘度降低，把所有的铅粒聚集到铅扣中。

析取皿法适用于铅扣的提纯、含贵金属的冶金产品和废料。此法虽然简便，但在操作中不小心就容易跳溅和产生结壳现象，使贵金属损失。另外，析取皿法受器皿的限制，只能取少量样品熔炼，取样代表性较坩埚试金法差，也就是说析取皿法的取样误差大。

由于以上原因，析取皿的应用远不如坩埚试金法那样广泛。

● 张石林、张士通，铅试金光谱法同时测定矿石中微量金，铂，钯，铑，铱，钌，1979。

表 3-10 坩埚试金配料计算当量表

元素	原来化合物	原来化合物化学式	生成化合物化学式	含氧量计算式	每克该物质中含氧量	单位组分(克)在下列硅酸度中需要SiO_2的量(克)						
						0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
硼	硼砂玻璃	$Na_2O\cdot2B_2O_3$	$Na_2O\cdot2B_2O_3$	$\frac{5\times16}{201.2}$	0.390	0.82 (1.22)	0.78 (1.28)	0.74 (1.35)	0.70 (1.42)	0.67 (1.50)	0.63 (1.58)	0.59 (1.68)
	结晶硼砂	$Na_2O\cdot2B_2O_3\cdot10H_2O$	$Na_2O\cdot2B_2O_3$	$\frac{5\times16}{381}$	0.210	0.43 (2.32)	0.41 (2.42)	0.39 (2.55)	0.37 (2.68)	0.35 (2.83)	0.33 (3.00)	0.31 (3.18)
	硼酸	H_3BO_3	B_2O_3	$\frac{3\times16}{124}$	0.387	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)	0.73 (1.37)
钠	碳酸钠	Na_2CO_3	Na_2O	$\frac{16}{106}$	0.151	0.14	0.21	0.28	0.35	0.43	0.50	0.57
	硝酸钠	$NaNO_3$	Na_2O	$\frac{16}{170}$	0.094	0.09	0.13	0.18	0.22	0.26	0.31	0.35
钾	碳酸钾	K_2CO_3	K_2O	$\frac{16}{138}$	0.116	0.11	0.16	0.21	0.27	0.33	0.38	0.44
	硝酸钾	KNO_3	K_2O	$\frac{16}{202}$	0.079	0.07	0.11	0.15	0.19	0.22	0.26	0.30
铅	氧化铅	PbO	PbO	$\frac{16}{223}$	0.072	0.07	0.10	0.13	0.17	0.20	0.24	0.27
	方铅矿	PbS	PbO	$\frac{16}{239}$	0.067	0.06	0.09	0.13	0.16	0.19	0.22	0.25
锑	三氧化二锑	Sb_2O_3	Sb_2O_3	$\frac{48}{292}$	0.165	0.15	0.23	0.31	0.39	0.46	0.54	0.62
	辉锑矿	Sb_2S_3	Sb_2O_3	$\frac{48}{340}$	0.141	0.13	0.20	0.27	0.33	0.40	0.47	0.53
钙	氧化钙	CaO	CaO	$\frac{16}{56}$	0.286	0.27	0.40	0.54	0.67	0.80	0.94	1.07
	方解石	$CaCO_3$	CaO	$\frac{16}{100}$	0.160	0.15	0.23	0.30	0.38	0.45	0.53	0.60
铜	氧化亚铜	Cu_2O	Cu_2O	$\frac{16}{143}$	0.112	0.11	0.16	0.21	0.26	0.31	0.37	0.42
	氧化铜	CuO	Cu_2O	$\frac{16}{159}$	0.101	0.09	0.14	0.19	0.24	0.28	0.33	0.38
	辉铜矿	Cu_2S	Cu_2O	$\frac{16}{159}$	0.101	0.09	0.14	0.19	0.24	0.28	0.33	0.38
	黄铜矿	$CuFeS_2$	$Cu_2O\cdot2FeO$	$\frac{48}{366}$	0.131	0.12	0.18	0.25	0.31	0.37	0.43	0.49
镍	针硫镍矿	NiS	NiO	$\frac{16}{91}$	0.176	0.17	0.25	0.33	0.41	0.50	0.58	0.66
	碳酸镍	$NiCO_3$	NiO	$\frac{16}{119}$	0.135	0.13	0.19	0.25	0.32	0.38	0.44	0.51
铁	氧化亚铁	FeO	FeO	$\frac{16}{72}$	0.222	0.21	0.31	0.42	0.52	0.63	0.73	0.83
	赤铁矿	Fe_2O_3	FeO	$\frac{32}{460}$	0.200	0.19	0.28	0.38	0.47	0.57	0.66	0.75
	磁铁矿	Fe_3O_4	FeO	$\frac{48}{232}$	0.207	0.20	0.29	0.39	0.49	0.59	0.68	0.78
	黄铁矿(或白铁矿)	FeS_2	FeO	$\frac{16}{120}$	0.133	0.13	0.19	0.25	0.31	0.38	0.44	0.50
镁	氧化镁	MgO	MgO	$\frac{16}{40.3}$	0.397	0.37	0.56	0.75	0.94	1.11	1.30	1.49
	菱镁矿	$MgCO_3$	MgO	$\frac{16}{84.3}$	0.190	0.18	0.27	0.35	0.40	0.53	0.62	0.71

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

续表 3-10

元素	原来化合物	原来化合物化学式	生成化合物化学式	含氧量计算式	每克该物质中含氧量	单位组分(克)在下列硅酸度中需要SiO_2的量(克) 0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
锰	氧化锰	MnO	MnO	$\frac{16}{71}$	0.225	0.21	0.32	0.42	0.53	0.63	0.74	0.85
	软锰矿	MnO_2	MnO	$\frac{16}{87}$	0.184	0.17	0.26	0.35	0.43	0.52	0.60	0.69
锌	氧化锌	ZnO	ZnO	$\frac{16}{81.4}$	0.197	0.18	0.28	0.37	0.46	0.55	0.65	0.74
	闪锌矿	ZnS	ZnO	$\frac{16}{97.4}$	0.164	0.15	0.23	0.31	0.39	0.46	0.54	0.62
钡	硫酸钡	$BaSO_4$	BaO	$\frac{16}{233}$	0.069	0.06	0.10	0.13	0.16	0.19	0.23	0.26
	氧化钡	BaO	BaO	$\frac{16}{153}$	0.105	0.10	0.15	0.20	0.25	0.29	0.34	0.39
铝	三氧化二铝	Al_2O_3	Al_2O_3	$\frac{48}{102}$	0.471	0.44	0.66	0.88	1.10	1.32	1.54	1.76

注：1. 本表右边的"单位组分（克）在下列硅酸度中需要 SiO_2 的量（克）"一栏下面列的数字，表示1克碱性化合物（或酸性化合物）在生成各种硅酸度的熔渣时，需要（或相当）SiO_2的克数。例如：1克PbO与SiO_2在生成1.5硅酸度的熔渣时，1克PbO需要0.20克SiO_2。

2. 本表最前面三行，括号中的数字表示，1 克SiO_2在不同的硅酸度时，相当于多少克的硼砂或硼酸。

二、坩埚试金法

在试金坩埚(见图3-1) 中熔炼的试金法叫做坩埚试金法。这种方法属于还原性熔炼。熔炼时可以称取大量样品，取样代表性好；可以采用各种配料方案，消除试金熔炼中的干扰元素，因而实用范围广，是目前常用的试金法。

按照矿石类型和配料用试剂的成分，坩埚熔融法的配料方法有三种：1）面粉法；2）硝酸钠—焦碳法或铁丁法；3）硝石法。

1．面粉法

面粉法是最常用的一种配料方法。当试样本身没有还原力或还原力很低时，需要加入面粉作为还原剂，称这种配料方法为面粉法。这种方法的优点很多，即可以控制铅扣的大小，适用的矿种和物料的范围广。硅酸盐矿、碳酸盐矿和氧化矿常用此法。硫化矿经焙烧除去硫后的焙烧矿也能用此法。凡是还原力低的样品都可用面粉法。

配料是试金分析中关键性的一步。早期的书籍中过于强调实践经验对配料的重要性，给人以难以掌握的感觉。随着火试金法的深入研究，对各种各样的物料可以划分为几种类型，确定哪种类型应采用那种试金方法和它们的配料原则（如硅酸盐等）。样品中的成分以往要凭经验来判断，在科学技术不断发展的今天，已有简易的方法可以准确的测出样品中的主要成分。根据试样中的物质组成，按照预期生成熔渣的硅酸度，通过反应式逐个计算或查表，可以获得配料中各种试剂的加入量。按反应式计算试剂的加入量比较麻烦。使用坩埚试金配料计算当量表[31，32]能方便地查出各种单位（克）组分在不同的硅酸度中需要二氧化硅的量（克），乘上试料中组分的重量，即得到该组分所需的二氧化硅的重量。其它试剂的加入量也可以通过查表获得。

现在举例计算试剂的加入量和确实配料方案。

（1）硅酸盐矿的配料

硅酸盐矿是常见的矿种、如石英脉金矿、它是金矿中的主要矿种。硅酸盐矿的主要成分是二氧化硅，占一半以上，还含有少量的钙、镁、铝的氧化物和少量硫化物。样品中有大量的二氧化硅过剩，因此要加入大量碳酸钠，碳酸钠的加入量一般是样品量的1～2倍。为了降低渣的熔点，要加入适量的氧化铅和硼砂。样品中含的硫化物很少，熔渣的硅酸度配成1.5～2.0，不致生成冰铜，也不腐蚀坩埚。

例1 有一硅酸盐矿，含二氧化硅88%，黄铁矿5%，氧化亚铁3%，碳酸钙4%。现在取样50克，希望得到30克重的铅扣和1.5硅酸度的熔渣，根据上述配料原则，由于样品中的SiO_2很高，应加入大量的Na_2CO_3（100克），为了降低熔点加入20克PbO造渣，采取的配料方案如下表所示。

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	面　粉
50克	100克	7.7克	52克	0.7克

计算方法

1）样品中各种组分的重量

SiO_2　$50\times0.88=44$克

FeS_2　$50\times0.05=2.5$克

FeO　$50\times0.03=1.5$克

$CaCO_3$　$50\times0.04=2.0$克

2）配成1.5硅酸度熔渣时，需要的酸性或碱性熔剂，查表3-10可知。

以2.5克黄铁矿需要的SiO_2量为例。先查阅表3-10的左边，元素和原来化合物栏中的黄铁矿，查到以后，再查同一行的右边，在各种硅酸度时需要SiO_2的克数，在1.5硅酸度时，1克黄铁矿需要0.38克SiO_2。0.38是生成1.5硅酸度熔渣时$\frac{3SiO_2}{4FeS_2}$的比值，因此2.5克黄铁矿需要SiO_2为$2.5\times0.38=0.95$克。

用同样方法可以计算出下列物质需要的SiO_2量。

1.5克FeO需要SiO_2为$1.5\times0.63=0.95$克

2.0克$CaCO_3$需要SiO_2为$2.0\times0.45=0.90$克

100克Na_2CO_3需要SiO_2为$100\times0.43=43$克

20克PbO需要SiO_2为$20\times0.2=4$克

上述碱性化合物，共需SiO_2为$0.95+0.95+0.9+43+4=49.8$克。试样中含有SiO_2 44克，尚缺SiO_2为$49.8-44=5.8$克，考虑到样品中已有大量的SiO_2，缺少的这部分酸性熔剂，用硼砂玻璃来代替。

3）氧化铅的加入量。生成30克铅扣需要的氧化铅为$30\times\frac{PbO}{Pb}=30\times1.077=32$克。为了使渣的熔点降低，生成硅酸钠和硅酸铅的二元系硅酸盐渣。所以用20克氧化铅作造渣用。共需氧化铅$32+20=52$克。

4）硼砂玻璃的加入量。为了降低熔渣的熔点，需要补加的5.8克SiO_2，应该用硼砂玻璃代替。查表3-10可得硼砂玻璃的加入量为：$5.8\times1.5=7.7$克（或$5.8+0.67=7.7$克）。

5）面粉的加入量。已知黄铁矿的还原力（见表3-6）是8.6克，面粉的还原力按12计

算。面粉的加入量应是$\frac{30-(2.5\times8.6)}{12}=0.7$克。

最后要看一下活性熔剂的量够不够。活性熔剂是指进入熔渣起造渣作用的那部分熔剂，因而不包括还原成铅扣的氧化铅在内。在配料计算中活性熔剂应大于样品量的二倍半，才能保证样品分解完全。二倍半仅是一个经验的比值，还得根据具体样品灵活应用。如硅酸盐矿样品中含有二氧化硅占一半以上，则其它组分相应地减少，二氧化硅本身就是一个酸性熔剂，因此活性熔剂量与样品量的比值略低一些，也不会影响样品的分解。对于含大量贱金属的样品和难熔的样品，活性熔剂的加入量要大大地增加。在例（1）中样品的配料，加入的活性熔剂有碳酸钠100克，硼砂玻璃7.7克，氧化铅20克，共计127.7克，接近样品量的2.5倍（125克），说明这样的配料可以把样品分解完全。

（2）碳酸盐矿的配料

含大量的碳酸钙，碳酸镁是这类样品的特点。熔炼时碳酸盐分解逸出CO_2后，即成为碱性物质CaO和MgO。因此配料中必须加入酸性熔剂二氧化硅和硼砂。钙、镁的硅酸盐较难熔，还得加入碳酸钠和氧化铅造渣，使渣的熔点降低。对于这类样品也配成1.5～2.0硅酸度的熔渣为好。

例2 有一碳酸盐矿样品，含$SiO_2$30%，$CaCO_3$40%，$MgCO_3$20%以及FeO10%。取30克样品，配成二硅酸盐渣，希望获得28克铅扣。为了降低渣的熔点，加入了碳酸钠30克，氧化铅50克（其中20克造渣，30克生成铅扣用）。其它试剂的加入量列在下表中。

样品	碳酸钠	硼酸	氧化铅	二氧化硅	面粉
30克	30克	12.6克	50克	18.3克	2.3克

计算方法

1）样品中各种组分的重量

SiO_2 $30\times0.3=9.0$克

$CaCO_3$ $30\times0.4=12.0$克

$MgCO_3$ $30\times0.2=6.0$克

FeO $30\times0.1=3$克

2）配成二硅酸度熔渣需要的酸性或碱性熔剂。

30克Na_2CO_3 需要SiO_2 $30\times0.57=17.1$克

20克PbO 需要SiO_2 $20\times0.27=5.4$克

12克$CaCO_3$ 需要SiO_2 $12\times0.6=7.2$克

6克$MgCO_3$ 需要SiO_2 $6\times0.71=4.3$克

3克FeO 需要SiO_2 $3\times0.83=2.5$克

共需SiO_2 $17.1+5.4+7.2+4.3+2.5=36.5$克

样品中已含有SiO_2 9克，还需补加二氧化硅 $36.5-9=27.5$ 克。其中2/3加入二氧化硅，余下的1/3以硼酸代替（一般资料都加入硼砂玻璃，但不易买到，得自己制备。硼酸易购买易保存，其中的有效B_2O_3接近硼砂玻璃，熔炼时和硼砂玻璃一样，有同样的效果，没有结晶硼砂那样的剧烈膨胀现象）。

加入SiO_2 $27.5\times2/3=18.3$克

加入H_3BO_3 $27.5\times1/3\times1.37=12.6$克

http://blog.sina.com.cn 原创地质论坛

3）面粉的加入量

$$28\div12=2.33\text{克}$$

活性熔剂的量为30＋12.6＋20＋18.3＝80.9克，已经超过样品量的二倍半。

（3）氧化矿的配料

氧化矿是含有Fe_2O_3（赤铁矿）、Fe_3O_4（磁铁矿）、MnO_2（软锰矿）较多的样品。它们具有一定的氧化力，能消耗掉一部分还原剂，或者将部分铅扣氧化。配料时要考虑这部分氧化力，否则铅扣变小，影响捕集贵金属的效果。

已知1克Fe_2O_3能把1.3克铅氧化，氧化力是1.3，MnO_2的氧化力是2.4。已经了解样品中存在的氧化力及其存在量，不难计算出试样中总的氧化力。如果不了解样品中的氧化力，需要预测。按下列配料方案同时做两份熔炼，获得铅扣重量（克）的差值A_2-A_1，除以样品的重量（克），即是这个样品的氧化力。

	A_1	A_2
样　品（克）	5	0
碳酸盐（克）	5	5
氧化铅（克）	60	60
玻璃粉（克）	5	5
面　粉（克）	2	2

$$\text{样品的氧化力}=\frac{A_2-A_1}{5}$$

Fe_2O_3不与二氧化硅造渣，只有还原成低价氧化物FeO后，才与SiO_2造渣。当配料中加入的还原剂量不够时，部分Fe_2O_3没有被还原，成为固体的微粒悬浮在熔融体中，玷污了铅粒的表面，使铅粒不聚集，导致熔渣中杂有铅粒，使熔渣与铅分离不好。因此，在氧化矿配料时要加入足够的还原剂。但是加入的还原剂也不能过多，没有被氧化掉的碳粒也会使铅粒表面玷污，影响铅粒的凝聚。

根据样品的颜色和比重来判断样品中含有高价氧化物的量，估计在10%以下，可按硅酸盐矿配料，见下例。

例3　有一矿样：含$Fe_2O_3$8%、$SiO_2$65%、CaO25%、FeO2%。称样30克，要求获得28克重的铅扣。

该矿样中含SiO_2很高，可按硅酸盐矿配料原则，配成1.5硅酸度的熔渣：Na_2CO_3的加入量应是样品量的1～2倍，现加入40克。并加入50克PbO，其中30克PbO还原生成28克重的铅扣，另20克造渣，降低渣的熔点。

1）样品中各种组分的重量

SiO_2　$30\times0.65=19.5$克

CaO　$30\times0.25=7.5$克

Fe_2O_3　$30\times0.08=2.4$克

FeO　$30\times0.02=0.6$克

2）配成1.5硅酸度熔渣时，需要的酸性和碱性熔剂，查表3-10。

7.5克　CaO　需要　SiO_2　$7.5\times0.8=6.0$克

2.4克　Fe_2O_3　需要　SiO_2　$2.5\times0.57=1.4$克

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

0.6克　FeO　需要　SiO_2　0.6×0.63＝0.4克

20克　PbO　需要　SiO_2　20×0.20＝4.0克

40克　Na_2CO_3　需要　SiO_2　40×0.43＝17.2克

共需$SiO_2$6.0+1.4+0.4+4.0+17.2＝29.0克。样品中含有$SiO_2$19.5克尚缺SiO_2＝29.0－19.5＝9.5克。为了降低熔点，这部分SiO_2以硼砂玻璃来代替。需要加入硼砂玻璃9.5×1.50＝14.3克。

3）面粉的加入量。已知Fe_2O_3的氧化力是1.3，样品中含2.4克Fe_2O_3，总氧化力为2.4×1.3＝3.12。

$$面粉的加入量=\frac{28+3.12}{12}=2.6克$$

活性熔剂的量为40＋20＋14.3＝74.3。恰好是样品量的2.5倍。

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	面　粉
30克	40克	14.3克	50克	2.6克

含大量高价金属氧化物的样品，在配料时要加入足够的还原剂和大量的二氧化硅。足够的还原剂保证所有的高价氧化物全部还原成低价氧化物，然后与二氧化硅造渣，同时能将加入的氧化铅全部还原成铅扣。高价氧化物还原以后，生成的低价金属氧化物是碱性物质，样品中的酸性物质又很少，所以配料中要加入大量的二氧化硅与这些碱性氧化物造渣。例如含二氧化硅的黑砂就是属于这类样品，它的主要成分是磁铁矿、铬铁矿、赤铁矿、钛铁矿、锆英石、石榴子石等重矿物，还可能含有比重大的自然金(铂)、锇铱矿等重矿物。文献[4]介绍的下列配料方案效果好，有参考价值。

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	面　粉	氟化钙	二氧化硅
30克	40克	30克	40克	5.5克	10克	30～40克

因为黑砂样品中含有大量的高价氧化物、酸性氧化物很少，所以配料中加入了很多的二氧化硅，与金属氧化物造渣。加入的40克氧化铅，在过量还原剂存在时，全部被还原，形成铅扣，参与造渣的氧化铅很少，渣中几乎没有低熔点的硅酸铅。硅酸锆的熔点很高，硅酸铁（Ⅰ）的熔点也在1000°C以上，如果不加其他熔剂，可以想象这样的硅酸盐渣是不容易熔化的。硼砂是造渣能力很强的酸性熔剂，能分解锆英石、铬铁矿。同时硼酸盐的熔点又低，因此配料中加入了大量的硼砂玻璃。硅酸铁的粘度较大，加入氟化钙可改善渣的流动性。还原40克氧化铅只需3.0～3.5克面粉，现在加了5.5克，这些余量的面粉是保证高价氧化物还原成低价氧化物，并与二氧化硅结合形成硅酸盐渣。这样的配料原则也适用于含赤铁矿、磁铁矿很高的样品。

在分析黑砂样品时，要注意样品中有没有铬铁矿。如有铬铁矿存在，那么与铬铁矿伴生的比重大的铂、铱、锇的矿物也有可能存在，对这样的黑砂样品，应该测定铂、钯和锇、钌，以免漏掉珍贵的矿产资源。

（4）焙烧矿样的配料

对含硫高的样品，如果不用硝石法配料，可将样品在高温炉（600～700°C）中焙烧，把硫化物焙烧成氧化物，同时还可以将部分的砷、锑挥发除去。焙烧后的矿样可根据高价金属氧化物的多少，按硅酸盐矿或氧化矿配料。

2．铁钉法和硝酸钠—焦炭法

铁钉法不适用于含铜、镍、砷、锑较多的硫化矿，仅能用于含中量方铅矿(PbS)、闪锌矿（ZnS)、和黄铁矿（FeS_2）的样品，其基本原理是利用金属铁（即插入的铁钉）作为脱硫剂，将试样中的硫化物分解，并与硫化物生成FeS，以FeS或Fe（Ⅱ)-Na-S的形式进入渣中，铁钉同时充当还原剂，把氧化铅还原成金属铅，将贵金属捕集。如果样品中含有还原顺序在铁前面的铜、镍、砷、锑、铋等金属（见表3-5）都要被铁还原成金属，进入铅扣，并与铅形成合金。所以这个方法不适用于这类样品。

铁钉法的配料原则是：

1）必须配成0.5硅酸度的渣。碱性熔渣有助于脱硫。硅酸度超过1.3[22]会形成冰铜。

2）碳酸钠的用量应根据样品中所含的二氧化硅和硫化物的量而定，一般应加入样品量的2～3倍。

3）氧化铅的用量一般是30～35克。有过量的金属铁存在时，加入的氧化铅在熔炼时全部被还原成金属铅，形成铅扣。氧化铅加入过多，生成的铅扣太大。有弊无利。当试样中含有铅时，根据含铅量的多少，加入的氧化铅要适当减少。

4）硼砂玻璃的用量要根据样品中含的硫化物、金属氧化物的多少而定，一般加入试样量的1/2～1/3为宜。

例4 某硫化矿样品中含有方铅矿52%，二氧化硅21%，黄铁矿15%。取30克样品，要求得到28克重的铅扣和0.5硅酸度的熔渣。应采取的配料方案，如下表所示。

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	二氧化硅	铁　钉
30克	90克	10克	15.6克	6.9克	3根

计算方法为：

1）样品中各种组分的重量

SiO_2　$30\times0.21=6.3$克

PbS　$30\times0.52=15.6$克

FeS_2　$30\times0.15=4.5$克

2）碳酸钠的加入量。加入样品量的三倍，即90克。

3）当配成0.5硅酸度的熔渣时，需要二氧化硅的量为：

90克碳酸钠需要二氧化硅　$90\times0.14=12.6$克

4.5克黄铁矿需要二氧化硅　$4.5\times0.13=0.59$克

共需$12.6+0.6=13.2$克，因样品中有$SiO_2$6.3克，则需补加SiO_2 $13.2-6.3=6.9$克。

4）硼砂玻璃的加入量。因样品中金属氧化物的量不多，加入样品量的1/3，即10克硼砂玻璃即可❶。

5）氧化铅的加入量。1.56克方铅矿可还原出金属铅$15.6\times\frac{Pb}{PbS}=15.6\times\frac{207}{239}=13.5$克。需要补加的氧化铅为$(28-13.5)\times\frac{PbO}{Pb}=14.5\times1.077=15.6$克。

6）铁钉的加入量。加4英寸铁钉3根。

铁钉法的缺点主要表现在所得到的结果要比面粉法、硝石法的结果差，因为渣中含有

❶ 硅酸度略有增高，但对熔炼无影响。

金属硫化物，这样的熔渣对贵金属有一定的溶解能力，这是结果差的一个原因。另外在铁钉拔出时，钉上挂有铅。曾将铁钉溶解在酸中，经检验，在酸中发现有微量的金和银。用钉的放射性同位素检查，发现铁钉上有大量的钉[33]。同样，铁钉也能带走许多锇[34]，比米什（Beamish）认为铁钉法不能用于铂族金属的测定[35]。

硝酸钠—焦炭法(1)与铁钉法有相似的地方，但是在本质上有区别，它要比铁钉法优越。上述方法是利用硝酸钠在低温时起氧化作用，将样品中的硫化物全部氧化成硫酸盐。同时硝酸钠自身分解。当温度升高，焦炭开始发生还原反应。把加入的铅的化合物还原成金属铅，来捕集贵金属。硝酸钠在坩埚试金法熔炼中，550°C可分解95%左右，700°C时已接近分解完全。而焦炭在700°C基本上没有发生反应，此时只有13%被氧化，700°C以上焦炭的还原作用才明显。利用低温时氧化、高温时还原的方法，可将样品中的硫化物全部氧化成硫酸钠，熔渣中不含硫化物，这是与铁钉法本质上的区别。为了增加熔渣的流动性及使硫化物中硫成为硫酸钠，配料时需要相当量的碳酸钠；此法和铁钉法一样，也是加入固定量的氧化铅，用过剩的还原剂把它全部还原成金属，形成铅扣。这些都是和铁钉法相似的地方，适应的矿种也与铁钉法同。

硝酸钠—焦炭法的配料。氧化铅、碳酸钠、硼砂的加入量和熔渣的硅酸度与铁钉法相似。也是加入定量的氧化铅和大量的碳酸钠，硼砂的加入量是样品重量的1/2～1/3。硝酸钠的加入量是：含黄铁矿在20%以下，加25克；在20%以上，加50克。焦炭加2克。要求熔炼时在低温（600°C左右）下保持30～40分钟，使硝酸钠与黄铁矿缓慢作用。如温度太高，反应剧烈，熔融体会外溢。下列方案（见下表）可供参考(2)：

样品	氧化铅	碳酸钠	硼砂	硝酸钠	焦炭	备注
40克	40克	100克	20克	25克	2克	适用于黄铁矿含量在20%以下的样品
40克	40克	100克	20克	50克	2克	适用于黄铁矿含量在20%以上的样品

硝酸钠—焦炭法的熔渣呈黑色玻璃质，易与铅扣分离，铅扣柔软发亮。此法保留了铁钉法的优点，即配料简单，铅扣大小一致。克服了铁钉法的缺点，即渣中不含有硫化物。因而硝酸钠—焦炭法的效果一般比铁钉法好（银高2～5%，金高1～3.5%）。

3．硝石法

硝石法经常是处理还原力强的试样的一种配料方法。利用硝酸钾的氧化作用来减弱试样中的还原力，以获得重量适当的铅扣，使捕集贵金属的效果良好。

硝石法的优点是：

1）能熔炼铁钉法所不能熔炼的样品，即含有多量铜、砷、铋、钴、镍、硒、碲的样品。硝石法能将这些杂质排入渣中，但是氧化铅排除杂质的能力是有一定限度的，因此试样中的铜不要超过7.5克，镍4.0克，硒0.5克，碲0.2克，铋0.2克。

2）对含硫较高的样品，比焙烧后用面粉法配料省事，快速。

3）具有焙烧法所不及的优点。焙烧法在焙烧时样品中的锇常常会损失，用硝石法熔炼，不会造成锇的损失。但是，用硝石法配料，不容易控制铅扣的大小，这是硝石法的缺点。

（1）傅育勋、赵容端、勾瑞祥，火试金配料试验——硝酸钠、焦碳法对黄铁矿配料的提出，1965。

（2）张家口中心实验室编，《矿物原料分析方法》，1969。

硝石法的配料原则是：

1）在配料前必须测定样品的还原力或测定试样中硫的含量，然后确定加入硝石的量，硝石最好不超过25克[4]。

2）试剂及样品的量只能占坩埚容积的2/3以内，装得过满，熔炼时容易溢出。

3）熔渣的硅酸度一般应在1.0以下，如熔渣太酸，易生成冰铜（锍），造成贵金属的损失。

4）氧化铅的加入量是试样中总还原力的1.2到1.4倍。还原力在3.0以下是1.4倍，3.0以上的是1.2倍。例如某一硫化矿的还原力是2.5，称40克样品，试样中的总还原力是$40\times2.5=100$，因为这个样品的还原力小于3.0，加入的氧化铅应是样品的1.4倍，即$100\times1.4=140$克。

含有铜、镍的试样，不能按照还原力来计算。要根据存在的铜、镍来计算氧化铅的加入量。氧化铅的加入量应是铜量的40～50倍，镍量的60～100倍。外加制成铅扣所需要的氧化铅量。

5）硼砂的加入量不少于5克。

6）为使试样中的硫分解完全，碳酸钠最少加入量应与试样量相同。另外加入1/4硝石量的碳酸钠。

（1）一般硫化矿的配料（举例说明）

例5 某一硫化矿样品的组成，含有黄铁矿（FeS_2）40%，闪锌矿（ZnS）40%，二氧化硅20%。称取15克试样，欲得28克铅扣，1硅酸度的熔渣，配料方案见下表：

计算方法为：

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	硝　石	二氧化硅
15克	24克	7.2克	108克	15.4克	10.7克

1）样品中各种组分的重量

SiO_2　$15\times0.20=3.0$克

FeS_2　$15\times0.40=6.0$克

ZnS　$15\times0.40=6.0$克

2）碳酸钠的用量。这个样品中含有较多的硫化物，还原力较强，加入的碳酸钠应多于样品的重量，故加入了20克。

3）氧化铅的用量。根据硝石法的配料原则，氧化铅的加入量应是总还原力1.2倍或1.4倍。查表3-6，黄铁矿的还原力是8.6，闪锌矿是6.37，这个试样的还原力是$(6.0\times8.6+6.0\times6.37)\div15=6.0$，大于3.0，应取1.2倍，即要加入的氧化铅量为$(6.0\times8.6+6.0\times6.37)\times1.2=108$克，其中30克成扣，78克造渣。

4）配成1硅酸度熔渣需要的酸性溶剂

20克Na_2CO_3需要SiO_2　$20\times0.28=5.6$克

78克PbO　需要SiO_2　$78\times0.13=10.1$克

6克FeS_2　需要SiO_2　$6\times0.25=1.5$克

6克ZnS　需要SiO_2　$6\times0.31=1.9$克

共需SiO_2　$(5.6+10.1+1.5+1.9)=19.1$克。因试样中含有$SiO_2$3.0克，则还需要补加$19.1-3=16.1$克。其中加入量的2/3为二氧化硅，1/3为硼砂玻璃。

SiO_2的加入量为16.1×2/3=10.7克

硼砂玻璃的加入量为$16.1\times\frac{1}{3}\div0.74=7.25$克

5）硝酸钾的用量。硝酸钾的氧化力按4.0计算，它应加入（6.0×8.6+6.0×6.37−28)÷4=15.4克。

为了使硝酸钾分解完全，再加入1/4硝酸钾量的碳酸钠，即4克。加上前面加的20克，共加碳酸钠24克。

（2）铜精矿的配料（举例说明）

例6 一铜精矿含有Cu18%，$SiO_2$10%，Fe17%，S25.5%。取15克样品，生成28克铅扣，已知这个样品的还原力是5.1，硝石的氧化力为4.0，按0.5硅酸度配料。计算出应加的试剂列于表中。

样　品	碳酸钠	硼砂玻璃	氧化铅	二氧化硅	硝　石
15克	23克	4.8克	165克	7.9克	12克

计算方法为：

1）样品中各种组分的重量

SiO_2 $15\times0.1=1.5$克

Cu_2O $15\times0.18\times\frac{Cu_2O}{2Cu}=3.04$克

FeO $15\times0.17\times\frac{FeO}{Fe}=3.28$克

2）碳酸钠的用量。此样品的还原力较强，碳酸钠的加入量要比试样量多些，故加入20克（当硝石氧化时还需要碳酸钠3克，共23克)。

3）氧化铅的用量。试样中含铜15×0.18=2.7克。加入的氧化铅应是铜量的50倍，2.7×50=135克。另外生成铅扣需要氧化铅30克。共需165克。

4）按0.5硅酸度配料，硼砂和二氧化硅的用量

20克Na_2CO_3需要SiO_2　$20\times0.14=2.8$克

3.04克Cu_2O需要SiO_2　$3.04\times0.11=0.33$克

3.28克FeO　需要SiO_2　$3.28\times0.21=0.69$克

135克PbO　需要SiO_2　$135\times0.07=9.45$克

共需SiO_2为2.8+0.33+0.69+9.45=13.27克。因试样中含有$SiO_2$1.5克，则还需要补加11.75克。其中加入量的2/3为SiO_2，1/3为硼砂玻璃。

加入的$SiO_2$11.75×2/3=7.83克

加入的$Na_2B_4O_7$11.75×1/3×1.22=4.5克

5）硝石的用量。硝石用量为（15×5.1−28)÷4=12克。要使12克硝石反应完全，还需加入碳酸钠12×1/4=3克。

（3）硫化铜镍矿的配料

硫化铜镍矿中常含有铂族金属和少量的金、银。这些贵金属可以在铜、镍的冶金生产过程中作为副产品来回收。在这种矿床中提取铂族金属，成本低廉，是铂族金属主要来源的矿床之一。当应用硝石法来熔炼硫化铜镍矿时，常常遇到的困难是铅粒不聚集，有一部

分铅粒夹杂在熔渣中，同时镍容易进入铅扣中，灰吹时氧化镍浮在融铅上面，盖住铅的表面，使灰吹不能进行。这些困难都是由于这种矿种中的成分所引起的。硫化铜镍矿中含有高量的氧化镁，又含有铁、铜、镍和硫。当用硝石法时，为了避免生成锍（冰铜），熔渣的硅酸度不能太大，也就是说在熔融体中二氧化硅的量是不能多的。根据硅酸盐的标准形成自由能[23]，SiO_2 优先与 MgO 生成 Mg_2SiO_4，其次是 $MgSiO_3$，然后才与 FeO化合生成 $FeSiO_3$。在这种情况下，由于生成了 2 硅酸度的偏硅酸镁$MgO\cdot SiO_2$，熔体中与FeO而形成硅酸铁所需的SiO_2显得不足了。事实上，在化学反应中，当有过量碱金属碳酸盐及氧化铅存在时，二氧化硅很少或没有，铁和硫都被氧化到高价状态。当铁、铜、镍的硫化物矿物同时存在时，因铁与氧的亲和力较镍、铜强，所以在硝石氧化硫化物时，优先氧化含铁的硫化矿物生成氧化铁，其次氧化镍，最后氧化铜。根据表3-5，Fe_2O_3的形成热和自由热与FeO很接近，因此在氧化过程中很有可能生成一部分铁的高价氧化物。由于以上几个原因，熔融体中混有一部分不能生成硅酸盐的高价铁的氧化物，它们玷污了铅粒的表面，使铅粒不易凝聚在一起。

氧化镍在氧化铅中的溶解度很小，也难以和二氧化硅生成镍的硅酸盐，因此不容易将氧化镍排除在渣中。从表 3-5 中各种氧化物的热力学常数来看，虽然氧化镍的还原顺序在氧化铅之后，但两者很接近。在还原氧化铅的同时，有一部分氧化镍有可能被还原成金属镍。因此在铜镍矿熔炼过程中，镍比较容易进入铅扣中。

要解决铅粒不凝聚和镍进入铅扣中的两个问题，可供采用的办法有：1）将硫化矿焙烧成氧化矿，配成酸性渣用面粉去熔炼。在二氧化硅充足的情况下，样品中铁的氧化物生成硅酸亚铁而进入渣中，可避免铅粒不聚集。所得的铅扣用析取皿法熔炼除镍，或者与硼砂、硝石在一起，于坩埚中再熔炼来提纯铅扣。2）加大氧化铅的用量。氧化铅除了有溶解氧化亚铜的作用外，还有溶解NiO的能力，可使NiO 排除入渣中。3）加入较多的硼砂来代替一部分二氧化硅。B_2O_3的酸性较SiO_2强，本来难以和SiO_2化合生成硅酸盐的NiO、Fe_2O_3，可以被B_2O_3溶解，生成相应的硼酸盐。

例 7　低品位硫化铜镍矿的配料。 有一硫化铜镍矿，主要成分是 Cu 1.34%、Ni 1.62%、MgO23.2%、Fe16.7%$SiO_2$29%、CaO4.20%、S7.5%。称取 30克样品，希望得到35克重的铅扣。

对硫、铜、镍较低的样品，硅酸度可以提高到比1.0略高一些。文献[22]记载硅酸度到1.3还不会产生冰铜。当熔渣呈弱酸性时，铂族金属的回收率较高。适当的提高熔渣的硅酸度，可以相应增加SiO_2的加入量，有利于氧化铁造渣。下面按1.25硅酸度进行配料（见下表）计算。

样　品	碳酸钠	氧化铅	硼砂玻璃	二氧化硅	硝　石
30克	60克	127克	18.3克	25.6克	2.5克

计算方法为：

1）样品中各种组分的重量：

$$SiO_2 \quad 30\times 0.29=8.7\text{克}$$

$$Cu_2S \quad 30\times 0.0134\times\frac{Cu_2S}{2Cu}=0.50\text{克}$$

$$NiS \quad 30\times 0.0162\times\frac{NiS}{Ni}=0.75\text{克}$$

$$MgO \quad 30\times0.23=6.9克$$

$$FeO \quad 30\times0.167\times\frac{FeO}{Fe}=6.5克$$

$$CaO \quad 30\times0.04=1.2克$$

2）碳酸钠的用量。增加配料中的二氧化硅量有利于样品中的铁形成硅酸亚铁。当二氧化硅的加入量增加后，要相应提高碳酸钠的用量。故此，加入60克碳酸钠。

3）氧化铅的用量。其用量按铜、镍合量的100倍计算。样品中含有铜$30\times0.134=0.4$克，镍$30\times0.162=0.49$克，$Cu+Ni=0.40+0.49=0.89$克。应加入氧化铅89克来排除铜、镍。另外加入成为铅扣用的氧化铅$35\times1.077=38$克，共需氧化铅$89+38=127$克。

4）配成1.25硅酸度时需要的二氧化硅和硼砂

6.9克MgO	需要SiO_2	$6.9\times0.94=6.5$克
1.2克CaO	需要SiO_2	$1.2\times0.67=0.8$克
0.75克NiS	需要SiO_2	$0.75\times0.41=0.31$克
60克Na_2CO_3	需要SiO_2	$60\times0.35=21$克
6.5克FeO	需要SiO_2	$6.5\times0.52=3.4$克
0.5克Cu_2S	需要SiO_2	$0.50\times0.24=0.12$克
89克PbO	需要SiO_2	$89\times0.17=15.1$克

共需SiO_2：$6.5+0.8+0.31+21+3.4+0.12+15.1=47.2$克

因试样中含有8.7克SiO_2，则还要补加$47.2-8.7=38.5$克，其中补加量的2/3为SiO_2，即$38.5\times\frac{2}{3}=25.6$克，其余的1/3为硼砂玻璃，即$38.5\times1/3\div0.70=18.3$克。

5）硝石的用量。试样中的硫是$30\times0.075=2.25$克，1克硫的还原力以20克铅计算，30克试样中的硫能还原出$2.25\times20=45$克铅。应加入的硝石为$(45-35)\div4=2.5$克。

由于硝石的用量很少，它反应时所需的碳酸钠可忽略不计。

例8　硫化铜镍矿精矿的配料[35]

有一个含铂族金属的硫化铜镍矿精矿，其成分如下：

Fe	40.7%	SiO_2	5.10%
Cu	5.2%	CaO	2.00%
Ni	6.14%	Al_2O_3	4.50%
S	34.00%	MgO	2.00%

对于硫化铜镍矿应选择1硅酸度的熔渣，这样铂族金属的回收率高[35]。活性熔剂与样品的重量比应是11：1，这有助于使大量的贱金属进入渣中，获得比较纯净的铅扣。碳酸钠的加入量与样品重量相同，另外再加入硝石氧化过程和氧化铅被还原过程所需要的碳酸钠的重量。要求获得25克重的铅扣。根据试样的还原力，需要52克硝石。详细的配料计算参阅文献[35]。最后得到下列配料方案（见下表）。

精　矿	二氧化硅	碳酸钠	氧化铅	硝酸钾
30克	58.52克	44.58克	266.5克	50.2克

（4）辉锑矿的配料

硝石法是含辉锑矿（Sb_2S_3）样品的最好的试金方法。含高硫高锑的样品不宜焙烧除

硫，因焙烧时易烧结成块，往往会使结果偏低。

以往的资料里，在试金分析中把硫化锑或氧化锑看作碱性物质[31]。其实锑在硝石法试金熔炼过程中的行为，并不倾向为碱性，而是趋向于酸性。硫化锑被硝石及氧化铅氧化而生成三氧化二锑，其一部分挥发而进入空气中；一部分进一步氧化成五氧化二锑，与过量的碳酸钠生成锑酸钠，还有一部分溶解在氧化铅中，与氧化铅一起进入渣中。锑的化合物比较容易还原成金属，金属锑又容易溶解在铅中，因此一部分锑会进入铅扣中，这是不希望的反应。锑进入铅中的量与配料的成分有关。

配料中需要加入大量的碳酸钠，熔渣的硅酸度在0.5～1.0，促使锑生成锑酸钠进入渣中，同时避免生成锑冰铜。另外需要有过量的氧化铅存在，促使三氧化二锑排入渣中。加入的氧化铅量约为样品中锑量的15倍（生成铅扣需要的氧化铅不包括在内）。

锑 精 矿	含锑>15%	含锑<15%
样品重	10～15克	10～15克	20～30克
氧化铅	120～150克	90～120	90～120克
玻璃粉	15克	20克	20克
硼 砂	10克	10克	10克
硝 石●	适量	适量	适量
碳酸钠	50克	50克	50克

三、铅试金对贵金属的富集效果

铅试金法捕集贵金属前人已做了大量工作。近一二十年来，使用贵金属的放射性同位素检测熔炼过程中贵金属的分布，可以直观的了解贵金属在熔渣中、坩埚壁上和其它方面的损失，使用了示踪技术，测量的精确度有所提高，数据更加可靠，因而对某些贵金属的富集效果有了新的认识。

1．金

在以往的著作中谈到了铅扣的重量和金、银的捕集效果有关。都强调铅扣的重量取决于称量的重量（或配料的量）和试样中的贵金属量。同时指出，在绝大部分的配料中，28克铅扣能将一般试样重量中的金、银捕集完全。但是不可能每个样品都得到重量恰恰为28克的铅扣，因而一般试金者认为铅扣重量可在20～25克之间。

文献[41]中报导了铅扣重量的试验。铅扣在一定重量范围内对金的损失没有明显的影响。取15克SiO_2，85克PbO，21.1克Na_2CO_3，4.5克 CaO，不同重量的面粉，再加入已知重量的金、银、于1克重的聚乙烯薄膜袋中混匀，装入1066°C试金炉，尽快的升温到1160°C，保温 1 小时，出炉。铅扣灰吹，合粒分金后，称重，求得金的损失。铅扣重量在7.3～33.9克之间，对金的损失没有明显的差别，在此范围内平均金的损失是 0.73%（标准偏差 S＝0.14）。这说明了铅扣重量小于20克，也能将金捕集完全。

另一文献[42]作了类似报导："对物质组成简单的低硫矿样和氧化性石英矿（称样25～50克），0.29～53毫克的金完全富集在以不少于15～20克氧化铅所得的铅扣中。"

这两项试验工作，都提出了在铅扣重量少于20克时，也能将样品中的金捕集完全。所以在成分简单的样品例行分析时，遇到重量略低于20克的铅扣，不要轻易弃去，经过具体

● 硝石量要根据样品中硫的含量而定，一般 1 克硫相当于20克铅扣。

贵州地质论坛：http://bbs.gs01.com/

分析后再行处理。不过从稳妥可靠的方面考虑，不提倡小于20克的铅扣。当计算配料方案时，铅扣的重量还是以28～30克为依据。

有关熔炼过程中金在熔渣中的损失试验已有报导[1][7]。称取一定量金、银，与25克玻璃粉，100克碳酸钠，35克氧化铅，30克硼砂，3～5克面粉混匀，覆盖氯化钠，加三支铁钉，熔炼得到的铅扣，经灰吹后，测定合粒中的金。1.982～43.990毫克金的平均损失是0.3%。

另一试验[7]取三个含金为93.3、13.2、13.2克/吨的样品，加入Au^{198}的胶体悬浮液。分两炉熔融。第一炉的两个熔融温度是940°C和1000～1060°C；第二炉的温度在1200°C和1300°C之间。熔炼后，分别测定熔渣中和坩埚壁上的金。在940°C、1000～1060°C及1200～1300°C熔炼时，在坩埚上和熔渣中金的平均损失(各24个样品)分别是0.444%和0.390%；0.088%和0.195%以及0.180%和0.146%。数据表明熔炼时提高温度，可使金的损失减小。作者根据大量的实验数据，建议金在坩埚壁上和熔渣中的损失的校正值都是用0.2%来计算。

文献[7]中还报导在修整铅扣时金也有微小的损失。在灰吹之前，要把铅扣的形状修整，锤成立方体，将粘附在扣上的熔渣敲掉。他们把72个铅扣锤打下来的粉末收集起来，总重量是35克，通过测量其放射性，计算出每个铅扣在修整中平均损失了0.094%的金。

这些资料说明了金在熔炼过程中的损失是很小的，各项损失的总和小于1%，也就是说铅试金对金的捕集率在99%以上。

即使是微克量的金，用铅试金捕集，也可以得到很高的回收率。根据文献报导[41]，取含24微克金的溶液，加到纯熔剂中，作捕集微量金的试验，11次试验的平均回收率是101%(S=1.8)。文献[45]中详细地记载了试验低品位样品（含金0.2～0.3克/吨）在试金过程中金的损失情况，即在熔渣中损失1.53%，灰皿中损失1.65%，分金后，合粒中留有银1.91%，金的净损失是1.27%。

2．银

应用放射性同位素作示踪试验，进一步证实了铅试金法对银的效果很好。

文献[6]介绍以Ag^{110}作示踪，试验铅扣重量对捕集银的影响。铅扣重量在26克以上，银在熔渣中的损失为0.2%，铅扣重量为19克时，银在渣中的损失为0.4%；银在坩埚壁上的吸附是0.5%。文献[1]介绍了类似的试验。取含银60克/吨的矿样作试验，加入Ag^{110}，经试金熔炼后，在坩埚上和熔渣中均未发现有放射性。两个试验先后得到同样的结果。说明银在熔炼过程中的损失是很小的，这就证实了前人认为20～25克铅扣可将银捕集完全的结论是可信的。

当某些贱金属存在时，使银在熔炼过程中的损失增大。用含铜、镍的试样作试验，发现银在熔渣中的损失达2.0%左右，在熔渣中和坩埚壁上的损失大约是2～3%[6]。

锌的大量存在，也会使银在渣中的损失增大[40]。取一个焙烧的锌精矿样品，其中含锌量约为10克，按标准坩埚法（即加入定量氧化铅的面粉法）配料，熔炼后，测定银在熔渣中的损失，大约是3.0%。另一个样品是硫化锌精矿，样品中含锌10克，用铁钉法配料，银在渣中损失也是3.0%左右，当所取的锌精矿样品含锌量为20克时，银的损失高达7.3%。

(1) 杨永澜、史超、张培钧，金的火法试金流程检查试验，1965。

通过试验发现银的损失量与选择的配料方案有关，当这两个含锌样品分别用过量氧化铅的面粉法和硝石法配料时，银在渣中的损失只有0.4%，和用纯熔剂作试验时的损失量相接近。

3．铂

用铅捕集铂可得到满意的结果，用纯熔剂作试验时，各种类型的熔剂均可获得很高的回收率。

据文献[47]报导，组合了各种酸性、中性和碱性熔剂（见表3-12），加上产生25克铅扣

表 3-12　用于富集铂的各类熔剂的组成

熔剂号	熔剂类型	二氧化硅（%）	无水硼砂（%）	氧化钙（%）	碳酸钙（%）	氧化铅（%）	硝酸钾（%）	每次试金使用量（克）
2	很酸（中等粘度）	25.7	5.4	6.7	—	62.6	—	80
3	很酸（低粘度）	14.3	30.0	—	27.2	28.5	—	70
4	碱　性	11.5	1.8	2.7	20.3	63.7	—	100
5	中　性	—	26.8	6.1	42.7	24.4	—	80
6	中　性	15.4	7.7	6.4	44.9	25.6	—	78
7	氧化性（硝石法）	4.0	2.6	—	16.9	58.8	17.7	133①
8	碱性（过量氧化铅）	14.9	—	—	7.5	77.6		200

① 事先混入0.5试金吨黄铁矿（还原力＝6.9）和28克氧化铅。

所需要的氧化铅、面粉和已知量的铂的标准溶液。将其烘干、放进975°C炉中熔融，以尽快的升温速度使炉温达到1150～1200°C，这时取出坩埚，将熔体倒入模中。冷却后将溶渣与铅扣分离。熔渣磨细，加入氧化铅和面粉，在原坩埚中再试金，获得第二个铅扣，然后测定各次铅扣中的铂，所得的结果见表3-13。

表 3-13　铂在铅扣和熔渣中的分布（各加入铂4.99毫克）

熔剂号	硅酸度	回收铂（毫克）				总回收（毫克）	偏差（毫克）
		第一次铅扣	第二次铅扣	第三次铅扣	第四次铅扣		
2	2.4	4.546	0.126	0.028	0.005	4.71	−0.28
		4.628	0.102	0.017	0.005	4.75	−0.24
		4.723	0.030	0.012	0.002	4.77	−0.22
3	2.5	4.684	0.007	0		4.89	−0.10
		4.872	0.010	0.003		4.89	−0.10
		4.898	0.005	0		4.90	−0.09
4	0.8	4.974	0.048	0.007		5.03	+0.04
		4.915	0.040	0.007		4.96	−0.03
		4.902	0.042	0.008		4.95	−0.04
5	1.0	4.893	0.083	0.008		4.98	−0.01
		5.248	0.050	0.008		5.31	+0.32
		4.897	0.045	0.008		4.95	−0.04
6	1.0	4.846	0.132	0.002		4.98	−0.01
		4.761	0.201	0.001		4.96	−0.03
		4.765	0.161	0.001		4.93	−0.06
7	—	4.858	0.054	0.003		4.92	−0.07
		4.951	0.035	0.003		4.99	0
		5.010	0.053	0.004		5.07	+0.08

顶级地质论坛 http://bbs.3501.com/

表3-13所列的结果表明，粘度大的酸性熔剂（2号）回收率较低，熔渣三次再试金，回收率也只有95%左右。4号熔剂最好，一次试金即可回收98%以上的铂，其余的熔剂经过熔渣一次再试金，可得到满意的结果。

有人用有可靠结果的样品做了铅试金对铂的捕集效果的试验。称含量为958ppm的镍冰铜试样5克，铅试金熔炼，铅扣用湿（化学）法分离，然后用原子吸收分光光度法测定，十次测定的平均回收率是99.87%[26]。上述结果再次证明了铅试金捕集铂的效果是良好的。

4．钯

钯能与铅形成合金，是容易被铅捕集的一个铂族金属。一次试金可将绝大部分的钯捕集在铅扣中，在渣中的损失很小。

另有人配制了与表3-12中相同的组合试剂[46]，试验了使用各种熔剂时钯在铅扣和熔渣中的分布。

取上述熔剂，外加产生25克铅扣所需要的氧化铅和面粉。加入已知量的钯标准溶液，烘干，试金熔炼，然后测量钯在铅扣和熔渣中的分布。结果见表3-14。

表 3-14　钯在铅扣中和熔渣中的分布

熔剂号	熔剂类型	硅酸度	回收钯（微克）				加入钯（微克）	偏差（微克）
			第一次铅扣	第二次铅扣	第三次铅扣	总回收（微克）		
2	酸性（中等粘度）	2.4	65	21	13	99	100	−1
		2.4	151	34	17	202	250	−48
		2.4	439	31	17	487	500	−13
		2.4	953	19	21	993	100	−7
3	酸性（低粘度）	2.5	90	2	—	92	100	−8
		2.5	240	1	—	241	250	−9
		2.5	500	2	—	502	500	+2
4	碱性	0.8	100	5	—	105	100	+5
		0.8	247	3	—	250	250	0
		0.8	505	13	—	518	500	+18
5	中性（不含硅）	1.0	103	2	—	105	100	+5
		1.0	230	2	—	232	250	−18
		1.0	497	8	—	505	500	+5
6	中性（含硅多）	1.0	100	3	—	103	100	+3
		1.0	242	2	—	244	250	−6
		1.0	477	12	—	489	500	−11
7	氧化性	—	96	2	—	98	100	−2
		—	238	7	—	245	250	−5
		—	511	3	—	514	500	+14
		—	1012	2	—	1014	1000	+14

表中的结果说明3号酸性熔剂要比2号酸性熔剂优越，这与熔渣的粘度有关。粘度太大，不利于铅粒沉降，有一部分的铅粒停留在熔渣中，以致钯的回收偏低。除了用2号酸性熔剂外，用其它的熔剂富集钯，只需要一次试金就可以获得满意的回收率。

铅试金捕集钯的良好效果，近年来再次被证实[26,71]。样品用铅试金熔炼后，得到的铅扣用高氯酸在160～180°C时溶解，铅扣中的钯（以及铂、铑、金）和铅被酸溶解，然后

用2-巯基苯并噻唑（或丙二酰硫脲）沉淀溶液中的钯，使其与大量铅分离。钯的2-巯基苯并噻唑的沉淀被破坏并制成溶液后，用原子吸收分光光度法测定钯。含钯2.680毫克的镍冰铜试样，测定十次，钯的平均回收率达99.63%[26]。

5．铱

人们对用铅试金法捕集铱的认识有一段曲折的过程。早期文献[49]表明，在铅试金过程中铱不与铅形成合金，而是作为一种悬浮体分布在融铅中。在文献中记载试验不同硅酸度的熔剂对铱捕集的影响，所得的结果表明，一次铅试金捕集5毫克的铱是不完全的，中性或酸性熔渣要经过二次再试金，才能捕集绝大部分的铱。但是当用碱性熔剂时，即使熔渣二次再试金，仍有较大的损失。作者试验了在黄铜矿、镍矿和铁矿中捕集铱。除了铁矿用二硅酸度熔剂一次试金能将铱捕集完全外，对于铜矿和镍矿，不论用硝石法还是焙烧后用面粉法配料，只能回收一部分的铱。铜矿中加入5.04毫克铱，只回收了1.849～3.636毫克的铱，对于镍矿，回收率更低，只回收了1.508～2.130毫克铱。即使熔渣二次再试金也无济于事。

文献[50]报导了类似的试验，但铱的回收率明显的提高。用含有过量氧化铅的1硅酸度的熔剂，加入铱的标准溶液（含铱5.21毫克），一次试金，可以定量地捕集铱，平均回收率达95.5%。但是在同样的熔剂中，分别加入1.5克和3.0克氧化铜，用这两种熔剂作试验，发现随着熔剂中氧化铜量的增加，平均回收率分别下降到86.3%和74.9%。又取这两种熔剂熔炼过的坩埚和所得的熔渣再试金，检查其中的铱。将坩埚粉碎磨细到45目，用碱性熔剂配料，熔炼、灰吹，所得的银合粒经分解后，用溴化亚锡法比色测定铱，结果在坩埚壁上没有发现铱。熔渣中用中子活化法测定，也没有发现熔渣中有铱存在。为了追查铱损失的去向，作者[50]取了含1.04毫克铱的标准溶液，加到新坩埚的内壁上，干燥后，进行同样的试金熔炼，但是只回收了0.177毫克的铱。关于铱损失的去向，作者推测在熔炼过程中有一部分铱与坩埚壁相结合了，这部分铱不容易被碱性熔剂捕集。

曾用了Ir^{192}检查铅试金富集铱的效果(1)。取铜镍氧化矿、铜镍硫化矿和铬铁矿各20

表 3-15　铅试金法对铱的捕集试验

矿样名称	加入非放射性铱（微克）	测得 Ir^{192}（脉冲/分）	Ir^{192} 的回收率（%）
铜镍氧化矿	1.5	799	99.8
	3.0	781	97.6
	5.0	753	94.1
	10.0	736	92.0
	30.0	767	95.9
铜镍硫化矿	1.5	774	96.8
	3.0	734	91.6
	5.0	799	99.8
	10.0	731	91.4
	30.0	753	93.0
铬铁矿	1.5	770	96.2
	40.0	817	102.1

(1) 蔡树型、赵铁荣、舒伯崇，矿石中微量铑和铱的富集和测定，1968。

克，分别地加入不同量的非放射铱和相同量的Ir^{192}溶液（800脉冲/分），以及加入5毫克钍，作为铱的灰吹保护剂。用铅试金法熔炼，所得的铅扣进行灰吹。将灰皿上的铂合粒装入石墨棒中，用氧—乙炔焰强烈灼烧，使铱与铂形成合金。灼烧后的铂合粒用王水溶解，这时合粒中的铱也随铂一起进入溶液中。又经磷酸三丁酯萃取，将铂分离后，用计数管量溶液中Ir^{192}的强度，所得结果见表3-15。

示踪试验的结果表明，铅试金对铱的捕集效果较好，平均回收率在95%以上。

又用铱的催化比色法测定铱在熔渣中的损失，在纯熔剂中加入铱的标准溶液然后进行铅试金熔炼，将熔渣磨细，如前述的那样再试金、灰吹以及其它的处理。分离铂后的溶液用催化比色法[57]测定其中的铱。加入10、20、30、40微克铱，测得铱在熔渣中的损失只占加入量的0、0.48、0.50、0.50%。

用同样方法检查铜镍矿试金后熔渣中的铱，大约有3.0%的铱损失在熔渣中[52]。铱在铜镍矿的熔渣中损失增大的原因，与硫化铜镍矿的试金行为有关。铜镍矿铅试金时常常遇到铅粒不易聚集，熔渣中杂有小铅粒，这是致使铱在熔渣中损失增大的原因。

以上试验说明了铅试金捕集铱的效果较好，在熔渣中的损失也不大。这个结论以后被不少人所证实。

据文献[68]报导，用Ir^{192}放射性同位素及20微克非放射性铱加入到试金熔剂中，试验铅对铱的捕集性能。铱的回收率是99.6%，测定的精密度也很好，标准偏差系数是0.6%。

用中子活化法研究了铅试金对铱的富集[54]。含0.5克样品的石英管经照射后，小心破碎，与8克碳酸钠、4克硼砂、3克二氧化硅、20克氧化铅和1克玉米粉混匀，放入粘土坩埚中，于1240°C下熔融1小时。熔融物倒入铁模中，冷却后，熔渣与铅扣分离，分别测定熔渣和铅扣中的放射性铱。将第一次的熔渣破碎后再试金，又测定第二次熔渣和第二次铅扣中的铱。

表 3-16　铱在各次熔渣和铅扣中的分布

样　品	矿样中的铱在渣和扣中的分布（%）		样　品	矿样中的铱在渣和扣中的分布（%）	
	试 验 1	试 验 2		试 验 1	试 验 2
第一次铅扣	101.3±2.1	99.8±1.2	第二次铅扣	0.8±0.03	未 测 定
第一次熔渣	0.9±0.2	0.5±0.1	第二次熔渣	未 检 出	未 测 定

试验表明，用铅试金富集矿样中的铱，一次可达99%以上。另外残留在渣中的铱也可以通过渣的再试金而得到回收。

文献[24]中介绍的用湿法处理铅扣，证实了铅试金捕集铱的效果，一次试金能将铱定量回收。其过程：将试金后的铅扣再湿法处理，铅扣溶解在160～180°C的高氯酸中，Au、Pt、Pd、Rh随铅进到溶液中，铱不被溶解，呈黑色残渣留在溶液中，经过滤，把黑色残渣与过氧化钠放在锆坩埚中熔融，熔融物冷却后用水浸取，并用2-巯基苯并噻唑萃取溶液中的铱，使铱与杂质元素进一步分离，然后用比色法或原子吸收分光光度法测定铱。含有0.0503、0.1006、0.1509、0.2012、0.5030毫克铱的合成样品，与0.5毫克的铂、钯、铑、锇、钌、金和0.5克铜、镍相混合，用铅试金富集，按上述的操作手续分离和测定，最后获得

铱的回收率为97.3～100%。

文献[27]中比较了铅试金（湿法分离法）、锡试金法和镍锍试金法富集铱的效果，用这三种试金方法捕集镍冰铜（已知含铱23.9克/吨）中的铱，三个方法测得的结果分别为23.7、21.6、22.7克/吨。铅试金法的效果最好。

综上所述，通过各种试验多方面的证明铅试金对铱的捕集是很有效的，在熔炼过程中铱的损失很小，至少可以和锡试金法、镍锍试金法相媲美。

6．铑

铑是容易被铅捕集的铂族金属之一。文献[48]报导，在熔炼过程中发现铑在熔渣中的损失很小，一次试金可捕集试样中95%以上的铑，对硫化铜镍矿来说，当熔剂中有2.5克NiO存在时，也能得到满意的回收率。

表 3-17　铑在铅扣和熔渣中的分布

矿　种	硅　酸　度	加入铑（毫克）	回收铑（毫克）			偏　差（毫克）
			第一次铅扣	第二次铅扣	合　计	
硅酸盐	倍半硅酸度	12.64	12.18	0.15	12.33	−0.31
硅酸盐	倍半硅酸度	16.26	16.31	0.08	16.39	+0.13
硅酸盐	倍半硅酸度	17.69	17.29	0.32	17.61	−0.08
硅酸盐	倍半硅酸度	11.17	10.52	0.22	10.74	−0.43
硅酸盐	倍半硅酸度	11.21	10.62	0.35	10.95	−0.26
硅酸盐	倍半硅酸度	10.71	10.35	0.17	10.52	−0.19
硅酸盐	倍半硅酸度	10.68	7.54①	2.15	9.69	−0.99
硫化矿②	半硅酸度	10.69	10.06	0.44	10.50	−0.19
硫化矿③	半硅酸度	10.69	9.51	0.54	10.05	−0.64
硫化矿③	半硅酸度	10.69	10.84	0.20	11.04	+0.35
硫化矿③	半硅酸度	10.69	10.45	0.15	10.60	−0.09
氧化镍	半硅酸度	10.69	9.96	0.78	10.74	+0.05
氧化镍	半硅酸度	10.69	10.21	0.41	10.62	−0.07

① 第一次铅扣重量为 9.6克。
② 称取含3%Ni、3%Cu、25%Fe、45%SiO_2的硫化矿半试金吨、焙烧后试金。
③ 称量硫化矿与②相同，但不焙烧，直接用硝石法配料。

近年用铅试金——湿化学分离法[26]试验铑的捕集效果，十次测定铑的平均回收率为99.57%。

在生产实践中也证明铑容易被铅捕集。而且发现铑比较均匀地分布在天然的矿物、岩石样品中，因此铑的分析结果是稳定的。

7．锇

锇不与铅生成合金，但是锇是容易被铅所捕集，它在铅试金中的行为还不能得到很好的解释。文献[34]报导了铅试金法对锇的捕集。他们配制了各种类型的熔剂（见表3-18），加入锇的标准物质，试金熔炼。熔炼时收集气体，检查气体中的OsO_4。铅扣用高氯酸分解，蒸馏、测定铅扣中的锇。结果见表3-19。

除了2号和8号熔剂外，用 3、4、5、6、7 号熔剂都可以得到满意的回收率。试验的部分结果列于表3-19中。

使用6 号熔剂，捕集小于毫克量的锇也能得到满意的回收率。例如加入0.172毫克锇，

贵金属论坛：http://bbs.3s001.com/

表 3-18 用于富集锇的各类熔剂的组成

熔剂号	熔剂类型	硅酸度	二氧化硅（克）	硼砂玻璃（克）	氧化钙（克）	碳酸钠（克）	氧化铅（克）	硝酸钾（克）
2	很酸（中等粘度）	2.3	19	4	5	0	46	0
3	很酸（流动性好）	2.6	10	21	0	19	20	0
4	碱性熔剂	0.5	13	2	3	23	72	0
5	中性熔剂（无SiO_2）	1.1	0	22	5	35	20	0
6	中性熔剂（有SiO_2）	1.1	12	6	5	35	20	0
7	氧化性熔剂①		0	9	0	21	70	17
8	铁钉试金熔剂②		2	25	0	50	40	

① 另外加入还原力为 6.9 的矿样 15 克。

表 3-19 锇在铅扣、熔渣和气体中的分布

试金号	熔剂类型	加入锇（毫克）	测得锇				总回收（毫克）	偏差（毫克）
			第一次铅扣（毫克）	第二次铅扣（微克）	第一次气体（微克）	第二次气体（微克）		
1	3	5.37	5.20	8	0	0	5.21	−0.16
3	3	5.36	5.04	28	3	0	5.07	−0.29
5	4	5.41	5.04	12	25	2	5.08	−0.33
7	4	5.36	5.07	1	13	8	5.09	−0.27
9	4	5.37	4.95	10	5	8	4.97	−0.40
11	5	5.37	5.28	63	0	20	5.36	−0.01
13	5	5.37	5.25	2	12	0	5.26	−0.11
15	5	5.4	5.30	15	3	0	5.32	−0.08
30	6	5.41	5.28	40	24	8	5.35	−0.06
32	6	5.35	5.16	10	0	0	5.17	−0.18
34	6	5.36	5.20	0	0	0	5.20	−0.16
36	7	5.40	5.19	31	18	0	5.24	0.16
38	7	5.35	5.11	40	0	0	5.15	0.20

一次试金，可回收0.169毫克，回收率达98.2%。

值得注意的是用硝石法捕集锇，也能得到满意的结果。经实验证实在气体中的损失很小。可以消除样品中的锇被硝石氧化成四氧化锇的顾虑。

使用很粘的酸性熔剂（2号），锇在渣中和气体中损失很大，需要五次试金，方能完全回收。

铁钉法（即 8 号熔剂）不能用来捕集锇，锇在铁钉上的损失很大，达10～40%不等，回收率很低，把其它的损失计算在内，锇的总回收率也只有一半左右。

文献[68]报导，用Os^{185}检查了锇的捕集效果，20微克锇的平均回收率是92.1%，但是每次测定的重现性很差，标准偏差系数14.9%。这与锇在铅扣中的不均匀性有关。

8．钌

钌和锇的四氧化物具有沸点低，易挥发的特点，所以钌、锇的分离富集一般用简便的蒸馏法来实现，因此，用试金法富集钌、锇的研究工作远比其它的几个贵金属少。对钌、锇在铅试金中的行为了解得还不充分。

文献[33]报导了用钌的放射性同位素作为示踪，研究钌在铅试金中的损失，结果表明不论酸性、碱性或其它类型的熔剂对钌在渣中的损失没有明显的规律，一般损失较大，在10%

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com

以上，但是在试金炉中增长熔炼时间，提高熔炼温度，有减小钌损失的趋向。不能用铁钌法熔炼，发现铁钌上沾有大量的钌。熔炼时收集了坩埚上方的空气，没有发现气体中有放射性，说明钌成四氧化钌气体的损失可忽略不计。

实践证明，上面试验中的某些数据和结论，特别是钌在熔炼中有较大损失的结论是值得怀疑的。后来，上述文献[33]的作者提出了新的看法[29]，他指出：用铅试金富集后，铅扣用高氯酸分解，从矿石和精矿中回收锇、钌的程度，至少是与其它试金法的效果相同。根据作者的经验，这个方法提供定量的回收，但是操作略不方便。以后其它的试验工作也证明，铅捕集钌是完全的。

用Ru^{106}检查铅试金的富集效果，铅扣能定量地捕集钌，重现性也很好。20微克钌的回收率是97.8%，标准偏差系数0.7%[68]。

四、贵金属在铅扣中的分布

了解贵金属在铅扣中分布的均匀性，有助于考虑能否切割部分铅扣来进行贵金属测定。

据报导[1]，将含有Ag^{110}的铅扣锤成薄片，在各个不同位置上取样，测量每克铅扣中的放射性强度，表3-20的结果表明，银在铅扣中的分布是均匀的。

文献[68]报导，在测定铅扣中Os^{185}时，发现重现性很差。因此对锇、铱、钌在铅扣中的分布作了试验。把含Os^{185}的铅扣碾成1毫米厚的薄片，在不同部位上切下一片，并测定其放射性强度，结果表明锇在整个铅扣中的分布极端的不均匀。测试了几个铅扣，有时在铅扣锥体的尖端出现最大的放射性强度，有时出现在顶部的表面上或锥体的边部。作者又用放射自显影法（Autoradiograph）测量铅扣垂直切面上的放射性强度，也证实了锇在铅扣中的不均匀性。用同样方法测试了铱和钌在整个铅扣中的分布，证明是很均匀的。

表 3-20　银在铅扣中的分布

位　置	放射性强度（脉冲/分/克）		位　置	放射性强度（脉冲/分/克）	
	1　号	2　号		1　号	2　号
左　上	1241	1005	右　上	1274	1046
左　中	1269	998	右　中	1225	1025
左　下	1260	992	右　下	1238	1020

作者[2]对贵金属在铅扣中的分布做了试验。称取金、铂、钯、铱、铑、锇、钌的纯金属粉末各几百微克，与纯的试金熔剂混合、熔炼、得到的铅扣在氢氧化钠溶液中加热，把附在扣上的渣去掉，干燥后称重。用麻花钻在铅扣的不同部位上取样(见图3-6)，称0.1克钻屑用试金—光谱法测定Au、Pt、Pd、Rh、Ir和Ru。另外称0.2克样品，用过氧化钠熔融、蒸馏、然后用催化比色法测定Os、Ru。其结果见表3-21。

以上数据表明，锇在铅扣中的分布是非常不均匀的，在不同部位上取的样品，含锇量高的，可达34.63克/吨，最低的只有0.21克/吨，两者相差100多倍。其它六个贵金属在铅扣中的分布，可认为基本上均匀。

---

(1) 王长发，全国测试基地年会报告集（下集），1964。

(2) 张石林、蔡树型，贵金属在铅扣中的分布，1979。

贵金属在样品中的均匀性与取样量有关。取样量越大，越有代表性，即所谓均匀性好。表中的测定结果是取了0.1～0.2克样品而获得的，所以测定的结果显得有些参差不齐。

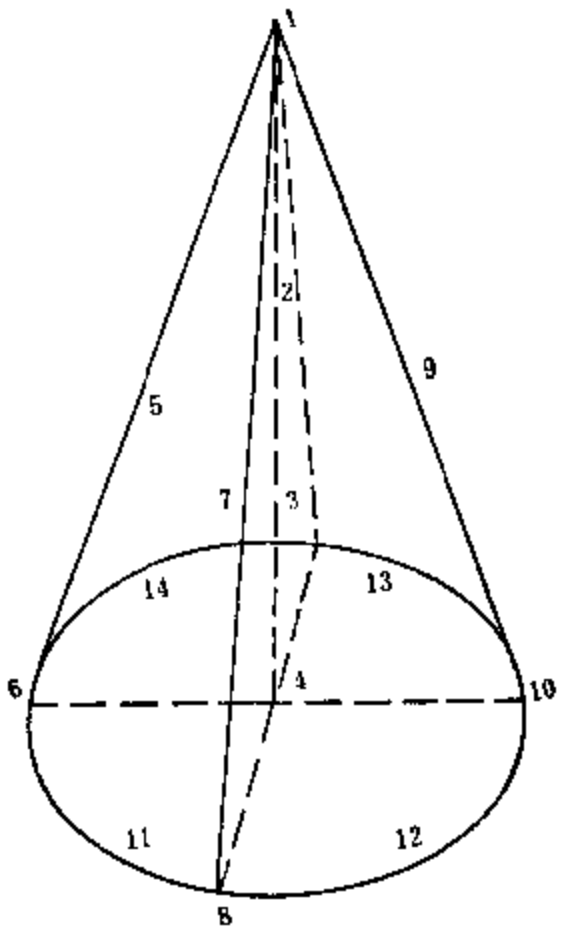


图 3-6　铅扣取样部位示意图

如果取样重量增加，所得的结果会趋于一致。例如催化比色法测定钌的14个结果，标准偏差系数是23.14%。如果把另一次测定的结果和表中的结果加以平均，这些平均值表示称取0.4克样品的数据，经统计，标准偏差系数就降低为15.34%。称样量由0.2克增加到0.4克后，标准偏差系数大大下降。如果取样重量再增加，无疑标准偏差系数会进一步的减小，测得的结果会接近于一致。切割铅扣的重量在1克以上，用部分铅扣测定银、金、铂、钯、铑、铱、钌是有可能的。

铜镍矿及其精矿经试金熔炼和不完全灰吹而获得的铅扣，由于铜、镍、铁的进入，铂族金属在铅扣中的分布是不均匀的。贵金属以及铜、镍、铁作为独立的相夹杂在铅扣中。为了定量的测定铂族金属，必须使用整个铅扣，或者预先将铅扣溶解，制成溶液，取一部分进行分析[60]。

表 3-21　贵金属在铅扣中的分布

取样位置（号）	Au（克/吨）	Pt（克/吨）	Pd（克/吨）	Rh（克/吨）	Ir（克/吨）	Ru（克/吨）	Ru① （克/吨）	Os① （克/吨）
1	5.44	5.44	6.84	4.67	6.41	3.48	4.59	6.09
2	4.50	4.30	6.30	4.30	5.40	3.20	4.45	1.84
3	5.21	4.17	6.56	4.17	6.15	4.17	6.67	3.08
4	4.46	5.35	4.95	5.74	6.53	5.94	4.61	1.65
5	5.21	5.10	6.46	4.48	6.15	3.23	4.88	0.21
6	4.90	4.51	5.59	4.42	5.49	3.92	4.15	8.18
7	—	5.31	5.52	4.47	6.88	4.17	5.02	0.50
8	6.31	4.66	5.53	4.47	5.73	4.27	4.68	15.84
9	5.30	5.50	5.70	5.60	7.10	6.00	4.67	0.42
10	6.00	5.10	5.60	4.60	6.30	4.00	5.85	22.82
11	6.13	4.72	5.00	3.77	5.28	2.35	4.48	0.66
12	5.05	4.86	5.05	3.81	5.62	2.57	4.26	0.50
13	5.30	5.40	5.40	5.10	6.30	6.00	8.49	34.63
14	6.00	5.70	5.40	5.00	6.00	4.00	4.68	0.86

① 用催化比色法测定的结果，其余均是光谱法测定的结果。

五、铅扣的灰吹

通过熔炼，把试样中的贵金属捕集在铅扣中，贵金属与铅（以及铅扣中的杂质）的分离最常用的、简便而有效的分离手段就是灰吹法。灰吹是指将富集了试样中的贵金属后的铅扣，在高温下放在灰皿上进行氧化吹炼❶。空气中的氧使融铅氧化，生成的氧化铅被灰

❶ 在冶金学中，高于金属氧化物熔点的氧化熔炼过程叫做灰吹。

皿吸收，贵金属不易被氧化，最后留在灰皿上。

灰吹法是古老的分离技术，当时仅局限应用于金、银从铅扣中分离出来，并研究在灰吹过程中金、银在灰皿中损失的程度。到本世纪中期才系统地研究铂族金属在灰吹过程中的行为。利用贵金属的放射性同位素作灰吹试验，实验更为直观，数据更加可靠。使这个古老的技术扩大了它的应用范围，赋予了它新的内容。

1．灰吹的过程和分离的原理

灰吹是铅试金中贵金属与铅分离的重要手段。在灰吹时，先将灰皿在800～900°C的高温炉中预热，除去灰皿中的有机物、水分、二氧化碳以及其它的挥发性物质后，再把铅扣放到红热的灰皿上。如果灰皿预热时间不够就放上铅扣，则灰皿中残留的气体逸出，冲破融铅液面，把小铅滴抛出，这个现象叫做“吐唾沫”(spitting)。铅扣熔化后，融铅的表面被空气氧化，形成一层氧化铅薄膜。熔融状的氧化铅与融铅的表面张力不同，氧化铅能被灰皿表面湿润而吸收在多孔性的灰皿中（毛细管作用），融铅的内聚力大，不被灰皿吸收。熔融的氧化铅从融铅表面上滑下来渗入灰皿中，露出新的表面又被氧化，刚生成的熔融状的氧化铅又被灰皿吸收，如此不断反复，直到铅全部氧化成氧化铅被灰皿吸收为止。在此过程中，只有约1.5%的氧化铅呈蒸气挥发到空气中，98.5%左右的氧化铅被灰皿吸收。贵金属不被氧化。随着铅成氧化铅被灰皿吸收后，贵金属逐渐浓缩，待这一过程进行完毕，贵金属成圆球形的小珠（又称合粒）留在灰皿凹部中央。铅扣中的杂质在灰吹过程中也被氧化，它们氧化的先后顺序，与各种金属氧化物的形成热和自由能的大小有关。锌、锡、铁、镍、钴、砷、锑在铅氧化之前，按顺序先后氧化，其中锌最先氧化成氧化锌，锡次之……。铅氧化后，是铋、铜、碲氧化。这些杂质在灰吹时生成的氧化物，有的成气体逸出（如As_2O_3、Sb_2O_3），有的氧化物能溶解在氧化铅中（如氧化铜），随着氧化铅也吸收到灰皿中而被除去。铜、锑等氧化物在氧化铅中的溶解度见表3-22。

表 3-22　不同金属氧化物在氧化铅中的溶解度

杂　　质	Cu_2O	CuO	ZnO	SnO_2	Sb_2O_3	Sb_2O_4	As_2O_3	As_2O_5	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
100份氧化铅溶解杂质氧化物的份数（重量比）	66.7	55.5	12.5	7.7～8.3	各种比例	20.0	25～88.8	25.6～100	12.5	10	10

在灰吹过程中，贵金属不但与铅分离，同时能将进入铅扣中的杂质除去。因此最后得到的贵金属合粒比较纯净，有利于以后贵金属的测定。灰吹过程时间较短，约以0.8～1.0克/分钟的速度进行。一般约40分钟到1小时可结束。灰吹手段的快速简便，分离效果良好，这是其它试金分析所没有的优点，至今铅试金法被人们广泛采用，在某种程度上说，也就是欣尝这一操作简便，分离有效的灰吹工序。

灰吹过程可以分为三个阶段：铅扣的装入和熔化；铅扣的氧化和吸收；炫色和闪光。

（1）熔融和脱皮

将铅扣放入已在900°C预热30分钟的灰皿中，关闭炉门，若灰皿已充分预热，则铅扣应立即熔化。起初表面上有一层暗黑色的浮渣，若炉内温度合适，则经过一，二分钟黑色浮渣即消失，融铅开始发亮，片刻间则呈现光辉的融铅表面，这种现象叫做脱皮。如果延

迟了2～3分钟还没有脱皮，可能是高温炉的温度太低，或者灰皿没有充分预热，或者炉内的气氛是强氧化性的，再不然就是因为铅扣中存在了大量的锡、镍等杂质。锡、镍的氧化物熔点很高，覆盖在融铅的表面上。如果铅扣中杂质太多，它只有在升高温度下灰吹，但这样金、银的损失增大了。如果铅扣较纯，只因炉温太低，则在炉门口放一块木炭，产生的还原性气氛可将氧化铅还原成金属铅，促使铅扣脱皮。

（2）氧化和吸收

脱皮后将炉门微开，露出一道缝隙，让空气进入炉膛，炉温可以降低到850°C，此时融铅的温度较周围的温度有显著的提高，这是由于铅被氧化而发热（$Pb+1/2O_2 \longrightarrow PbO+52.1$千卡）造成的，因而融铅表面发亮。已熔化的氧化铅渗入灰皿中，小部分氧化铅是呈气体挥发掉，象烟似地由灰皿上升。由于氧化铅被灰皿吸收，围绕着灰皿出现一个圆环，其位置恰好在融铅上面。假如圆环是亮红色，表示灰吹温度太高。如果灰吹温度太低，融铅表面上的温度低于氧化铅的熔点时，融熔的氧化铅会完全凝固，包住融铅，因隔绝了空气，所以融铅不再被氧化，灰吹也停止进行，这种现象叫做冻结。冻结现象经常发生在灰吹的后期，因为这时铅已很少，铅被氧化产生的热量和前期相比，已大大减少，融铅上的温度已在降低。如果这时炉温不升高，很多冷空气进入炉中，很容易发生冻结。冻结以后，如果再把炉温升高到灰吹重新开始时的温度，所得的结果常因温度太高而偏低。补救的办法是将已冻结的灰皿取出，马上加几克铅皮，重新放入炉内灰吹。

（3）炫色和闪光

在灰吹过程将要结束之前必须升高温度。因为这时融铅的表而大大减少，氧化所产生的热量也相应减少了，并且因为随着融铅减少，铅中贵金属的比例增高，合金更难熔化了。为了除尽最后一滴铅，最后的温度应达到900°C，但也不要升得太高，那样会造成银、金的损失加大。

合粒中银的成分越高，它的形状越圆，并映出氧化铅的滴子在它面上移动。随着最后一滴氧化铅的失去，在合粒上面留下一层厚薄不同的氧化铅薄膜，产生了光的干扰作用，合粒呈旋转现象并有似虹的连续色彩，这种现象称为炫色。炫色只持续几秒钟之久，色彩消失后，合粒即变暗，隔几秒钟后合粒上最后闪耀一次光辉，这是因为合粒中熔化潜热骤然放出而再次出现的光辉，这种现象称之为闪光。出现闪光现象表示灰吹作业已告结束，便可将灰皿取出。

2．灰吹的温度

温度对灰吹的影响是很大的，如温度太低会产生冻结，温度太高又导致贵金属在灰吹过程中的损失增加。一般说来，贵金属是难氧化的，但是随着温度的升高，贵金属的氧化程度也在增加。贵金属氧化后，其氧化物随氧化铅吸收到灰皿中，或者散落在灰皿表面，这是贵金属损失的主要因素，其量约占全部损失的90%。另一个原因是贵金属在高温下的蒸发随温度升高而增加。下面列了四种温度下银的蒸气压：在721°C时为0.000007毫米汞柱，961°C时为0.003毫米汞柱，1074°C时为0.024毫米汞柱，1300°C时为0.6毫米汞柱，相当于721°C时的10^5倍。

灰吹温度对贵金属损失的关系，前人做了大量的工作。因为条件不完全相同，数据有些出入，但结论是一致的，即随着灰吹温度的增加贵金属的损失增大（表3-23、24）。

铂族金属的熔点要比金、银高得多，在850～900°C时灰吹，最后的铂族金属的合粒中

表 3-23　灰吹温度对银损失的影响①

银（毫克）	铅（毫克）	温度（℃）	银损失②（%）	征　象
200	10	700	1.02	合粒周围全部是氧化铅结晶
200	10	775	1.30	在灰皿较冷的一面有氧化铅结晶
200	10	850	1.73	无结晶
200	10	925	3.65	无结晶
200	10	1000	4.88	无结晶

① 摘自E.E.Bugbee资料。② 为平均数。

表 3-24　灰吹温度对金损失的影响①

金（毫克）	铅（克）	温度（℃）	金损失②（%）	征　象
200	10	700	—	铅凝固
200	10	775	0.155	
200	10	850	0.385	
200	10	925	0.460	
200	10	1000	1.435	
200	10	1075	2.990	

① 摘自E.E.Bugbee资料。② 为平均数。

留有大量铅，例如80毫克重的铂合粒中，其中铅占一半以上，约40～50毫克。文献[61]介绍，在1300°C高温灰吹，方可将铅、银、铋等金属完全氧化（或挥发）除去，剩下的是金和铂族金属的合量，可称重测定，在这样高的温度下灰吹，贵金属损失约5%。此法可在矿山部门作为勘探样品和冶金生产控制分析用。

在一般矿样中铂族金属的含量是很低的，几十克试样中含的铂族金属的总量不过是几十微克，在这种情况下，需要在加入银（或其它贵金属）的保护下灰吹。否则灰吹时损失太大。在它种贵金属保护下各个贵金属在灰吹时的损失，将在下面讨论。

对于用称重测定银或金银含量时，温度对金、银的损失影响较大。要使灰吹时贵金属损失减小，必须注意炉内温度的变化。

最佳的灰吹温度是融铅表面的温度略高于氧化铅熔点（883°C）的温度，这时氧化铅成为液体可被灰皿吸收，使灰吹继续进行，不致冻结，贵金属损失最小。在此温度时，部分氧化铅成气体上升，与灰皿上部接触。如果灰吹温度合适，灰皿上部的温度低于883°C，氧化铅气体在灰皿上凝结而形成淡黄色的羽毛状结晶。灰吹温度太高，则不会生成羽毛状的结晶。所以，灰吹温度合适的另一个标志是灰吹结束后存在氧化铅的羽毛状结晶。

3．贵金属在灰吹过程中不同时期的损失

贵金属在整个灰吹过程中损失的程度是不一样的。开始时损失很小，随着灰吹的进行，铅量逐渐减少，相应地贵金属在铅中的浓度增加，贵金属的损失也随着加大，到灰吹后期，铅剩下不到1克时，损失大增，特别在灰吹接近结束时，损失最大，见图3-7。

文献报导(1)，用Ag^{110}同位素作示踪，试验银在灰吹过程中的损失情况。含Ag^{110}的

(1) 王长发，全国测试基地年会报告集（下集），1964年。

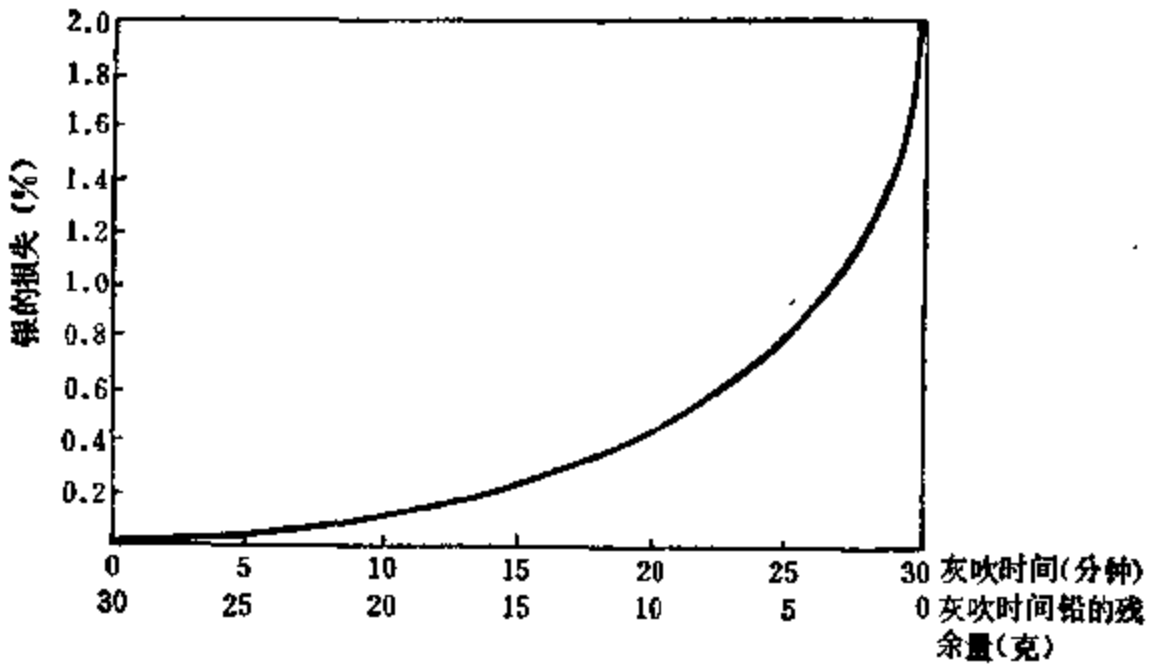


图 3-7　灰吹过程中不同时期银的损失曲线

铅扣，在常规温度下灰吹，在灰吹结束之前，取出灰皿，称取剩下的铅扣重量，并测定铅扣中Ag^{110}的放射性强度。获得下列数据：

剩下铅扣重量（克）为2.36、0.63、0.31，相应损失在灰皿中的银（%）为0.84、1.78、1.93。

这个试验也说明了随着铅量的减少，Ag在灰皿中的损失逐渐增加，特别在灰吹临近结束时，损失急剧增加（为3.82%）。

铂族金属在灰吹过程中的损失，也是遵循这样一个规律。文献[62]报导，取微克量的铂族金属溶液放在30克重的铅箔上，烘干、包好。在1000±20°C灰吹，留下不同重量的铅取出，用中子活化法测定。当铅量存在0.2克时，Au、Pt、Ru、Ir的损失在5%以下。当灰吹临近结束时，Ir、Ru的损失急剧地增加，如果铅全部被灰吹完全，即使有Ag保护，Ru和Ir的损失也高达70%左右，结果见表3-25。

表 3-25　金、铂、钌、铱的灰吹损失与留铅量的关系

加入量（毫克） ＼ 损失量（%）	银和铅的重量（毫克）						
	500	300	200	100	50	20	10
Au0.0085　Ag10	2.5±0.8	2.6±0.7	2.9±0.6	3.3±0.7	3.5±0.8	3.5±0.8	3.9±0.8
Au0.0085　Ag20	2.6±0.7	2.6±0.8	2.8±0.7	2.9±0.6	3.0±0.6	3.2±0.8	
Pt0.023　Ag10	2.9±0.9	3.1±0.7	3.6±0.7	3.9±0.6	4.1±0.5	4.4±0.6	4.8±0.7
Pt0.023　Ag20	2.6±0.8	3.1±0.6	3.2±0.5	3.4±0.7	3.5±0.5	4.1±0.7	
Ru0.020　Ag10	3.5±0.8	3.9±0.7	4.2±0.7	5.4±0.5	8.5±0.6	24±0.9	67.5±4.3
Ru0.020　Ag20	3.6±0.7	3.8±0.6	4.3±0.7	7.5±0.9	29±1.8	72.6±6.4	
Ir0.013　Ag10	3.4±0.6	3.8±0.7	4.2±0.6	6.5±0.9	12±2.5	34.5±3.6	68.7±6.3
Ir0.013　Ag20	3.3±0.6	3.6±0.7	4.4±0.6	7.5±0.7	27±2.1	73.5±5.6	

以上试验说明不论毫克量的Au、Ag或者微克量的Au、Pt、Ru、Ir在灰吹过程中都是随着铅量的减小，贵金属损失量增加。

因为贵金属在灰吹过程中不同时期的损失是不一样的，可以利用这一特性，不把铅扣全部吹完，保留一定量的铅，这样贵金属在灰吹时的损失大大减小，可以得到满意的结

果。资料(1)介绍，在测定矿石中微量银时，用铅试金富集，灰吹时不把铅扣吹完，留下几克重的铅扣溶解在硝酸中，用秋姆蓝铜盐比色测定银，结果良好，50微克银的回收率为96～106%。

留铅灰吹法有用于金、铂、钯和铑的测定中[63,64]。铅扣在灰皿上不完全灰吹，当灰吹至铅扣剩下适当大小时，用水冷法使铅扣冻结。留铅灰吹法可使90～98%的金、铂、钯、铑富集在0.01～0.5克的铅合粒中，富集系数最大可达10000。0.01～0.05克的铅合粒，可用发射光谱法或分光光度法、原子吸收分光光度法测定。检查了贵金属在熔渣和灰皿中的损失。一个含铂15克/吨，钯51克/吨、铑2克/吨和金3克/吨的试样，在熔渣和灰皿中的损失共计（%）：2.7Pt、2.3Pd、9.4Rh、5.6Au。用同一试样，取相同的称样量，按相同的方案配料，经试金熔炼，加入银灰吹，铅完全灰吹除去，两项损失为（%）：2.2Pt，1.8Pd，18.0Rh和6.6Au。两者Au、Pt、Pd的损失量接近。但Rh在留铅灰吹时的损失明显地要比加银完全灰吹时的损失小得多[63]。

文献[59]介绍，利用留铅灰吹法测定微量钌和铱，试样经铅试金富集，铅扣灰吹时保留0.2～0.7克铅，然后用中子活化法测定。

近期文献[28]中还报导了加银留铅灰吹法富集锇。只要留铅量在0.1～0.3克，其中当Pb：Ag比例大于8：1时，锇在灰吹时的损失小于6%。含锇的0.1～0.3克的铅合粒放在封闭的玻璃仪器中被硝酸分解，同时生成的四氧化锇被硫脲和氯仿萃取，随后用分光光度法测定。

4．碲和银对铑、铱、钌在灰吹时的保护作用

如上所述，在灰吹时不将铅吹尽，灰皿上保留一定量的铅，则铅扣中的贵金属在灰吹过程中的损失很小。但是留铅量不易控制，不是留得太大，就是稍不注意，将铅吹尽。留铅量太大，给发射光谱法或其它方法测定贵金属带来困难；铅被吹尽，则贵金属（特别是铑、铱、钌）损失很大。

资料(2)报导，采用碲和银作灰吹保护剂（配料时加入）两次灰吹法来加以解决，效果较好。第一次在灰皿上灰吹，留铅1～5克，用一个带把的小铁模倒扣在灰皿上，并迅速翻转，使灰皿上的铅珠进入小铁模中，弃去灰皿，从铁模中取出金属珠，把珠子放到装有熔融硼砂的瓷坩埚盖上，进行第二次灰吹。铅氧化后与硼砂化合生成硼酸铅，最后得到一颗光滑圆整的小珠。

碲是一个抗氧化能力较强的元素，在灰吹时碲是能够积聚的非贵金属元素，只要有碲存在，合粒中就能保留下一定量的铅，贵金属受到铅的保护而不损失。同时已知碲能与贵金属形成化合物（如$PtTe_2$），碲自身也有保护贵金属的作用。有了这双重的作用，用碲作贵金属的灰吹保护剂是有效的。

但是碲的熔点较低，表面张力又小，灰吹以后不容易成珠；元素碲容易渗透到灰皿中造成贵金属的损失。为了改变灰吹条件，所以要把1～5克铅珠移到放有硼砂的瓷坩埚盖上进行第二次灰吹，在这样的条件下灰吹，能获得一颗具有金属光泽的碲珠。但是碲合粒性脆，夹取时易破碎。为了改善合粒的性能，加入与碲等量的银于铅中一起进行灰吹，灰吹

（1）曾凡玉、张金銮、张长庚、王金甫，矿石中低含量银的测定方法，1968。

（2）张石林、张士通，铅试金光谱法同时测定矿石中微量金、铂、钯、铑、铱、钌，1979。

后的合粒也就不脆了。取了18颗这样的合粒，重量在8～12毫克之间，分析了其中的主要成分，银的重量是4～6毫克，余下的是碲和铅，铅约为碲的两倍。

碲和银的合粒对铑、铱、钌在灰吹时的保护作用见表3-26。

表 3-26　碲和银对铑、铱、钌在灰吹时的保护作用

保护剂用量（毫克）	合粒（碲—银）中						瓷　皿　中					
	铑		铱^{192}		钌		铑		铱^{192}		钌	
	微克	%	脉冲	%	微克	%	微克	%	脉冲	%	微克	%
2	0.95	95	741	95	0.92	92	0.02	2	38	2.2	<0.01	<1
	0.95	96	729	94	0.94	94	0.03	3	40	2.3	<0.01	<1
4	0.97	97	785	101	0.94	94	0.02	2	10	0.6	<0.01	<1
	0.96	96	815	105	0.95	95	0.01	1	31	1.8	<0.01	<1
6	0.98	98	825	106	0.97	97	0.01	1	21	1.2	<0.01	<1
	0.97	97	791	102	0.98	98	0.01	1	32	1.8	<0.01	<1
8	1.02	102	790	102	1.01	101	0.005	0.5	38	2.2	<0.01	<1
	0.99	99	739	95	0.95	95	0.006	0.6	9	0.5	<0.01	<1
12	1.04	104	734	95	0.96	96	0.005	0.5	54	3.0	<0.01	<1
	1.01	101			0.98	98	0.007	0.7			<0.01	<1
20	1.01	101	740	94	0.95	95	0.01	1	19	1.7	<0.01	<1
	0.98	98			0.99	99	0.01	1			<0.01	<1

注：1.铱^{192}脉冲数均扣仪器本底。

2.铑、钌各加入1微克，铱^{192}为788脉冲/40秒。

保护剂的用量在4毫克以上，铑、铱、钌均可得到定量的回收。

5．在其它贵金属存在时的保护作用

为了减少灰吹时贵金属的损失，可加入其它的贵金属来保护，使待测定的那一个贵金属的损失率大大减小。特别是含微克量贵金属的铅扣灰吹，必须要加入其它种贵金属作保护剂。各贵金属的灰吹性能不同，要求加入的保护剂也不同。

（1）金

众所周知，在银保护下，金在灰吹时的损失可大为减小[4]，见图3-8。

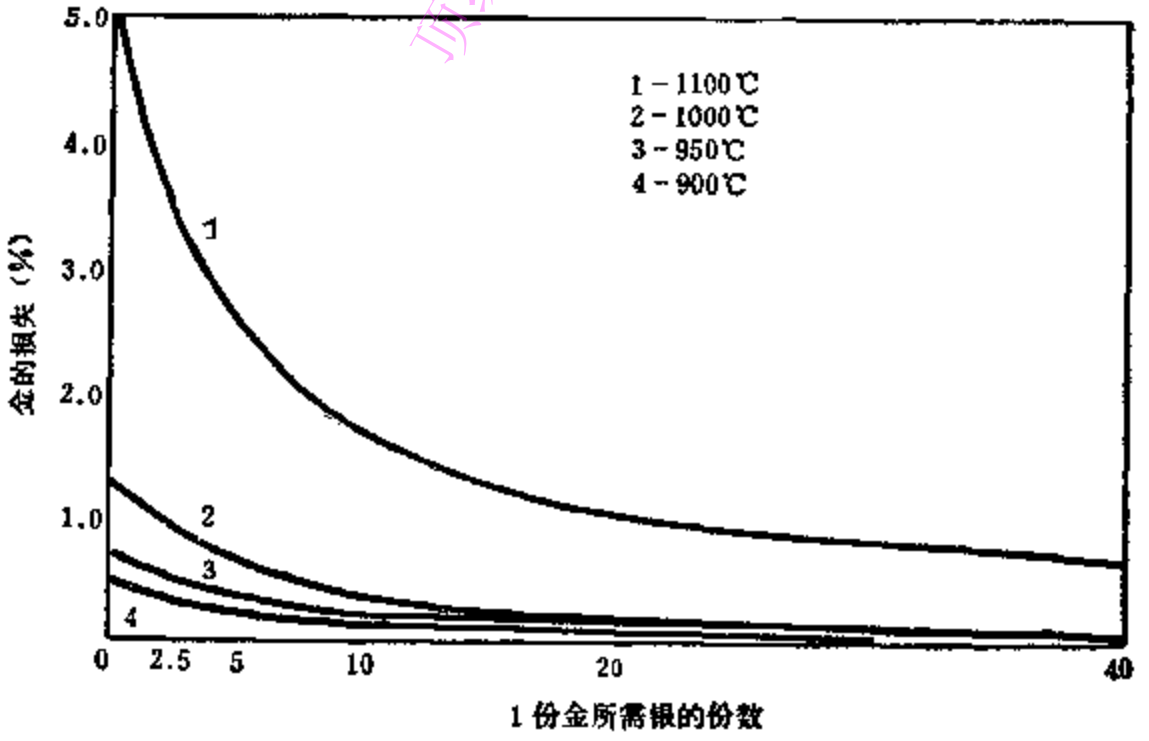


图 3-8　金灰吹时银的保护作用

图3-8中，在1100°C灰吹，银的保护作用是非常明显的。不加银时，金在灰吹过程中的损失可达5%，而有40倍的银保护下，损失率可降低到0.7%左右。即使在常规温度（900°C）下灰吹，效果也是显而易见的，不加银时，金损失约0.4%，有20倍银作保护剂，金的损失降低到可以忽略不计。

（2）银

在灰吹过程中银的损失要比金的损失大得多，这是因为银较金容易被氧化。金可以作为银的灰吹保护剂，金保护银的灰吹效果不如银保护金的效果显著。0.5毫克和1毫克银在10毫克金保护下于850°C灰吹，平均回收率分别为94.04%和94.45%。如果没有金加以保护，在同样的条件下进行灰吹，银的回收率要降低1～2%(1)。

（3）铂

铂和其它铂族金属氧化物的形成热和标准自由能比金、银的大，它们的氧化倾向大于金和银，灰吹时的损失也较金和银大，有了其它种贵金属保护灰吹，可以降低损失。

在大量银的保护下，25～1000微克的铂在灰吹时没有明显的损失[47]，见表3-27。

表 3-27 银存在时铂的灰吹损失

加入铂（微克）	合粒重（毫克）	回收铂（微克）	
		合粒中	灰皿中
25	10	23	1
25	75	25	0
25	250	22	1
100	10	100	0
100	75	98	0
100	250	97	1
500	10	485	16
500	75	487	12
500	250	500	0
1000	10	965	23
1000	75	981	20
1000	250	965	22

（4）钯

钯能与银形成合金，有银存在时，钯的灰吹损失可以忽略不计，合粒的大小也没有影响[46]，见表3-28。

表 3-28 银存在时钯的灰吹损失

合粒中的钯(微克) / 加入钯(微克)	合粒重（毫克）			
	25	75	150	250
100	98	100	99	100
400	402	400	405	410
700	678	703	707	697
1000	1017	1013	985	990

（1）周振铎、褚家成，矿石中银的容量法测定。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com

（5）铑

在灰吹时部分铑被氧化，铑的氧化物成微粒机械地损失在灰皿上。铑不溶于银中，因此银不能很好地保护铑的灰吹，钯却可以。资料(1)介绍："20微克的铑同10毫克银一起灰吹，也只有约60%的回收率。……以2毫克纯钯代替10毫克银。灰吹后得到深灰色的钯粒……铑的回收率达95%"。

资料中(1)[66,69]报导，灰吹时以金代银，能够获得良好的回收率。而且合粒中的铑可被王水溶解。铑被王水溶解完全的程度，与金的量有关。文献[69]报导："当金与铂族金属（指Pt，Pd，Rh）量的比例是2∶1时，金粒中的铂族金属能被王水溶解。"但是文献[66]报导："铑的溶解与所加入的金量有关，加入了50毫克金，合粒中含有的200微克铑，有91%的铑被溶解，当加30毫克金时，73%的铑被溶解，加10毫克金时，仅40%的铑被溶解"。两篇资料得出的结论稍有差别，这是与实验中的条件不同有关。

（6）铱

关于铱的灰吹，做了大量的工作，各种资料中报导的铱在灰吹过程中的损失量很不相同，对于铱损失的去向，至今不完全明瞭。但是可以肯定灰吹时铱一部分损失是在灰皿中，而且集中在合粒与灰皿接触的部位及其附近，这说明了铱的主要损失是在灰吹即将结束的时候。

文献[46]报导，曾经应用中子活化法试验了铱的灰吹损失。含有放射性铱的铅扣（15克）在不同大小的镁砂灰皿上灰吹，然后在468keV光峰处（photopeak）测量Ir^{192}的放射性强度在合粒和灰皿中的分布，以百分数来表示，铅扣中的铱表示100%。结果详见表3-29。

表 3-29　灰吹过程中铱的分布

试　　样	试验1　大灰皿（直径5厘米，高3.5厘米）		试验2　小灰皿（直径4.5厘米，高3.0厘米）	
铅扣	100		100	
合粒	77.0±0.6		53.6±0.7	
合粒周围的灰皿	2.8±0.1	7.1±0.4	11.0±0.3	22.7±0.9
灰皿的其它部分	4.3±0.3		11.7±0.6	
合粒和灰皿合计	84.1±1.0%		76.3±1.6%	

数据表明，灰吹时铱的损失很大，一部分损失于灰皿中，这部分铱中有沉积在灰皿表面上，也有被吸收在灰皿内部。在合粒和灰皿中铱的合量，通常是小于铅扣中铱的存在量。剩下的那部分铱的去向和损失的原因还不很清楚。只是在炉子的排气烟道内发现有放射性，可能是铅在挥发时把铱带到了烟道内。

文献[53]报导，铱在氧气流中高温加热，生成具有挥发性的IrO_3，在800°C加热时，已有部分Ir（约25%）从金中挥发出去，在1200°C加热时，约有90%的铱挥发掉。因为在灰吹的条件下，有一部分铱因挥发而损失，这也是可能的。

铱不与银生成合金，银的保护作用不明显。文献[49]报导，试验毫克量的铱在有银保护下，于935°C灰吹的试验。铱的损失在5%左右，不算太大，但有随着铱量的降低，损

（1）林玉南，岩石中微量铂、钯、铱的化学分析，1965。

失逐渐加大的趋势，见表3-30。

表 3-30 银存在时，铱的灰吹损失

银 量（毫克）	加入铱（毫克）	Ag：Ir	回收铱（毫克）	损 失（毫克）
100	4.19	25：1	3.94	0.25
125	4.24	30：1	4.02	0.22
150	4.52	40：1	4.32	0.20
100	1.50	70：1	1.23	0.27
100	0.88	100：1	0.75	0.13
150	0.86	150：1	0.79	0.07

但是当微克量铱灰吹时，损失量急剧增加。

文献[62]报导，用13微克铱分别和10毫克及 20 毫克银一起灰吹，损失达 68% 和 73%（见表3-25）。说明了微克量的铱即使有大量银的保护，损失仍是很严重。

当以金代替银时，微克量铱在灰吹时的损失也是严重的，主要损失在灰皿中[52]，金粒中的铱不被王水溶解。当用 5 毫克铂代替银[52]，微克量铱的损失大为减小，仅5%左右。灰吹后的铂合粒，经2000～3000°C高温灼烧，铱和铂能形成合金，合粒中的铱和铂一起被王水溶解，铱全部地进入溶液中，这也是使用铂的优点。

当用Ru-Au-Ag(0.6：4：12毫克)混合贵金属保护时，10微克的铱在灰吹时的损失能减小[67]。其中起主要作用的是Ru。在不加Ru时，Ir的损失达30%，加Ru后降低到 6%。

（7）锇

文献[48]报导，对锇的灰吹进行了研究，其结果见表3-31。

表 3-31 锇在灰吹时的损失

加入锇（毫克）	铅扣重（克）	测得锇			灰吹剩余的		损 失（毫克）
		灰吹气体（毫克）	合 粒（微克）	灰 皿（微克）	铅扣（克）	其中含锇（毫克）	
5.38	48	4.47	8	188	—	—	0.71
5.35	45	4.11	0	70	—	—	1.17
5.40	45	4.77	0	72	—	—	0.56
5.36	45	0.121	—	42	5	4.92	0.28
5.40	44	0.133	—	—	40	—	—
5.35	46	0.063	—	20	7	5.04	0.22

表中前三个数据是含约 5 毫克锇和100毫克银的铅扣，进行灰吹，把铅扣全部吹完的结果。锇全部损失掉，绝大部分成为四氧化锇挥发掉，小部分损失在灰皿中。全部灰吹时间约 1 小时，绝大部分的锇是在最后15分钟内损失的。由此可见银对锇灰吹的保护作用，全然无效。表中后三个数据是不加银只含约 5 毫克锇的铅扣，进行部分灰吹的结果。灰吹至最后 7 克铅时，损失还不大。但是另一个结果说明，在刚灰吹掉 4 克铅时便有一部分锇变成气体而损失掉。这说明含锇的铅扣不能进行灰吹，甚至部分灰吹时锇的气化损失也是很大的。

文献[68]介绍，做了微克量锇的灰吹试验。分别向 20 微克锇中加入 10 毫克 Ag、10

毫克Au、10毫克Pd、10毫克Pt，进行铅试金。铅扣在860°C灰吹。加10毫克银者，回收率只有3%；10毫克金者回收率26%；加10毫克钯者，回收率47%；加10毫克铂，回收率也只有54%。所有的贵金属都不能保护锇的灰吹，因为锇比其它贵金属容易氧化。回收率还与锇的加入量有关，在同样的条件下，有10毫克铂存在，但锇的加入量是5微克，回收率降低到只有15%。灰吹时温度越高，锇的损失越大，在930°C灰吹，有10毫克铂存在，20微克锇的回收率降至41%，5微克锇的回收率降至2%。

（8）钌

约含5毫克钌的铅扣在灰吹时，损失是严重的，主要损失在灰皿中，即使铅扣不吹完，还留有6.5克铅，在灰皿中的损失仍有10%左右。在灰吹的蒸气中没有发现钌[33]。

含微克量钌的铅扣灰吹，损失量急剧增加。当20微克钌在10毫克银保护下，钌的回收率仅7%，损失93%。分别以10毫克金、10毫克钯和10毫克铂代替10毫克银保护20微克钌灰吹，相应的回收率是24%；14%和63%[68]。

把上述数据加以综合，当有其它种贵金属保护下，被测定的贵金属在灰吹时的损失可以减小，特别对微克量的贵金属，保护的效果更为明显。效果的好坏，与作为保护剂的贵金属的性质有关。今将可供选择的灰吹保护剂列在表3-32中。

表 3-32　可供选择的各种灰吹保护剂

被测元素及其量	可供选择的保护剂	损失率及参考资料
Au（10毫克）	20倍Ag	<0.5%〔4〕
Au（1毫克）	20倍Ag	<1%（1）
Ag（1毫克）	10倍Au	约6%（2）
Pt（0.1毫克）	100倍以上Ag	<2%〔47〕
Pd（0.1毫克）	250倍以上Ag	<2%〔46〕
Rh（20微克）	2毫克Pd	约5%（3）
Rh(0.5～5.0微克)	0.8～1.2毫克Au	回收率101～114%〔69〕
Ir	5毫克Pt	约5%〔52〕
Ir（10微克）	Ru＋Au＋Ag(0.6：4：12毫克)	约6%〔67〕
Ru（20微克）	10毫克Pt	约40%〔68〕
Os（20微克）	10毫克Pt	46%〔68〕

贵金属灰吹保护剂的加入，所以能起保护作用，减小灰吹时的损失，可由四个方面来解释：

1）有其它种贵金属存在，并灰吹临近结束时，被测定的那个贵金属在合粒表面上的密度大大减小，使其与空气中氧接触的机会减小，因而损失也减小。

2）加入的贵金属，在灰吹的温度下，能与被测定的那个贵金属形成合金，以防止机械损失。例如铑不溶于银，灰吹时用银作保护剂，大量铑机械损失于灰皿中。铑与金能生成合金，灰吹时以金代替银，可使铑的损失大大减小。

3）如果加入的保护剂较被测定的贵金属容易氧化，在灰吹临近结束时，保护剂优先

（1）杨永澜、史超、张培钧，金的火法试金流程检查试验，1965。

（2）周振铎、褚家成，矿石中银的容量法测定。

（3）林玉南，岩石中微量铂、钯、铱的化学分析，1965。

氧化，也就是保护了被测定的贵金属，使它不被氧化或减少氧化，因而损失小了。例如金和银可以生成合金，互为保护剂。但是氧化银的形成热和自由能较金大，用银保护金灰吹时，银优先氧化，保护了金被空气氧化，因此保护作用显著；反之，灰吹时用金保护银，保护作用就差了。

4）在用铂、钯、钌等作为灰吹保护剂，这些铂族金属的熔点很高，在正常的灰吹温度时，不可能将这些铂族金属熔化，难以与被测定的贵金属形成合金，但是却能起保护作用。这是因为在灰吹临近结束时，铅还没有除尽，但这些保护剂已经凝固，形成合粒，中间还包有一部分铅，铅能捕集贵金属而且比贵金属容易氧化，因而这部分铅起了保护作用。铂族金属保护剂的熔点越高，合粒中留下的铅量越多，保护作用越显著。铂的熔点较钯高，灰吹结束时，铂珠中包含的铅较多。所以，在含Ir、Ru、Os的铅扣灰吹时，用铂来保护灰吹，其效果较钯好。

在上节中讲到的留铅灰吹，可使贵金属在灰吹中的损失减小。留下的那部分铅也可以看作特殊的灰吹保护剂，而且还是效果较好的、对各种贵金属通用的灰吹保护剂。

6．贱金属存在时对灰吹损失的影响

在试金熔炼时，除了贵金属进入铅扣外，还有一些易被还原或者易溶解于铅中的元素如铜、铋、硒、碲、砷、锑、镍等也会进入铅扣中。这些贱金属进入铅扣后，铅扣变硬，锤打时易裂口。不但改变了铅扣的物理性能，还会给灰吹带来困难，并且使贵金属的损失增大。文献[40]报导了铅扣中贱金属对金、银在灰吹时损失的影响。

（1）铜

试样中的铜以不同的程度进入铅扣中，灰吹时铜氧化成氧化铜，氧化铜是容易溶解在氧化铅中，它与氧化铅一起吸收在灰皿中。铜进入铅扣后，会使融铅的表面张力减小，增加金、银在灰吹时的损失。

试验是按JISM8111[10]进行配料，加进了铜粉0.5～3.0克及金0.5毫克，银10毫克，经试金熔炼制成铅扣，测定进入铅扣中的铜量，然后进行灰吹，合粒分金后测定金、银的含量。其结果见表3-33。

表 3-33　铜对金、银灰吹的影响

加　铜（克）	铅扣中测得铜的平均值（克）	测得金的平均值（毫克）	金回收率（%）	测得银的平均值（毫克）	银回收率（%）
0	—	0.497	99.4	9.640	96.4
0.5	0.492	0.494	98.8	9.597	96.0
1.0	0.988	0.496	99.2	9.588	95.9
2.0	1.93	0.496	99.2	9.580	95.8
2.5	2.47	0.468	93.6	9.520	95.0
3.0	2.88	+		+	

注：表中“+”表示不能灰吹。

表中的数据说明，铜是容易进入铅扣的，当铅扣中的铜达到2.5克，对金、银的损失明显增大，尤其是对金的损失影响更为显著。铜量达3.0克时，灰吹便不能进行，最后在灰皿上留下一颗表面为氧化铜的金属铜粒。

含铜的铅扣在灰吹后氧化铜进入灰皿，在灰皿上留下污绿色，甚至几乎是黑色的污

渍。

（2）镍

氧化镍在氧化铅中的溶解度很小，当铅扣中存在小量镍时形成暗绿色的浮渣，一部分留在灰皿上部，另一部分进入灰皿中，灰皿上略呈绿色。当铅扣中含镍在0.03克以上，氧化镍盖住整个融铅的表面，使灰吹停止进行。

试验[40]是取含镍量在0.05～0.5克的氧化镍和0.5毫克金、10毫克银、20克硼砂玻璃、50克碳酸钠5克玻璃粉，35克氧化铅、4克面粉混匀，经熔炼，灰吹后，测定金、银和铅扣中的镍。结果见表3-34。

表 3-34 镍对金、银灰吹的影响

加入镍（克）	铅扣中测得镍（克）	测得金（毫克）	金回收率（%）	测得银（毫克）	银回收率（%）
0	—	0.494	98.8	9.557	95.6
0.05	0.01	0.496	99.2	9.495	95.0
0.10	0.025	0.494	98.8	9.492	94.9
0.20	0.036	+		+	
0.30	0.046	+		+	
0.50	—	+		+	

注：表中“+”表示不能灰吹。

（3）锑

锑和铅在液态时能相互溶解，因而铅扣中可能含有大量锑。在灰吹开始时，它最初放出Sb_2O_3的浓烟，在粗铅中含锑不少于2%的时候，生成黄色的熔渣。这种熔渣是由铅与锑的氧化物组成的，一部分浮在融铅的表面上，一部分渗入灰皿中。这种渣凝固时体积膨胀。如大量锑存在时，会因这种膨胀作用而使灰皿崩裂，招致铅液流掉。即使小量存在也会使灰皿轻微地龟裂，并留下黄色浮渣所形成的特殊凸纹。

（4）砷

表 3-35 砷和锑对金、银灰吹的影响

干扰元素（克）	测得金（毫克）	金平均值（毫克）	测得银（毫克）	银平均值（毫克）
0	0.494	0.495	9.557	9.548
0	0.497		9.540	
As 0.50	0.494		9.510	
As 0.50	0.492	0.493	9.545	9.528
As 0.50	0.492		9.528	
Sb 0.50	0.492		9.540	
Sb 0.50	0.496	0.494	9.535	9.535
Sb 0.50	0.494		9.527	

砷的性质和锑相似，但是砷不容易进入铅扣中，而且在灰吹温度时，As_2O_3的蒸气压较Sb_2O_3的高得多，易挥发除去。由于这两个因素，砷和铅氧化物组成的浮渣不容易生成。

文献[40]报导，研究了灰吹时砷和锑对金、银的影响。将铅扣锤成薄片，分别包入

贡纸地质论坛 http://bbs.3s001.com/

砷和锑各0.5克，然后打成立方体，进行灰吹，其结果示于表3-35中。0.5克砷、锑对金的灰吹没有影响，而使银的结果略为偏低。

（5）铁

铁是不会进入铅扣的。外来的小量氧化铁溶于氧化铅中，在灰皿上留下暗红色的污渍。

（6）锡

在铅试金的条件下，试样中的锡不易被还原成金属，但因锡易溶于铅，所以一部分锡会进入铅扣中。在灰吹时，铅扣中的锡很快的氧化成SnO_2。由于大量氧化锡的存在，会形成一层不溶性的锡酸铅的黄色浮渣盖住融铅表面，使灰吹停止。

（7）铋

铋是容易进入铅扣中的，铅扣中的铋在灰吹时是不易氧化的，所有的铅都被氧化后，铋仍与合粒在一起，直到最后才氧化而被灰皿吸收。在合粒周围形成一个橙黄色的环。文献[40]报导了铋对熔炼和灰吹时的影响，当铅扣中的铋在0.2克以下，对0.5毫克金和10毫克银没有什么影响；超过0.2克时，金、银的损失随着铋含量增加而增大，主要损失于灰皿中，见表3-36。

表 3-36　铋对金、银灰吹和熔炼的影响

加入铋	从铅扣中测得				从熔渣中测得				从灰皿中测得			
	Au	回收率	Ag	回收率	Au	回收率	Ag	回收率	Au	回收率	Ag	回收率
（克）	（毫克）	（%）	（毫克）	（%）	（毫克）	（%）	（毫克）	（%）	（毫克）	（%）	（毫克）	（%）
0	0.497	99.4	9.640	96.4	0.002	0.4	0.025	0.25	0.004	0.8	0.350	3.50
0	0.494	98.8	9.715	97.2	0.002	0.4	0.021	0.21	0.004	0.8	0.240	2.40
0.05	0.494	98.8	9.655	96.6	0.002	0.4	0.034	0.34	0.004	0.8	0.320	3.20
0.05	0.494	98.8	9.635	96.4	0.002	0.4	0.022	0.22	0.004	0.8	0.357	3.57
0.10	0.494	98.8	9.622	96.2	0.002	0.4	0.024	0.24	0.005	1.0	0.374	3.74
0.10	0.493	98.6	9.701	97.0	0.002	0.4	0.024	0.24	0.004	0.8	0.312	3.12
0.18	0.493	98.6	9.633	96.3	0.002	0.4	0.012	0.12	0.006	1.2	0.348	3.48
0.18	0.493	98.6	9.592	95.9	0.002	0.4	0.027	0.27	0.005	1.0	0.389	3.89
0.30	0.498	98.6	9.393	93.9	0.002	0.4	0.023	0.23	0.009	1.8	0.402	4.02
0.30	0.492	98.4	9.559	95.6	0.003	0.6	0.030	0.30	0.007	1.4	0.439	4.39
0.50	0.487	97.4	9.418	94.2	0.003	0.6	0.037	0.37	0.010	2.0	0.516	5.16
0.50	0.481	96.2	9.439	94.4	0.003	0.6	0.035	0.35	0.016	3.2	0.522	5.22
1.00	0.477	95.4	9.127	91.3	0.004	0.8	0.029	0.29	0.022	4.4	0.875	8.75
1.00	0.472	94.4	9.020	90.2	0.002	0.4	0.038	0.38	0.026	5.2	0.845	8.45

注：加入金0.500毫克；加入银10.000毫克。

（8）碲

碲对金、银有很强的亲和力，在熔炼和灰吹过程中对金、银造成较大的损失。碲易进入铅扣中，灰吹时不易氧化，量多时不易吹净。当试样中碲的总量在0.2克以下，熔炼和灰吹过程中对金、银的损失没有明显的影响。当碲量多时，灰吹后的金银合粒中会残留碲。合粒分金时，碲随银一起溶解在硝酸中，使银产生正误差。另一方面，碲又使银在灰皿中的损失增大，产生负误差。所以，碲的存在使银的误差复杂化。当铅扣中含碲达1.0克时，不能形成金银合粒了。

（9）硒

硒的性质与碲类似，但硒对金、银的影响比碲小。试样中硒的存在量在0.5克以下，在熔炼和灰吹过程中对金、银的损失没有明显的影响，当硒达1.0克时，对金、银的损失已很明显，金的回收率由99%降到95%左右。银的回收率由96～97%降至91%。金主要损失在渣中，银主要损失在灰皿中。当硒的量到达5.0克，铅扣灰吹结束时，0.5毫克金和10毫克银不能形成金银合粒。

六、铅扣中贵金属的湿法分离

分离是指试金扣或贵金属合粒被酸分解，试金扣的基体金属及一种或几种贵金属被酸定量地溶解，另外一种或几种贵金属定量地留在残渣中，达到贵金属相互间的分离以及贵金属与贱金属分离的目的。

合粒中贵金属的相互分离习惯上称为分金，将在下一节中讨论。锡扣和锍扣的湿法分离将在锡试金法、镍锍试金法中阐述。本节阐述铅扣中贵金属的湿法分离。

铅扣的灰吹是铅与贵金属干法分离的简便手段。金、铂、钯和铑在灰吹过程中的损失是很小的，能获得满意的回收。但是铱、钌在灰吹时的损失较大，锇的严重损失几乎是不可避免的。

为了使在一个铅扣中能测定包括锇在内的所有贵金属，或者想提高铱、钌铅试金的回收率，多年来一直有人在提倡和研究铅扣不经灰吹，直接溶解在硝酸或高氯酸中，用湿（化学）法使贵金属与铅分离，然后测定各个贵金属。

1．用硝酸溶解

当铅扣被硝酸溶解时，铅扣中铂、钯、铑、铱的走向在文献[50]中已有报导。钯能被硝酸（1∶2）溶解，几乎全部进人溶液中；铱完全不被硝酸（1∶4）溶解，全部留在残渣中；极小部分的铑和铂被硝酸（1∶4）溶解，大部分留在残渣中。但是铜（1克以上）进人铅扣后，铱、铑和铂在硝酸（1∶4）中的溶解度增加，铑和铂各有15%溶解在硝酸中，25%的铱被硝酸（1∶4）溶解。用硝酸溶解铅扣，除钯外，大部分的铂、铑、铱留在残渣中，又有一部分进人溶液中，没有达到定量分离的目的，给以后铂族金属与铅的分离带来麻烦。所以，硝酸溶解铅扣法在当时没有得到应用。

自原子吸收分光光度法出现以后，利用贵金属在硝酸中不同的溶解性能，硝酸分解铅扣法作为贵金属的分离手段才能得到发展。文献[61]报导了用硝酸分解铅扣，作为金与银的分离方法。铅扣中的银随铅溶解，全部进人溶液，金留在残渣中，过滤。用原子吸收分光光度法测定滤液中的银。滤纸上的金用王水溶解后，用原子吸收分光光度法测定之。

此法又有进一步的发展[56]，用硝酸分解铅扣后测定Ag、Au、Pd，Pt。Ag完全被硝酸溶解，Au全部留在残渣中，溶液中和残渣中各有一部分Pd、Pt。在分解铅扣后的硝酸溶液中，加人5～7毫升二乙撑三胺络合银和铅，溶液过滤到200毫升容量瓶中，滤纸上残渣保留。从200毫升滤液中取出5毫升用原子吸收光谱法测定银。留下滤液转入烧杯中，用碲共沉淀回收滤液中的Pd、Pt。用原滤纸过滤，滤纸和沉淀放到原烧杯中，加王水溶解贵金属，过滤，滤液中加人硫酸镉，硫酸铜后用原子吸收光谱法测定Au、Pd、Pt。

文献[70]报导成功地用硝酸分解铅扣，使金、银、钯与铅分离。铅扣与1克汞混合，在稀硝酸中分解。铅扣与汞接触后，表面马上被汞齐化，用300毫升15%的硝酸在80°C时溶解，直到残渣剩下25～100毫克为止。在此条件下，银、金、钯不被稀硝酸溶解，95%以

上的银、金、钯富集在剩下的毫克量的铅汞混合物中，因此可将悬浮液倾出，保留残渣，残渣可以被5毫升65%的硝酸溶解，加入浓盐酸后加热蒸发，逐去硝酸根，在水浴上蒸干。干渣溶解在氢溴酸中，稀释到10毫升，用原子吸收分光光度法测定。此法测定的结果要比铅扣灰吹法所得的结果略微偏低些，特别是银的结果比较明显，高品位的银偏低得多。方法的精密度也不如铅扣灰吹法。

2．用高氯酸溶解

含贵金属的铅扣，不经灰吹直接溶解在酸中，并能将贵金属从含大量铅的溶液中定量分离出来，能在一个铅扣中同时测定包括锇在内的七个贵金属，已获得成功。文献[24～27]介绍，将铅扣置于300毫升70%的高氯酸和30毫升冰醋酸中，在160～180°C下加热溶解，铅

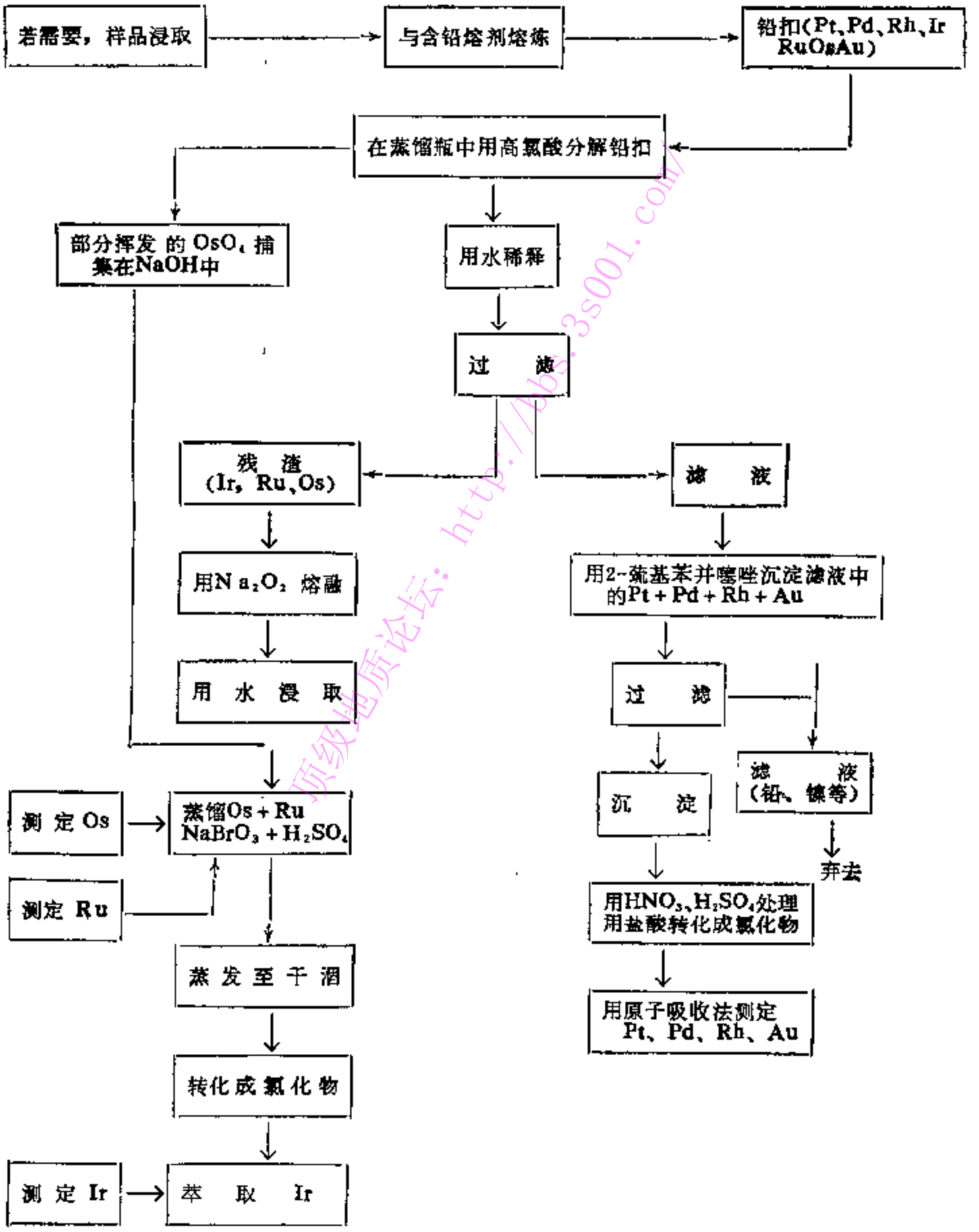


图 3-9　铅试金——湿法分离法的流程简图[26]

质级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

扣中的金、铂、钯、铑定量地被高氯酸溶解，与铅一起进入溶液中。钌和铱完全不溶解，呈黑色残渣沉在烧杯的底部，锇部分地留在残渣中，部分锇在溶解过程中成四氧化锇气体逸出，所以铅扣要在蒸馏瓶中溶解，把逸出的那部分四氧化锇收集在氢氧化钠溶液中。钌、铱和部分锇的黑色残渣在锆坩埚中与过氧化钠熔融。熔融物用水浸取，移入蒸馏瓶中，硫酸酸化后，用溴酸钠将锇、钌蒸馏出来[25]，按硫脲比色法分别测定锇、钌。留在蒸馏瓶中的铱[24]用2-巯基苯并噻唑萃取，铱的萃取液蒸干并用硝酸和高氯酸破坏，然后用溴化亚锡比色法或原子吸收分光光度法测定。

高氯酸铅和醋酸铅溶液中的金、铂、钯、铑可被2-巯基苯并噻唑[26]或硫代巴比土酸[71]定量沉淀，沉淀滤出，与大量铅分离。含贵金属的沉淀被硝酸和硫酸破坏之后，用原子吸收分光光度法分别测定金、铂、钯和铑。七个贵金属的铅试金——湿法分离法的流程简图（图3-9）如下[26]。

这个方法获得成功的关键在于用高氯酸和醋酸分解铅扣时，能获得铱、钌、锇与金、铂、钯、铑的定量分离，以及成功地运用了2-巯基苯并噻唑或硫代巴比土酸从大量铅的溶液中把金、铂、钯、铑定量地沉淀，而铅不被沉淀，从而得到与大量铅的分离。

一个含已知量金、铂、钯、铑和铱的镍冰铜样品，经试金熔炼，所得的铅扣用上述方法进行分解、分离和测定。这五个贵金属均能得到满意的回收，测定的精密度也很好，其结果详见表3-37：

表 3-37　铅试金——湿分离法测定镍冰铜中的金、铂、钯、铑、铱的结果

（样品中含4.790毫克铂，2.680毫克钯，0.465毫克铑，0.123毫克铱和0.239毫克金）

	铂（毫克）	钯（毫克）	铑（毫克）	铱（毫克）	金（毫克）
平均值	4.784	2.670	0.463	0.120	0.235
标准偏差	0.03	0.02	0.003	0.007	0.006
相对标准偏差	0.6	0.6	1.33	5.7	2.5
回收率（%）	99.87	99.63	99.57	97.56	98.33

铅扣直接用高氯酸分解，不经灰吹，免除了贵金属在灰吹过程中的损失（特别是锇、钌、铱的严重损失），以致获得良好的回收率，这种方法特别适用Os、Ir、Ru的测定，也适用于七个贵金属的同时测定。

有人对铅试金——湿法分离与铅试金——灰吹法、锡试金法、镍锍试金法作了比较[27]，用这四种方法测定了南非矿样，加拿大矿样以及镍冰铜、黑砂等样品中的贵金属。用铅试金——湿分离法测得的结果均高于用其它三个方法测定的结果，这说明了这个方法捕集和回收样品中的贵金属是可靠的。

七、分金

分金一般是指灰吹后的金、银合粒，用硝酸把其中的银溶解掉，金被分离出来，称为分金。这也是金银之间的相互分离。操作简便，效果良好，是目前常用的金银分离手段。

1．分金操作

从灰皿上取下合粒，观察其颜色和形状。一般合粒的形状为圆球形，表面光洁，呈银白色。如果合粒的颜色是黄白色或黄色，表示合粒中金的成分很高，这样的合粒中的银不

被硝酸溶解或者溶解不完全，要补加银到合粒中，使合粒中的银量为金量的三倍以上，再进行分金。合粒表面粗糙不平或呈结霜状，可能含有铂。

取下合粒，在铁砧上锤成薄片、称重、此为金和银的合量（B）。放入上过釉的25毫升瓷坩埚中，在650～700°C退火几分钟，冷却后，加入煮沸的硝酸（1：7）20毫升，在蒸气浴（或低温电热板）上加热。锤扁的合粒应立即与硝酸反应，合粒由银白色变为黑色，并放出氧化氮气体。在加热时，坩埚中的硝酸溶液不应沸腾，如见黑色的合粒薄片在溶液中翻上沉下，即示加热温度太高，有可能使金片分散。加热20～40分钟，反应停止后，用倾泻法将硝酸银溶液倾出。再加沸热的硝酸（1：1）20毫升，第二次分金的操作和第一次相同。倾出硝酸溶液后，用热的蒸馏水洗涤三次，然后把瓷坩埚放在电热板上低温加热，使合粒干燥，再把坩埚移到高温电炉上将金粒退火，这时金粒便从黑色的无定形状态变为黄色的纯金。金粒冷却后称重，为金的重量（A）。前后两个重量的差值（B－A）就是银的重量。

在分金过程中有极小部分的金损失在分金溶液中，同时也有一小部分的银留在金粒中。金的损失量和合粒中的留银量是与合粒的退火、硝酸浓度、分金温度等因素有关。

2．硝酸的浓度

分金时所用的硝酸，一般先用1：7的，然后用1：1的。对于含银高金低的合粒用1：8或1：10的硝酸，分金一次即可。硝酸的浓度应根据合粒中金与银的比例而定，若合粒中银的比例高，则所用的硝酸浓度要小。反之，当合粒中金与银的比例增大时，要用较浓的酸来分金。也有文献介绍[7]，先用1：4硝酸分金后，再用1：1的硝酸。但是第一次不要用比1：4更浓的酸来分金。因为酸度加大，使金在硝酸中的损失增加。采用二次分金，先稀酸后浓酸，不可颠倒。若第一次使用了浓酸，则硝酸与合粒的反应剧烈，合粒易分散，影响金的称重，也使金在硝酸中的损失增加。

3．分金的温度

硝酸溶液的温度对金粒的分散很有关系。如将合粒投入冷稀硝酸中，随后加热，金粒易分散。正常的分金应将合粒投入沸热的硝酸中，银溶解完全后，金成一片。分金温度太高，达到了沸腾，也有可能使金粒分散。

分金的温度适当的提高，可使银在合粒中的残留量减少。曾有文献[30]作了温度试验。取20毫克金与6.6倍的银混合后，放在铅箔中灰吹，合粒先后在10毫升不同温度的1：4和1：1的硝酸中分金。分金后，把金粒溶解，用原于吸收分光光度法测定金粒中的银，求得银在金粒中的残留率。用78°C的硝酸分金，金粒中留银0.98%；83°C留银0.81%；94°C留银量进一步减少，为0.54%。因此在蒸气浴上分金，能获得适宜的温度。

4．合粒的退火

锤扁后的合粒，在分金之前，要在瓷坩埚中退火几分钟，可以使合粒中的留银量降低，以及减少金在硝酸中的损失。

灰皿上的合粒从炉于中取出后，在冷却过程中，因为金的熔点高，首先凝固的是Au/Ag比率很高的合金，形成晶核。进一步冷却，相继在晶核上凝固的金银合金，Au/Ag比值逐渐减小，最后凝固的部分是富银的金银合金。

合粒锤扁后，边缘上是富银合金，分金时金的微粒易破裂而损失在硝酸中，富金的晶核部分分金后又会残留多量的银。如果锤扁的合粒在650～700°C退火，合粒内部能发生扩

散作用，破坏了晶核，并消除了富金和富银部分。因此退火后的合粒，分金时能降低金的机械损失和银的残留量。

文献[7]证实了这点。用金、银和Ag^{110}制成合粒，分四组进行分金试验。

试验A。合粒在煮沸的1：4硝酸中分金5分钟。加几滴浓硝酸，再煮沸5分钟，倾出硝酸，用水洗涤三次。金粒干燥，退火后，计数Ag^{110}的放射性强度。

试验B。将合粒锤扁，然后按试验A进行处理。

试验C。合粒锤扁，在650～700°C退火几分钟，然后按试验A进行处理。

试验D。将合粒按试验C那样锤扁和退火，然后用1：4硝酸分金5分钟，倾出酸，再用1：1硝酸分金5分钟，水洗三次，金粒干燥、退火。

四组试验的结果见表3-38。它表明合粒退火后分金，可使留银量明显的减少。

表 3-38 分金后金粒中银的残余量

试验组	A	B	C	D
测定次数	16	16	95	16
金重（毫克）	0.234～0.982	0.738～1.756	0.068～1.992	0.310～1.896
平均留银量（%）	0.678	0.649	0.291	0.131
标准偏差	0.315	0.377	0.125	0.028
变动系数（%）	46.5	58.1	43.0	21.4

在正常的分金条件下，金在硝酸中的损失很小，可忽略不计。文献[7]报导，将169次分金的酸及洗涤水收集在一起、过滤，测定滤纸上的金量。169个重量为0.03～18.15毫克的金粒，金的总重量为171.92毫克，滤纸上收集的金是0.043毫克，分金中损失的金仅占0.025%。

八、铅试金法在测定贵金属中的应用

虽然一些新的试金法和原子吸收分光光度法出现以后，显示出它们对某些贵金属具有明显的优越性，并已应用于例行分析中，效果较好。但是铅试金法仍具有某些优点，目前还是应用得很广的一种富集贵金属的手段。

1．金

金的铅试金法是已知最可靠的金的测定方法之一。目前在地质、矿山、冶炼部门还是以铅试金法作为金的标准方法。不论对ppm级的地质样品，或者是高达百分之几十的选冶产品，用铅试金法都可以获得可靠的结果，满足生产上的要求。分析效率较高，半天或一天内能测定一批样品，适应性强，几乎能适应所有的样品，包括那些目前用湿法分析还解决不了的辉锑矿在内。

2．银

铅试金法富集银的优点是效果好，银在熔渣中的损失小。缺点是氧化铅中有银的空白以及灰吹时银的损失较大（与金相比较），特别对低量银，灰吹的损失非常可观。由于这两个因素，用铅试金重量法测定低品位的银是不易得到可靠的结果。目前低、中品位的银的测定，已被原子吸收分光光度法所代替。但是用铅试金重量法测定高品位银的样品，仍具有准确、快速、重现性好等优点。当银量高时，氧化铅中的空白可以忽略不计。银在灰吹过程中相对损失量也很微小，因为银在灰吹时的损失是与合粒的比表面有关。当合粒的

顶级论坛 http://bbs.3s001.com/

重量大时，比表面小，银的损失率也小。文献中已有记载：银在0.21毫克和1.82毫克时，灰吹时相应损失31.2%和5.8%[72]。灰吹25毫克银，损失2.3%[6]。银量到200毫克时，损失只有1.03%（见表3-23）。普用铅试金重量法测定含银1%的矿样，平行样品分析结果的相对偏差只有1%左右，测定含银24%的阳极泥，两个结果的精密度可达0.3%。这类样品如果用湿法分析，在溶解样品和分离的过程中都会遇到不少困难。

也有文献[51]介绍，用渣化法来减小铅扣的重量，代替经典的铅扣灰吹法，避免银在灰吹时可观的损失。试金铅扣经二次渣化法处理，减缩到2克左右，取出，用硝酸溶解，加入5～7毫升二乙撑三胺，络合银和铅。过滤后用原子吸收分光光度法测定滤液中的银。滤纸上的金用王水溶解后，用原子吸收分光光度法测定之。此法测定金、银的结果，与地质标准参比样品金、银的鉴定值相一致。

3．铂、钯

用铅试金法捕集和分离地质样品中的铂、钯，具有快速、可靠等优点，是目前常用的富集铂、钯的手段。铅试金熔炼后，铅扣通过灰吹，可以将包括碲在内的干扰元素除去。碲是严重干扰铂的分光光度法测定的一个元素。目前除灰吹法外，能将碲与铂定量分离的方法还不多见。灰吹后所得的银（或金）合粒，成分简单，有利于用各种方法测定铂、钯。

目前矿石样品中铂、钯的例行分析，普遍应用铅试金法。文献[65]中比较了矿石中测定铂的各种方法：铅试金—原子吸收光谱法、铅试金—发射光谱法、铅试金—X射线荧光光谱法、铅试金—无火焰原子吸收光谱法和湿法。认为铅试金—原子吸收光谱法最好，它的准确度和精密度与湿法分析不相上下，但分析速度快的多，且操作简单。用铅试金法捕集铜、镍矿中铂、钯时，存在镍的干扰，因此，对于高硫高镍样品，不如用镍锍试金法捕集有利。

4．铑

铅试金法捕集铑的效果很好。有1毫克金保护下，铑的灰吹损失很小，而且铂、钯也同时定量地富集在金粒中。金粒用发射光谱法测定，可以同时测定铑、铂、钯。灵敏度很高，可达千分之几克/吨[69]。

5．铱

用铅试金法捕集铱，有5毫克铂保护下灰吹，铑、铱同时富集在铂合粒中。铂合粒经高温灼烧，王水溶解，分离铂后，可用催化比色法测定铱，催化极谱法测定铑。此方法可以测定10^{-3}克/吨铱、铑的矿样[52]。

样品用铅试金熔炼，碲和银作为灰吹保护剂，铱和金、铂、钯、铑、钌同时富集在碲银合粒中，发射光谱法测定，一次可以同时测定六个贵金属。其中铱的回收率在96%以上，测定范围0.002～1.0克/吨(1)，变差系数9.8%。

6．钌、锇

铅试金能定量地捕集钌、锇。但是在灰吹时损失严重。如果不经灰吹，铅扣直接用高氯酸分解，把钌、锇以四氧化物的形式蒸馏出来，也能得到定量的回收。用高氯酸分解铅扣时，反应非常剧烈，有一定危险，同时要使用大量昂贵的高氯酸。单独测定锇、钌，不如

（1）张石林、张士通，铅试金光谱法同时测定矿石中微量金、铂、钯、铑、铱、钌，1979。

碱熔蒸馏法方便。因为这些因素限制了铅试金法在锇、钌单独测定中的应用。

九、铅试金的操作要点

虽然铅试金的配料有各种不同的方法，如面粉法、硝石法、铁钉法等，这些方法都有其特点和不同的要求。但是，它们的共同点是都用铅作为捕集剂。铅的熔点低(327.4°C)，比重大，易与熔渣分离，这是铅试金的优点。也因铅的比重大，易于沉降，如若没有掌握操作要领，在造渣期间升温过快，使铅沉降得太快，会影响捕集效果。

造渣期，在温度800°C左右时应保持20～30分钟。这时坩埚内的物料开始熔化，成粘稠的糊状物。配料中的氧化铅也已经还原成微粒状的金属铅。由于试剂之间及试剂和试样之间起作用，产生的气体（如二氧化碳等）要冲出熔融体。当气体冲破糊状的熔融体时，发出响声，气体的逸出起了搅动作用，使糊状物不停地蠕动。糊状物的蠕动，使金属铅粒上下左右的移动，增加了铅粒攫取贵金属的机会，当铅粒与试样中暴露出来的贵金属一接触，就把贵金属捕集到融铅中，贵金属被铅捕集主要在这个时期。当微粒铅相互碰撞，颗粒增大到一定程度时，就开始下降，在下沉的途径中，遇上暴露出来的贵金属，也能把它捕集到铅中，但这种捕集的机会比较少。如果在造渣期间升温太快，试剂与试样之间的作用还未完全，试样中的贵金属还未全部暴露出来，铅粒还未充分地捕集贵金属，因温度升高熔融体变得稀薄，铅粒沉到了坩埚底部，致使捕集贵金属的效果不好，常常因此面得到偏低的结果。

气体逸出时产生的响声，在炉外也能听到（指电炉）。当响声停止，表示坩埚内的反应基本结束，可以迅速升温，使熔渣的粘度降低，让捕集了贵金属的铅粒顺利地下沉，达到铅扣和熔渣的分离。根据试样的性质和采用的配料方法，升温到所需的温度后，保持10～15分钟，即可以出炉。

试金中所用的试剂和试样要充分混匀，增加它们之间的接触面，以便熔炼时试剂与试样之间的反应顺利地进行。试剂的颗粒要细，这样反应后生成的铅粒微小，比表面大，从而增加了捕集贵金属的机会。试样磨得越细，其中的贵金属越容易暴露出来，因面提供了被铅捕集的条件。

同时要注意贵金属的玷污。随着铅试金捕集贵金属范围的扩大，现在铅试金法已经不局限应用于金、银了，还用来做铂、钯、铑、铱的富集，甚至也用铅试金法来富集锇、钌。在富集这些贵金属时，常常加入其它种贵金属作灰吹保护剂，这些作为灰吹保护剂的贵金属在另一场合又是被分析的对象。因此，必须保持所用器皿、桌面、工具的清洁。若掉以轻心便会玷污试样和试剂，引起技术事故。在试样的加工和熔炼过程中，也要避免高品位的试样玷污低品位的试样。因玷污面造成的技术事故常常不易察觉，错误的结果继续产生，这点应引起充分的注意。

第五节　铋试金法

近年来，我国研究出一种新的试金方法—铋试金(1)，它能定量地捕集所有的贵金属，铋扣也能在灰皿上灰吹，简便面快速地使贵金属与铋分离，而且铋和铋的化合物毒性很小，因此铋试金是一种很有发展前途的试金方法。

（1）张石林、屠惠民，铋试金富集矿石中贵金属的研究，1979。

一、贵金属的捕集

贵金属在高温时能与铋形成一系列合金或金属互化物[12]，例如：AuBi (240°C)、IrBi(0.7原子%的Ir)260°C、Bi_3Pd_5、Bi_2Pt、Bi_4Rh、BiRu(含Ru10～20%)、BiO_s（含O_s10～20%）能溶解在铋中。在自然界中，几乎所有的铋矿物中都含有金、银，有的铋矿物（如铋碲铂钯矿）[36]中含有铂、钯。金属铋和金属铅有较大的比重（在10克/厘米^{3}左右），氧化铋的还原温度也较低，铋试金和铅试金的条件基本相同，只是在配料时用氧化铋代替了氧化铅。铋试金捕集贵金属的能力很强，能定量地富集在合粒中。其结果分别见表3-39、40。

表 3-39 铋试金富集金的回收率和损失

加入金（微克）	测定次数	合粒中		灰皿中		熔渣中	
		微克	%	微克	%	微克	%
100.0	4	97～102	97～102	1.5～2.0	1.5～2.0	<1.0	<1.0
1000.0	4	990～1020	99～102	12～20	1.2～2.0	3～5	0.3～0.5
5000.0	4	4990～5020	99.8～100.4	18～40	0.36～0.80	10～18	0.2～0.36

表 3-40 铋试金富集银的回收率和损失

加入银（微克）	测定次数	合粒中		灰皿中		熔渣中	
		微克	%	微克	%	微克	%
500.0	3	500～514	100～103	8～10	1.6～2.0	<1	<1
3000.0	3	2900～3000	97～100	24～30	0.8～1.0	2～4	0.07～0.13
5000.0	3	4900～5100	98～102	25～40	0.5～0.8	4～5	0.08～0.10

表 3-41 铋试金富集微量金、铂、钯的回收率和损失

加入量（微克）	测定次数	合粒中（微克）			灰皿中（微克）			熔渣中(微克)		
		金	铂	钯	金	铂	钯	金	铂	钯
各加 5.0	3	4.0～5.2	4.5～5.1	4.8～5.2	0.4～0.5	0.3～0.6	0.3～0.4	<0.3	<0.1	<0.05
各加20.0	3	19.0～21.0	18.6～20	19.0～21.0	0.4～0.6	0.3～0.8	0.3～0.5	<0.3	<0.1	<0.05
各加50.0	3	48～52	47～51	49～52	0.5～0.7	0.7～0.9	0.6～0.7	<0.3	<0.1	<0.05

1．铋试金的配料

高温时液态金属铋的比重（10.67克/厘米^3）和液态金属铅的比重（10.667克/厘米^3）很接近，氧化铋和氧化铅的还原温度都比较低，所以铋试金和铅试金的条件基本相同。但是铋试金与铅试金之间还有一些差别。

（1）铋试金富集贵金属的选择性

从表3-5可知，氧化铋的形成热（－45.6千卡/克原子氧）比氧化铅的形成热（－52.1千卡/克原子氧）小，氧化铋要比氧化铅更容易被还原剂还原成金属。因此，在铋试金熔炼

表 3-42　铋试金富集微量铑、铱、铂的回收率和损失

加入量（微克）	测定次数	合粒中（微克）			瓷皿中（微克）		
		铑	铱	钌	铑	铱	钌
各加 1.0	3	0.95～1.05	0.96～1.02	0.94～1.01	0.04～0.05	＜0.1	＜0.05
各加 3.0	3	2.90～3.05	2.95～3.10	2.85～3.00	0.05～0.06	＜0.1	＜0.05
各加 7.0	3	6.7～7.2	6.8～7.1	6.6～6.9	0.10～0.12	0.10～0.15	＜0.05～0.06
各加10.0	3	9.7～10.2	9.8～10.4	9.4～9.6	0.15～0.20	0.15～0.21	0.06～0.09
加入量（微克）	测定次数	灰皿中（微克）			熔渣中（微克）		
		铑	铱	钌	铑	铱	钌
各加 1.0	3	＜0.05	＜0.1	＜0.05	＜0.05	＜0.1	＜0.05
各加 3.0	3	＜0.05	＜0.1	＜0.05	0.05～0.06	＜0.1	＜0.05
各加 7.0	3	≤0.05	＜0.1	＜0.05	0.05～0.07	＜0.1	＜0.05
各加10.0	3	＜0.05～0.07	＜0.1	≤0.05	0.10～0.15	0.10～0.12	＜0.05

表 3-43　用铱^{192}检查铱的回收和损失　单位（脉冲/40秒）加入1308

合粒中		瓷皿中		灰皿中		熔渣中	
脉冲数	%	脉冲数	%	脉冲数	%	脉冲数	%
1278～1366	98～104	8～24	0.6～1.8	4～6	0.3～0.5	4～7	0.3～0.5

注：测定次数10次。

时，镍、砷、锑的氧化物更不容易（与铅试金比较）还原成金属。又因氧化铋的碱性要比氧化铅弱得多，也比氧化亚铜、氧化铜、氧化镍的碱性弱（见表3-7）。在与二氧化硅造渣时，氧化亚铜、氧化镍先于氧化铋与二氧化硅结合生成硅酸盐渣。由于以上两个原因，铋试金捕集贵金属的选择性好。氧化铋排除铜、镍、砷、锑的氧化物进入渣中的能力强，因此进入铋扣的杂质少。配料的氧化铋的加入量不必象铅试金中那样要加入大量氧化铅，可以适当的减少。在以下的配料方案中：

碳酸钠	氧化铋	硼砂玻璃	二氧化硅	面粉
40克	70克	50克	10克	4克

分别加入 6 克氧化铜、 3 克氧化镍、10克氧化锑进行试金熔炼，所得的铋扣仍然可以顺利地进行灰吹。如果降低熔渣的硅酸度，这些杂质元素的允许量还可以增大。

（2）造渣时氧化铋的二氧化硅当量

铋以三价形式存在于熔渣中，生成相同硅酸度的熔渣。 1 克三氧化二铋需要的二氧化硅大约是 1 克氧化铅需要二氧化硅的1.5倍。例如形成 1 硅酸度的熔渣（$2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$）1 克三氧化二铋需要0.197克二氧化硅，在同样情况下，1克氧化铅只需二氧化硅0.134克，因此，在氧化铋造渣时，要按照它的二氧化硅当量来计算。

（3）各种还原性物质对三氧化二铋的还原力

各种还原性物质对三氧化二铋的还原力相应地要比它对氧化铅的还原力小。以面粉还原三氧化二铋为例：

$$4Bi_2O_3 + C_6H_{10}O_5 = 8Bi + 6CO_2 + 5H_2O$$

按上式计算，1克面粉在理论上可以还原出$\frac{8\times209}{162}=10.3$克铋，因面粉不纯，实际还原力只有8左右。面粉对氧化铅的理论还原力是15.3，实际还原力在12左右。因此要还原出同样重量的铋扣，配料中的面粉要适当的多加。现将几种样品的配料列于表3-44中，以供参考。

表 3-44 铋试金的配料表 （单位：克）

样品名称	样重	碳酸钠	氧化铋	硼砂	SiO_2	硝石	面粉	扣重
石英脉矿	50	70	45	15	—	—	5	40
含砷原精	40	70	45	20	15	—	5	37
铜绿矿	30	60	55	28	20	—	3	35
铅精矿	20	25	60	25	5	12	—	35
砷精矿	30	60	60	30	5	17	—	37
铜精矿①	20	40	60	硼酸 50	10	—	4.5	37

① 该样品含黄铜矿90%左右，矿样焙烧后再配料。

2．铋试金的熔炼

铋试金的熔炼条件与铅试金基本相同。但两者之间不同点是：

1）金属铋在高温时的抗氧化性能比金属铅强，因此铋试金能经受起在高温条件下长时间的熔炼。坩埚于900°C进炉，经1～3小时升温到1100°C，并继续熔炼1小时，也不致使铋扣有明显的减小。熔渣的硅酸度在0.5～2.5范围内，铋均具有良好的成扣性能。

2）由于金属铋性脆，易碎，在分离矿渣时不能猛击铋扣，以免将铋扣打碎。铋在凝固时体积膨胀（其膨胀率为在熔点时固体体积的3.32%），这有利于铋扣和熔渣的分离。铋在体积膨胀时，会在铋扣的上部长出柱状或片状的金属铋并插入到矿渣中，应注意将这部分铋回收。

二、铋扣的灰吹

1．灰吹机理

铋扣的灰吹机理和铅扣灰吹相同。氧化铋的熔点是820°C，铋扣在此温度下被空气氧化生成熔融的氧化铋，液态的氧化铋在毛细管力的作用下被灰皿吸收。贵金属在高温时不被氧化，不被灰皿吸收，达到贵金属与铋的分离。

2．灰吹条件

1）灰皿。铋扣在骨灰灰皿上进行灰吹时，灰皿表面被氧化铋侵蚀得粗糙不平，冷却时灰皿又易开裂，不但会增加贵金属在灰吹过程中的损失，有时导致整个实验的失败。铋扣在致密的、机械强度大的镁砂灰皿上进行灰吹，灰吹后的表面光滑，也未发现有开裂现象。

2）温度。虽然金属铋在300°C左右就开始被空气氧化，但氧化铋的熔点是820°C，因此灰吹的温度必须控制在820°C以上，液态的氧化铋才能被灰皿吸收。灰吹的温度越高，贵金属的损失越大，因此灰吹的温度应尽量控制得低些，但灰皿的温度不得低于820°C，否则会产生冻结现象。在820°C（马弗炉表头指示温度）可以很顺利地进行灰吹，这时的灰吹速度是0.6克/分钟左右。氧化铋较氧化铅难挥发，它的沸点是1890°C，仅当温度达到950°C

时才有觉察出来的挥发。所以铋扣在灰吹时不论如何控制温度和空气流量，在灰皿上得不到羽毛状的氧化物结晶。灰吹后灰皿呈棕黄色。

3．灰吹的程序

铋扣的灰吹程序与铅扣灰吹相同。灰皿放在900°C马弗炉中预热半小时，使灰皿中存在的有机物和碳酸盐彻底除尽，防止灰吹过程中发生铋液的跳溅。铋扣放入已预热的灰皿中，炉门关好，铋扣立即熔化，上面复盖一层黑色的熔渣。一、二分钟后熔渣消失，呈现光辉的镜面，铋开始氧化，脱皮以后将炉门微开，让空气进入炉膛，炉温可降到820°C左右。由于氧化铋的挥发性小，在整个灰吹过程中几乎看不到氧化铋的蒸气（当温度达到950°C，才看到氧化铋明显的挥发），氧化铋几乎全部被灰皿吸收。

在820°C左右灰吹，不能将银珠中的铋全部除去，银珠中含铋可达30%左右。由于铋扣的灰吹温度比铅扣的灰吹温度低，它与银的凝固温度（960°C）相差较大，银珠中的铋尚未来得及氧化，合粒已经凝固。因此在灰吹终止时看不到象铅扣灰吹结束时的闪光现象。但是在灰吹过程将要结束时，可以看到氧化铋象云彩一样在珠子上移动的炫色光辉。随着合粒变暗，合粒开始凝固，灰吹就此结束。

为了除尽最后一滴铋，最后的灰吹温度应达到850～900°C。在这样的温度下进行灰吹，可以看到象铅扣灰吹那样的炫色和闪光现象，不过银的损失将要加大，损失量多达10%。由于有大量银存在，金、铂、钯的灰吹损失仍然是很小的。

4．灰吹时杂质的影响和标志

在试金时，矿样中少量的铜、镍、砷、锑以及硒、碲将随同待测的贵金属进入金属铋中。为了试验这些杂质元素进入铋扣以后对灰吹的影响，分别取35克金属铋，加入各种杂质金属进行灰吹。各种杂质金属对铋扣灰吹的影响情况如下：

铅：铋扣中含铅量不论多少，均不影响灰吹的进行。当铅量高时，灰吹的温度要提高到850°C左右。

铜：2克以下的铜不妨碍铋扣灰吹的进行，灰吹以后灰皿呈黑色。当铜量太多时，灰吹以后的灰皿上可以看到大小不一的铜粒。

镍：30毫克以下的镍不妨碍铋扣进行灰吹。灰吹后，灰皿上部留有绿色的氧化镍。镍太多时会使灰吹无法进行，即产生“结壳”现象。

砷和锑：它们分别在0.5克以下不妨碍铋扣进行灰吹，只是在灰皿上部生成一些“黄渣”，同时还可以看到灰皿上将冒出大量的白烟（即砷、锑的氧化物）。当锑大量存在时，由于“黄渣”复盖了铋的表面，将使灰吹无法继续进行。

硒和碲：它们分别在0.5克以下不妨碍铋扣进行灰吹，只是在底部留有白色的痕迹。在灰吹过程中碲的除去是比较慢的，为了把合粒中碲除尽，务必提高后期灰吹温度，否则合粒中会含有一定量的碲。

三、铋试金法的应用

铋试金法可应用于各种样品中贵金属的分析。

1．银的测定

富集银后的铋扣在820°C进行灰吹，银的灰吹损失可以控制在2%以下，整个铋试金过程中银的回收率不低于97%（见表3-40）。因为试金合粒中含有铋，含铋可达30%，银的测定不能采用重量法和铋对银有干扰的其它分析方法。采用了酒石酸掩蔽铋，氯化铵—氢氧

化铵底液极谱法测定这种含铋合粒中的银，效果很好。例如用铋试金极谱法测定铅精矿20次，平均结果为980.1克/吨。变差系数为2.5%，铅试金重量法测定的结果是970.2克/吨。

2．金的测定

金在整个铋试金过程中的回收率不低于98%。由于合粒中含有铋、铋与金、银形成共晶（二元或三元）或金属互化物，在硝酸的作用下，使金粒破碎，因此这种含铋合粒中的金不宜用重量法测定，故此采用硝酸分金后用氢醌容量法测定。

为了除尽合粒中最后一滴铋，必须提高灰吹后期的温度。由于有银的保护，在850～900°C进行灰吹，金、铂、钯的损失是很小的，它们在整个铋试金过程中均可以定量回收（见表3-39、3-41)。当银合粒中含金量高时，可以用重量法或容量法测定。用重量法测定的结果见表3-45。

表 3-45 铋试金——重量法测定矿石中的金

矿样名称	石英脉矿	含砷原矿	砷精矿	铅精矿
测定次数	36	49	18	16
对照结果①(克/吨)	11.34	1.96	53.5	5.5
平均结果（克/吨）	11.16	1.99	54.0	6.0
标准偏差（克/吨）	0.65	0.14	0.85	0.54
变差系数（%）	5.86	7.04	1.57	9.0

① 对照结果均为铅试金重量法所测定。

3．金、铂、钯的比色测定

矿样用铋试金法富集，含微量金、铂、钯的铋扣在820°C进行灰吹，后期灰吹温度提高到850～900°C，银合粒溶解后，用丁基罗丹明B和D.D.O.(双十二烷基二硫代乙二酰二胺)法连续比色测定金、铂、钯。该方法的灵敏度和精密度均能很好地满足地质样品分析的要求。数据见表3-46。

表 3-46 铋试金——比色法测定矿石中微量金、铂、钯

测定元素	金	钯	铂
测定次数	51	51	51
平均结果（克/吨）	0.16	0.15	0.345
对照结果（克/吨）	0.16	0.15	0.35
标准偏差（克/吨）	0.022	0.0092	0.018
变差系数（%）	13.6	6.0	5.3

4．发射光谱法测定金、铂、钯、铑、铱、钌

由于铑、铱、钌不溶于银中，所以银不能作铑、铱、钌的灰吹保护剂。为了同时测定样品中金、铂、钯、铑、铱、钌，采用了碲和银作灰吹保护剂以及两次灰吹法（即在灰皿上留铋灰吹，然后在放有硼砂的瓷皿上灰吹)，能同时将矿样中的金、铂、钯、铑、铱、钌六个贵金属定量地富集到10毫克左右的碲银合粒中，见表3-47。

资料(1)报导，采用发射光谱法同时测定合粒中金、铂、钯、铑、铱、钌六个贵金属元

(1) 张石林、屠惠民，铋试金富集矿石中贵金属的研究，1979。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

素。方法的灵敏度和精密度均能满足地质样品分析的要求。

表 3-47 铋试金——光谱法同时测定矿石中微量金、铂、钯、铱、铑、钌

测定元素	金	铂	钯	铑	铱	钌
分析次数	15	15	15	15	15	15
平均结果（克/吨）	0.15	0.33	0.16	0.11	0.027	0.028
对照结果（克/吨）	0.16	0.35	0.15	0.11	0.027	0.025
标准偏差（克/吨）	0.019	0.023	0.011	0.00113	0.0022	0.0024
变差系数（%）	12.7	6.9	6.9	10.3	8.1	9.2

第六节 镍锍试金法

镍锍试金法是继铅试金法以后另一个优秀的试金法，它适用于捕集铱、钌、锇等铂族金属。对于其它试金法熔炼时有困难的高硫高镍样品，镍锍试金法能充分发挥其特长。

镍锍试金法是以硫化镍、硫化铁（和硫化铜）组成的锍来捕集贵金属，其中起主要捕集作用的是硫化镍，因此又叫做硫化镍试金法或锍试金法。镍锍扣被粉化以后，可被盐酸溶解，银和铜、镍、铁等贱金属进入溶液，金和铂族金属留在残渣中。残渣中的贵金属可用发射光谱法、原子吸收分光光度法等方法测定之。溶液中的银可以直接用原子吸收分光光度法测定。

镍锍试金法有如下的优点[73]：

1）熔炼温度低。熔炼的温度条件和捕集剂的数量不受限制。

2）分析的物料中可含有达100%的镍或大量的铜。

3）对含有大量金属硫化物的试样不需要预先用化学法处理。

4）如试样必须预先焙烧，则焙烧渣中最终的含硫量不必严格限制。

5）硫化镍有足够大的比重（5.3克/厘米^3），便于与熔渣分开，并容易机械粉碎。

6）以后的处理和富集同时进行，并容易完成。

镍锍试金法已经广泛地应用于例行分析中，效果良好，快速简便，三、四天可以分析一批样品，每个样品测定6～7个贵金属。

一、试金原理和熔炼

在火法冶炼铜、镍时，已知贵金属进入锍相中，损失在熔渣中很小。工业生产上也用锍回收原料中的贵金属，只不过没有证实镍锍捕集贵金属是定量的、并能应用于试金分析中。

文献[74]首次报导应用硫化镍扣捕集南非金矿中的锇铱矿。经试金熔炼，硫化镍扣用盐酸分解，分离出大量的镍、铁。残渣用碱熔融，通过蒸馏、四氧化锇被盐酸吸收，用硫脲比色法测定溶液中的锇。后来又相继报导了用镍锍试金法捕集铂族金属和金的成功经验[15,16,75]。他们用了放射性化学法、原子吸收分光光度法、比色法和动力学法测定了各个贵金属在熔渣中的损失。文献[16]中报导，残留在熔渣中的贵金属小于4%（见表3-48）。这些资料都证明了镍锍试金法能定量捕集金和铂族金属。文献[73]在试验镍锍扣捕集金和铂族金属的同时，还试验了银在熔渣中的损失，平均损失2.6%。

文献[16]报导详细地试验了贵金属在熔渣中的损失。取碳酸钠、硼砂、玻璃粉各40

克，氧化镍12克、硫磺5克和面粉3克混匀后，加入微克量的贵金属，经试金熔炼，熔渣用化学法或再试金法检查，残留在渣中的贵金属少于4%，见表3-48。

表 3-48 一次镍试金后残留在熔渣中的贵金属量（%）

编 号	钯	铂	铑	铱	钌	锇	金
1	1.4	1.7	1.2	1.5	1.3	1.7	2.4
2	0.7	0.9	0.7	0.9	0.8	1.5	0.9
3	1.0	1.3	1.2	1.6	1.3	1.9	痕
4	0.4	0.5	0.4	0.7	0.7	0.8	<2
5	2.2	3.3	1.7	1.2	4.0	4.0	<2
6	1.8	2.9	0.8	1.6	1.3	1.5	<2
7					2.0	3.0	
8					1.5	2.2	
9					0.7	1.4	

注：1．1～3号为纯熔剂中加入钯、铂、金各200微克，铑20微克、锇、钌、铱各40微克。

2．4～6号为贵金属元素各50微克加入铜镍硫化矿中。

3．7～9号为一铜镍硫化矿，样中原有钌1.1微克锇1.5微克。

硫化镍是镍锍扣中的主要成分，它捕集贵金属的能力比硫化铜强得多，可以从贵金属在高冰镍各个组成中的分布来说明。高冰镍的形成和组分与镍锍扣很相似。某工厂生产的高冰镍含有硫化镍、硫化铜、铜镍合金和金属铜四个组份，这四种物质中的铂、钯、金、铱、铑的浓度按比例（以硫化铜为1来计算）表示(表3-49)。

表 3-49 贵金属在镍锍的四个组份中的分布

	硫化铜	硫化镍	铜镍合金	金属铜
铂	1	3.6	55.8	0.09
钯	1	4.3	55	0.11
金	1	1.7	46.6	0.1
铱	1	168	770	—
铑	1	30	159	—

单独的硫化镍成扣良好，能定量地捕集贵金属，而且容易被盐酸分解[16]。但是在样品分析时，样品中的铜、铁、钴也成硫化物的形式进入到扣中。镍锍扣中的铜不应超过10%，否则会生成很轻的付冰铜相（铜钠冰铜），它与熔渣混生，难以分离[73]。硫化铜成扣也好，但是进一步处理困难。硫化铁扣容易被酸分解，但是扣的机械性能不好，放置以后会自动剥落和粉化，而且硫化铁扣不易同渣分离。硫化矿中通常有大量的硫化铁，熔炼时一部分进入到镍锍扣中，一部分形成铁钠冰铜进入到熔渣中。在镍锍扣中硫化铁量占40%以下时，不影响扣的熔渣的分离，对试金扣的粉碎还有好处。利用硫化铁易剥落和粉化的特点，化害为利，含20～40%硫化铁的镍锍扣放在水中，试金扣会自行松散和粉化，可以省去镍锍扣用机械粉碎这一工序，不但节省了时间，也免除了破碎时的机械损失(1)。

配料中用硫磺作为硫化剂，加入量以10～15克为宜，对于含有硫化物的样品，或者以

(1) 林玉南等，锍锑试金光谱法测定矿石中的铂族元素，1976。

顶级地质论坛：http://bbs.8501.com/

硫化铁代替一部分硫磺时，硫磺的用量可以适当减少。单用硫磺作为硫化剂时，用量不应少于10克。否则锇、钌在渣中的损失增大。随着硫磺用量的减少锇、钌的损失就增加(1)，见表3-50。

表 3-50 硫磺用量对锇钌在渣中损失的关系

样品名称 \ 硫磺用量（克）	钌的损失（%）			锇的损失（%）			原试样中锇钌量	
	5.0	7.5	10.0	5.0	7.5	10.0	钌(微克)	锇(微克)
氧化铜镍矿	20.2	5.2	0.6	16.6	4.6	0.4	181.6	93.6
超基性岩	43.7	—	0.8	39.7	—	1.4	6.6	4.5

硫磺加入量不要过多，硫磺除了作还原剂和硫化剂外，多余的硫磺能溶解在镍锍扣中，扣中存在大量过剩的硫磺，给试金扣的溶解带来困难。溶解过程中硫磺被氧化剂氧化，生成的硫酸根给原子吸收分光光度法测定贵金属带来干扰[15]。用硫化铁代替一部分硫磺，既可避免镍锍扣中硫磺的过剩，又可使扣中含有适量的硫化铁，这样的试金扣放在水中能自行粉化。但是硫磺也不能完全不加，因为只用硫化铁做硫化剂时，试金扣用盐酸溶解时，锇的损失达10%以上。在加硫化铁的同时兼用1～2克硫磺作硫化剂，则锇的损失在5%以下(2)。配料中加入0.2克锑，所得的扣用盐酸溶解时，贵金属的损失量可以减少。

镍锍试金法中熔渣的硅酸度在1.5～2.0为好。在碱性熔渣中，大量的碳酸钠是脱硫剂，会阻碍锍的生成，因此一定要配成酸性熔渣。但是渣的酸度不要太大，否则熔渣很粘，不利于锍扣与熔渣的分离。

镍锍扣捕集贵金属的能力很强，试金扣的重量在12克以上能将50克样品中的贵金属捕集完全(3)。在另一资料[15]中也有同样的报导，25克硫化镍可以将100克样品中的贵金属完全捕集。

二、镍锍扣的溶解

贵金属被镍锍扣捕集后，扣中还有大量的金属硫化物与贵金属在一起，所以需要进一步地将贵金属分离出来。

镍锍扣不能进行灰吹，但是可以通过酸分解达到分离的目的。镍锍扣在稀硫酸（3～12*N*）中溶解得较快，而且贵金属不会转移到溶液中，在溶液中的损失小于2%，但是残渣中残留较多的铜、镍，给以后的测定增加了困难[73]。盐酸是溶解镍锍扣的理想溶制。溶解时试金扣中的硫成硫化氢逸出，铜、铁、镍以氯络合物的形式进入到溶液中，银也是以$H[AgCl_2]$进入溶液中。金和铂族金属留在残渣内（最后剩下毫克量的残渣），贵金属的富集倍数可达10000以上。

早在六十年代初期已经发现镍冰铜（组分类似于镍锍扣）可被盐酸分解，铜、镍被溶解，铂族金属保留在残渣中[79～81]。

最早用盐酸溶解硫化镍扣的方法[74]是把试金扣粉碎到100目，放在接有回流冷凝管的锥形瓶内，用盐酸（1：1）分解时可以减少与空气接触，硫化物完全溶解后，把残渣过滤

---

(1) 李其英，锍试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

(2) 林玉南等，锍锑试金光谱法测定矿石中的铂族元素，1976。

(3) 林玉南等，矿产综合利用，1973。

出来，用过氧化钠熔融，经蒸馏分离，测定硫化镍扣中的锇。

资料(1)中巧妙地利用硫化铁易剥落的粉化的特性，在镍锍扣中适当地增加硫化铁的成分，含硫化铁的镍锍扣放在水中会自行粉化，免除了麻烦而易损失的机械粉碎。他们将试金扣放在装有100毫升水的400毫升烧杯中，放置不久，扣在水中自行粉化成很细的粉末，加入100毫升浓盐酸，加热，镍锍扣的粉末逐渐被溶解。最后还剩下一些黑色絮状的硫化物，趁热在不断搅拌下加入50%的三氯化铁溶液5～10毫升，可把絮状沉淀溶解，使杂质进一步的减少。但是三氯化铁的加入会增加金在溶液中的损失，高达15%，铂族金属的损失量也稍有增加，见表3-51。

表 3-51 酸处理后损失于滤液中的贵金属（%）

编　号	钯	铂	铑	铱	钌	锇	金
1	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2	0.5	痕
2	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3	0.7	痕
3					0.3	0.2	
4					1.1	0.8	
5					3.8	4.6	13
6	2.9	4.1	1.8	0.9	0.7	1.3	15
7	2.3	2.9	0.4	1.6	1.8	1.8	
8					1.0	1.0	

注：1.1～4号用6N盐酸溶解；5～8号在盐酸溶解后还加入三氯化铁溶液。

2.3、4、7、8号的扣中原有钌1.1微克，锇1.5微克，余下皆含贵金属各50微克。

用浓盐酸溶解镍锍扣，92～97%的银进入溶液中、金和铂族金属的损失小于2%，但是当硫化氢停止析出后，不溶性残渣继续与盐酸接触，铂和钯的损失增大，钯的损失可达5～15%〔73〕。

曾发现用浓盐酸溶解镍锍扣时，锇的损失量可达10%，而用6N盐酸则降到1%以下(2)。

有资料(3)报导，用较稀的盐酸来溶解镍锍扣，可减小锇的损失。因为高温形成的锇的化合物比较特殊，它比其它五个铂族元素对酸的稳定性差，用大于6N的盐酸溶解锍扣，锇还是明显的溶解，而低于6N盐酸，则溶解得很少。用200毫升4.8N盐酸溶解锍扣，锇的损失比较小，贱金属硫化物一般在4小时内可溶解完全。

三、镍锍试金法的应用

镍锍扣经盐酸或盐酸一三氯化铁溶解后，剩下的包括贵金属硫化物在内的毫克量的残渣，成分比较简单，适合于用下列方法测定。

1．镍锍试金和锑试金富集原子发射光谱法测定〔16〕

用盐酸和三氯化铁溶解镍锍扣的残渣，用锑试金再次富集（详见本章第七节中的锑试金法），可将全部的铂族金属和金包含在锑珠内，并获得进一步的提纯，有利于用发射光谱法测定。做成了锑珠，很方便地将全部贵金属装入石墨棒中进行摄谱，一次可以同时测定除银外的七个贵金属〔16〕。

---

(1) 林玉南等，锍锑试金光谱法测定矿石中的铂族元素，1976。

(2) 林玉南等，矿产综合利用，1973，1。

(3) 李其英，锍试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

2．镍锍试金富集——动力学法、比色法和原子吸收法测定(1)

试样经锍试金和盐酸（2：3）处理试金扣后，残渣中的贵金属用动力学法、比色法和原子吸收分光光度法测定。其分析流程图如图3-10所示。

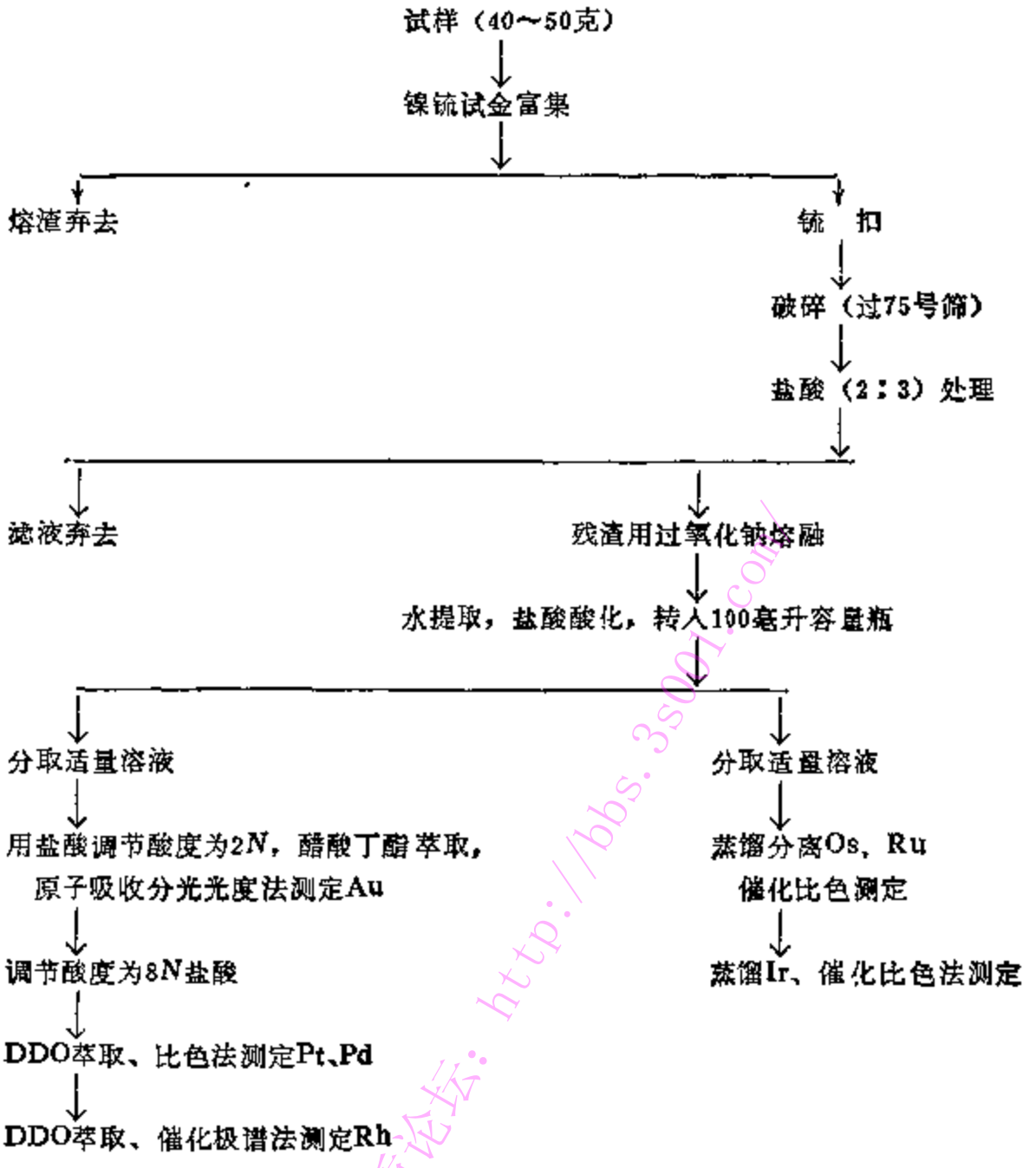


图 3-10　镍锍试金富集、动力学法、比色法、原子吸收光谱测定贵金属的流程简图

3．镍锍试金富集、原子吸收和原子发射光谱法测定[73]

试样经锍试金后，用浓盐酸处理锍扣。银进入溶液中，用原子吸收光谱法测定。其余的七个贵金属留在残渣中，经处理后用原子吸收和原子发射光谱法测定。

4．镍锍试金富集、中子活化法测定[76]

贵金属在岩石和矿物中分布不均匀，测定时要称取大量样品，加入含贵金属极微的镍粉（由羰基镍制成）和其它试金熔剂进行配料，然后用镍锍试金法熔炼，所得的锍扣用浓盐酸溶解，过滤、滤纸上的贵金属富集渣用中子活化法测定。

此法的灵敏度很高，检测限为（ppb）：Rh 1，Pt、Pd 5、Ru 3、Os 2、Ir 和 Au 各 0.1。方法的重现性较好，测定误差小于13%。

5．用镍锍试金法富集，螯合树脂吸附，动力学法测定矿石中的铂族金属[37]。

---

(1) 李其英，锍试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

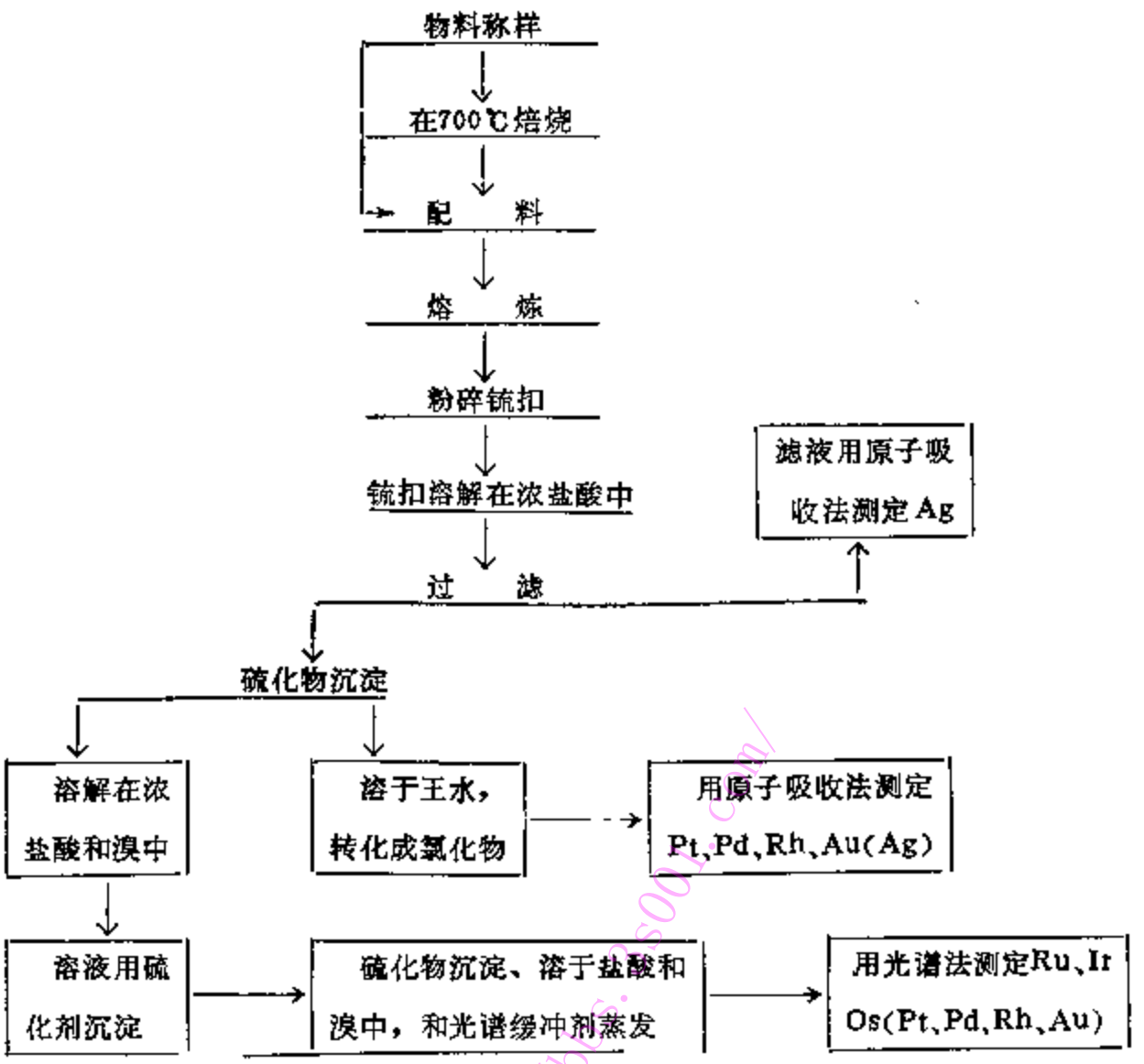


图 3-11　镍锍试金富集、原子吸收和发射光谱法测定贵金属的流程简图

含10^{-4}%铂族金属的矿样，用镍锍试金法富集。锍扣粉碎，称取 5 克于 150 毫升烧杯中，加50毫升浓盐酸，加热直至镍冰铜完全溶解。溶液蒸发到湿盐状，加入20毫升王水，加热30分钟。溶液再次蒸发至近干，用20毫升浓盐酸两次处理，消除硝酸和破坏形成的亚硝基络合物。盐类溶解于100毫升1*M*盐酸中，加入200毫克粉状的吸着剂ПВБ-МП-20Т❶并煮沸 2 小时，溶液冷却后，用白带滤纸过滤，1*M*盐酸和水交替洗涤，除去镍。滤纸和吸着剂转移到100毫升烧杯中，加入1∶1∶1的硫酸＋高氯酸＋硝酸的混酸8～9毫升，加热到有机物完全分解，取下烧杯，用硝酸冲洗，溶液蒸发到干涸。干渣用王水处理，加热10～15分钟。然后溶液蒸发到近干、干渣用盐酸处理。盐类溶解在1毫升2*M*的盐酸中。相应取出0.5、0.3和0.1毫升溶液，放在各自的50毫升烧杯中，用动力学法测定铱、钯和铑[38]。

镍锍试金是一个优秀的方法。但是对金的捕集和金在盐酸溶解时的损失有待进一步研究和完善。已有的资料中报导金在熔渣中[73]和盐酸—三氯化铁溶液中[16]的损失较大。普遍反映用镍锍试金法测定金时，结果的重现性不好，相对标准偏差很大[16,61]。

第七节　锑　试　金

锑试金是我国首创的一个新试金法[16]。锑扣捕集贵金属的能力强，且能灰吹，更为可贵的是包括锇在内的所有贵金属元素的灰吹损失甚微，这是其它捕集剂所不及的。铜、镍、

❶ 含3（5）甲基吡唑基的螯合树脂。

钴、铋和铅也被捕集。锑扣灰吹时不能将它们除去，对于含这些贱金属较多的样品，直接使用锑试金法还有困难。锑试金适用于某些组成比较简单的样品，例如铂族金属单矿物，以及预先经化学处理除去贱金属的富集渣中贵金属的测定。

一、锑试金的熔炼

锑试金熔炼的条件和铅试金相似，只是配料中以Sb_2O_3代替了PbO，与还原剂作用后生成的金属锑粒来捕集贵金属。锑有较大的比重（6.68），能与熔渣分离。锑的熔点适中(630.5°C)，与造渣温度接近。氧化锑的自由能较铜、铋、铅的氧化物的自由能大，所以铜、铋、铅先于锑之前被还原，全部地进入锑扣中、砷、钴、镍的氧化物的自由能与氧化锑的接近，这些元素也会进入到锑扣中。

在进行锑试金时，要求高温进炉，快速熔炼。因为锑的比重较铅小，下沉相对困难，且金属锑容易被氧化。若慢慢熔炼，浮在上面的锑珠易被空气氧化掉，增加贵金属在熔渣中的损失。为了利于锑珠的下沉，要求提高熔渣的流动性，熔剂中加入一定量的钾盐代替部分碳酸钠，降低熔渣的熔点。

由于样品量少，可在瓷坩埚中于1000°C的马弗炉中进行。在30毫升瓷坩埚中，少量样品与15克熔剂，3克三氧化二锑和0.5克面粉混匀。熔剂中玻璃粉和硼砂、碳酸钾和碳酸钠的比值都是1，用这两种酸，碱成分配成不同的硅酸度进行试验。熔渣的硅酸度从0.8至1.75时对捕集能力没有显著的影响，一次试金后熔渣中的损失均少于3%，见下表[16] 3-52。

表 3-52 锑试金时贵金属在溶渣中的损失量（%）

硅酸度	钯	铂	锇	铱	钌	锇	金
0.8	0.2	0.3	0.5	0.3	0.6	0.6	2.3
1.0	1.6	2.4	2.5	2.5	2.4	2.3	0.2
1.25	0.9	1.0	2.1	2.2	1.8	2.2	0.9
1.50	0.6	0.7	1.3	1.0	1.1	1.4	痕
1.75	2.0	1.2	2.1	2.0	1.9	3.0	2.4

注：每一试验中都加入贵金属元素各50微克。

用锑试金熔炼经镍锍试金后酸处理的富集渣时，熔炼条件要稍加改变。锍扣经酸处理，过滤后所得的贵金属富集渣，如用光谱法测定，测定前必须除去滤纸和铁的氧化物等杂质，若按例行方法灰化滤纸，锇会挥发。此时接用锑试金，把滤纸连同沉淀与锑熔剂一

表 3-53 贵金属富集渣经锑试金后的熔渣损失量（%）

n	钯	铂	锇	铱	钌	锇	金
0	7.6	11	4.7	8.4	7.2	8.2	5.0
0	9.6	15	5.2	12	14	9.1	8.0
1	0.5	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	<2
1	1.6	2.2	1.1	1.9	2.1	1.4	<2
2	0.4	0.3	0.2	0.5	0.3	0.4	<2
2	0.4	<0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	<2

注：1.贵金属（硫化物）原量各为50微克。
2.*n*为第一次熔炼后再撒入含锑熔剂的次数。

起熔炼，则滤纸被烧掉，贵金属进入锑扣，大多数夹杂的贱金属和硅的氧化物进入熔渣，富集的贵金属进一步得到纯化。

有滤纸存在时，锑试金熔炼时熔剂中的碳酸钾应改为氢氧化钾，并用它预先浸渍滤纸，以免滤纸炭化后飘浮在熔渣的面上。另外，由于受滤纸和硫磺的影响，一次试金后，渣中的贵金属还是较多的，应当在已熔好的熔渣面上两次撒入含锑熔剂，以便把贵金属捕集完全[16]，其结果见表3-53。

二、锑扣的灰吹

锑扣的灰吹与铅扣、铋扣的灰吹不同，氧化锑的去除以挥发为主。锑经氧化后生成具有挥发性的三氧化二锑，逸入空气中而被除去，贵金属不易氧化，最后成为合粒留下。三氧化二锑的碱性不强，可在瓷坩埚盖上灰吹。

锑在630°C熔化后即与空气中的氧反应，只要温度在三氧化二锑的熔点（656°C)以上，就可以进行灰吹，不过在600～700°C时三氧化二锑的蒸汽压很低,700°C时的蒸汽压为8.22毫米汞柱，灰吹速度很慢。当温度升高，蒸汽压很快的增加，800°C时的蒸汽压是31.78毫米汞柱，到900°C时达64毫米汞柱，因此在锑珠“发亮”（温度约850°C）时，灰吹较快。实验指出温度在750～950°C之间对测定结果没有影响。

如果砷进入锑扣中，灰吹时砷先氧化，生成三氧化二砷。三氧化二砷远较三氧化二锑容易挥发，砷能在灰吹过程中除去；铅和铋在锑的后面氧化，要在锑完全氧化后才氧化铅和铋。锑扣中如有较多的铅或铋存在，灰吹时它们会最后将锑完全代替掉，锇则损失干净。保留锇的关键在于有锑。因此灰吹最好在进行到剩下约1.5毫米直径的亮度时即取出。锑扣中有毫克量的铜、金存在，灰吹时起了保护贵金属的作用。它们的熔点高，又不易被氧化，当灰吹即将结束时，铜、金或者它们的合金已经凝固，使灰吹停止进行，但合粒中仍包有一定量的锑。在加入铜和金的情况下，即使在高温炉中灰吹至尽并再停留数分钟，合粒中还含有锑，贵金属并不损失，见表3-54。

表 3-54 锑扣灰吹后铂族元素的分布（%）

	钯	铂	铑	铱	钌	锇
灰吹渣中	<0.2	<0.4	0.2	0.1	0.1	<0.01
	<0.2	<0.4	0.1	0.1	0.1	<0.01
合粒中					96.1	97.2
					96.1	97.2
					94.2	98.2
					97.6	97.2

锑试金目前主要应用在《锍试金和锑试金富集光谱法测定贵金属》中[16]。也有直接应用于富集超基性岩中的铂、钯。所得的小锑扣用王水溶解，用双十二烷基二硫代乙二酰胺萃取，进一步富集铂、钯，然后用光谱法作铂、钯的半定量分析(1)。

锑试金是个新方法，它具有一些独特的优点；只要有锑存在，灰吹时锇不损失。实验中也发现，只要合粒中有锑存在，合粒中的铱能被王水溶解而定量地进入溶液中，而铅扣、

(1) 胡敦瑜，锑试金—D.D.O萃取富集铂、钯光谱半定量分析，1976。

铋扣在灰吹后，合粒中的铱是不溶于酸的。

第八节　其它试金法

一、锡试金法

贵金属与锡形成金属互化物（$PtSn_4$、$PdSn_4$、$RhSn_4$、Ir_3Sn_7、Ru_3Sn_7、$AuSn_4$和$OsSn_3$）而被锡所捕集，能将8个贵金属同时捕集在一个锡扣中。锡试金法创于1961年。经过试金工作者十多年的努力，先后试验成功了锡对金和六个铂族金属的捕集[79~83]。还试验了锡扣对银的捕集(1)[85]。于1972年完成了在一个锡扣内同时测定八个贵金属的分析流程(见图3-12)。锡试金法业已用于铜镍矿、铬铁矿、铂矿、黑砂、镍冰铜、浮选精矿等样品中测定贵金属元素。锡试金法捕集贵金属的效良很好，八个贵金属在熔炼过程中的损失都在1%以下[14]。

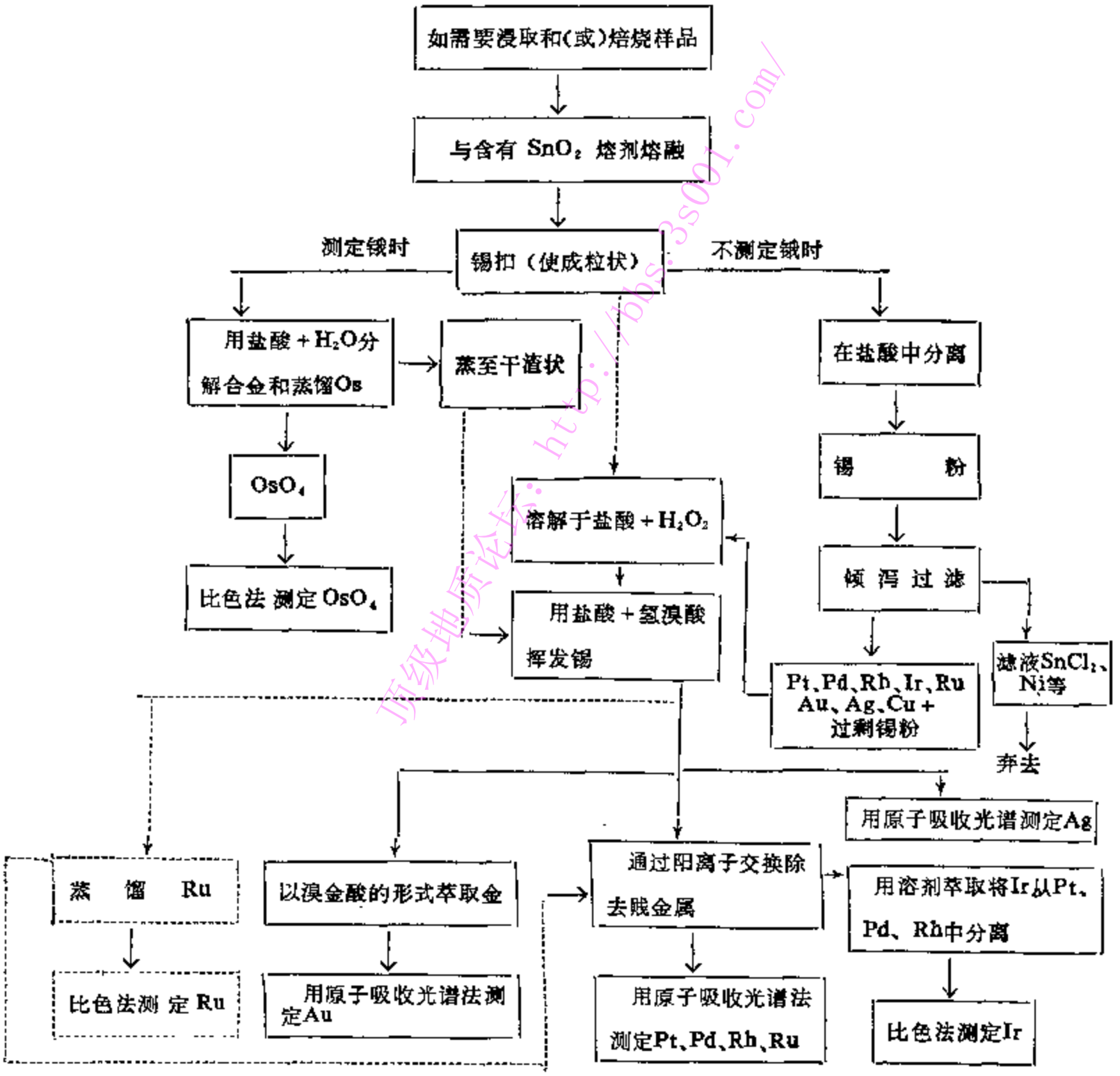


图 3-12　锡试金法分析流程简图

（1）张石林，矿石中微量银的测定，1968。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

锡的化合物能被还原剂还原成金属，金属锡的熔点较低（231.96°C),具有较大的比重（7：3），能与熔渣分离。

氧化锡的自由能要比铜、铅、锑、镍、钴的氧化物的自由能大，氧化锡要在这些氧化物还原成金属之后，才被还原剂还原。铜、铅、锑、镍、钴等金属都要进入锡扣，因此锡扣中的杂质较多。二氧化锡的熔点很高（1127°C),锡扣不能象铅扣那样灰吹，不能用灰吹的办法使贵金属与大量锡和其它杂质分离，而只能采用湿法来进行分离。锡扣可被盐酸溶解，锡进入溶液中，贵金属留在残渣内，通过过滤，可以分离掉大部分的锡，残渣溶解之后，与盐酸、氢溴酸蒸发，可把残渣中的锡除去。但是铜、镍进入锡扣后，当锡扣被盐酸溶解时，有部分贵金属进入溶液中，所以还要用锡粉把损失在溶液中的那部分贵金属捕集在锡粉中，溶液中的铜同时也被锡粉定量地捕集。过滤出残渣，弃去含有二氯化锡和镍的滤液、含贵金属、铜和过剩锡粉的残渣，用盐酸和过氧化氢溶解，加入盐酸和氢溴酸的混合酸并加热蒸发，锡被挥发除去。挥发锡后的溶液，采用适当的方法测定各个贵金属。

1）钌。通过蒸馏、以四氧化物的形式蒸出、吸收，然后用比色法测定。

2）银。取部分溶液，直接用原子吸收分光光度法测定。

3）金。取部分溶液，用有机溶剂萃取溶液中的金（以溴金酸形式),然后用原子吸收分光光度法测定有机相中的金。

4）铂、钯、铑和铱。铜、镍等贱金属影响铱等贵金属的测定，需要通过阳离子交换树脂将溶液中的铜、镍等阳离子除去，然后用原子吸收分光光度法测定铂、钯、铑和钌。铱在原子吸收分光光度法中的灵敏度很低，要用分光光度法测定，测定前要把有干扰作用的铂、钯、铑分离除去，然后用溴化亚锡比色法测定铱。

5）锇。锡扣先在蒸馏瓶中用盐酸和过氧化氢溶解，同时将锇以四氧化锇的形式蒸馏出来，然后用比色法测定。

文献[14]介绍,锡试金法在矿山部门的实验室中应用于例行分析已有多年的历史,并已成功地应用于多种材料中测定贵金属，证实了此方法得到的结果与用其它方法测得的结果相一致。

锡试金法和铅试金法、镍锍试金法比较，手续要繁杂得多。用锡试金法熔炼铜镍矿时，也会发生铅试金中遇到的困难，即锡粒不易聚集。又因锡的比重较铅小，而且比铅容易氧化，一部分未沉下的锡粒会被氧化而进入渣中，使贵金属损失于熔渣中。

锡试金法还没有解决硫化矿中锇的测定。直接熔炼硫化矿，会产生冰铜，使贵金属的结果偏低。如果在熔炼前把样品焙烧，把硫除去，锇也会损失掉。

由于以上原因，锡试金法的应用不如铅试金、锍试金那样普遍。

二、铜铁镍试金法和铜试金法

1．铜铁镍试金法

比米什（Beamish）和他的合作者用铜铁镍合金来捕集贵金属。铁、铜、镍的原子半径与铂族金属的原子半径相接近，有利于形成固溶体，业已证明铂、钯、铑、锇均可以与铜铁镍合金形成连续固溶体，铱和钌是机械混杂在铜铁镍合金中[17]。铜铁镍试金法捕集铂族金属的效果很好。对于铂、钯、铑、锇和钌一次试金的回收率都在98%以上，对铱的捕集率稍差，约95%。

从1956年起，文献[81~90,39]先后报导了用铜铁镍扣捕集各个铂族金属，1965年完成

了包括锇在内的六个铂族金属的铜铁镍试金法[3]。其分析流程如图3-13所示。

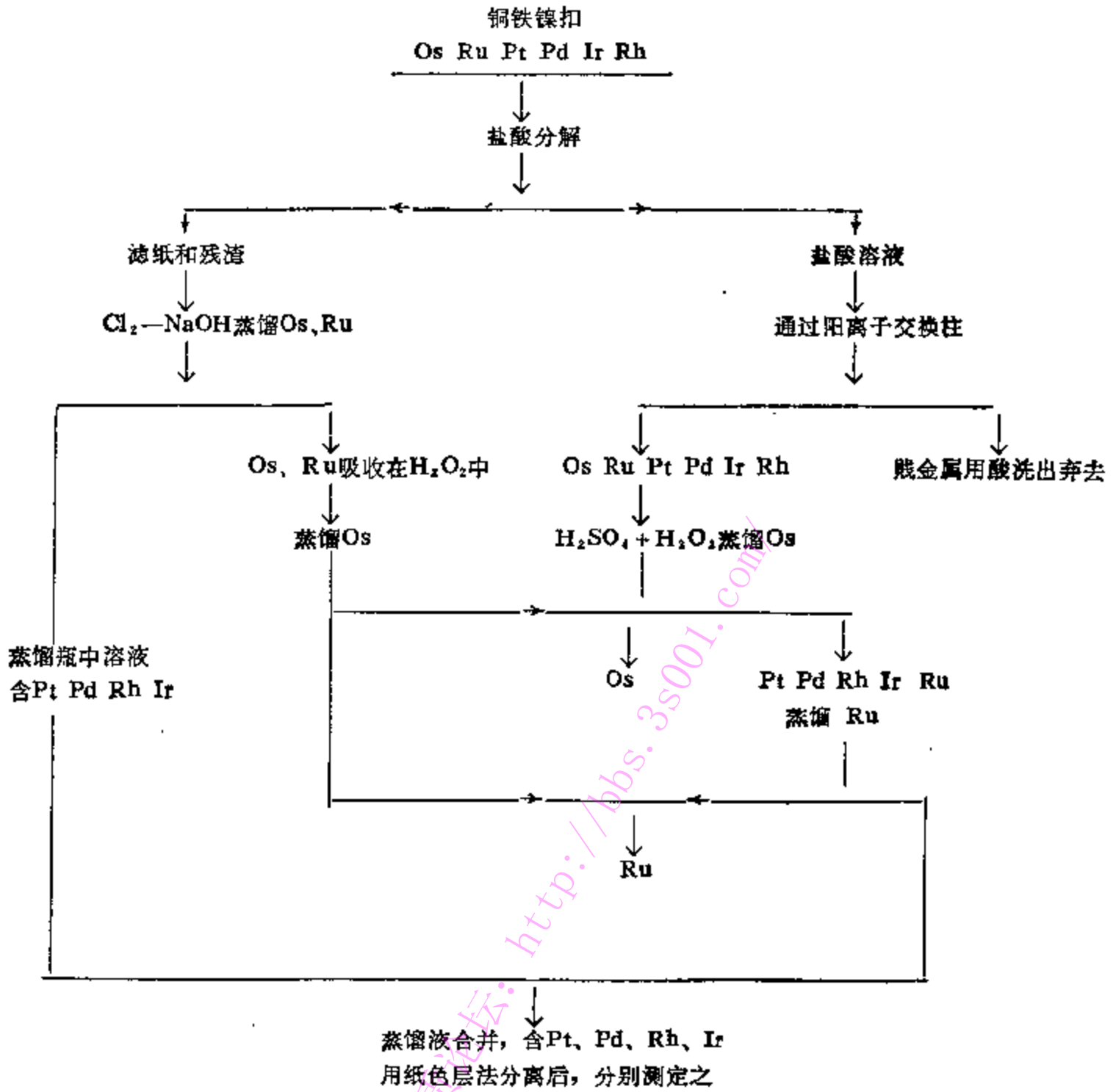


图 3-13 铜铁镍试金法分析流程简图

对分析流程作以下简要的说明：

30克硫化铜镍矿精矿与60克Fe_2O_3、8克CuO、27克硼砂、42克碳酸钠和10克石墨粉在石墨坩埚中混匀，1450°C熔炼。铜铁镍扣放在溶解瓶中，用250毫升盐酸（3：1）溶解，扣溶解后，过滤，滤液（A）保留。

（1）锇、钌的蒸馏

将滤纸和残渣放入蒸馏瓶中，加入80克氢氧化钠和200毫升水，通氯气蒸馏，蒸出的锇、钌吸收在3%H_2O_2溶液中。吸收液转移到另一个蒸馏瓶中，用$H_2SO_4+H_2O_2$选择性地蒸馏Os，吸收液为乙醇和盐酸，吸收液保留，待测锇。

用水稀释滤液(A)，通过一个大的阳离子交换树脂柱，溶液中的Os、Ru、Pt、Pd、Rh、Ir全部通过阳离子交换树脂柱，贱金属被吸附。淋出液蒸发浓缩，以H_2O_2和H_2SO_4蒸馏淋出液中的锇，用乙醇和盐酸吸收。两次锇的吸收液合并到蒸馏瓶中，用高氯酸蒸馏钌，在乙醇和盐酸溶液中吸收，以硫脲法比色测定钌。

（2）铂、钯、铑、铱的分离和测定。

将蒸馏锇、钌后的溶液合并，低温蒸干，用浓盐酸多次蒸发，使铂、钯、铑、铱等转变成氯络阴离子。浓缩后把溶液移到滤纸条上，用纸色层法分离，展开剂是60：30：10的甲基异丁基酮—浓盐酸—异戊醇的混合溶液。

铂、钯、铑、铱分离后，分别用对亚硝基二甲苯胺比色法测定钯和铂。用溴化亚锡法分别比色测定铑和铱。

铜铁镍试金法要比锡试金法的操作更加繁琐，而且熔炼时需要达1450°C的高温，是一般试金炉难以达到的温度，限制了这个方法的开展。铜铁镍扣的溶解也比锡扣溶解困难，铂族金属之间的分离系统也没有锡试金的完善。因此，自此法问世以来，在具体应用上的实例还不多见。

2．铜试金法

铜试金法的操作手续和铜铁镍试金法相似，是在后者的基础上发展起来的。只是它可以在较低的温度下实现熔化而已。铜的熔点是1083°C，它可以在一般的试金炉内操作。

铜扣不能灰吹，它用酸溶解后与铜铁镍试金法一样，靠阳离子交换树脂使铂族金属和成为试金扣的基体金属分离，铜离子被交换树脂吸附，铂族金属成阴离子，通过交换柱流出。其液体浓缩后，可用适当的方法测定铂、钯、铑、铱。

据资料介绍，应用铜扣富集，能定量回收200微克至6.52毫克的铱，回收率在95%左右[18]。捕集40微克至10毫克的钯和50微克至10毫克的铂，回收率分别为90～98%和92～98%[19]。用 Rh^{102}同位素检查，损失在熔渣中的铑为0.05%，坩埚壁上为0.05%，离子交换树脂上的为0.2%[78]。

铜试金法仅停留在标准溶液的回收试验阶段，要达到实际应用，还要解决许多技术问题。

第九节　试金前样品的预处理

上述的各种试金方法都有它的适用范围，即这种试金方法特别适用于某些样品，而对另外一些样品则不太适用，或者即使勉强地应用，也会对分析的效果和质量有不同程度上的影响。例如铅试金法适用子硅酸盐、铅锌矿、辉锑矿等样品，但对高硫高镍的样品，熔炼时会遇到铅粒不聚集或生成冰铜等困难。为了提高分析结果的准确度，或者扩大试金方法的应用范围，对于某些分析样品，根据它们的成分，在试金熔炼之前要预先做一些处理，分离除去某些干扰元素，使试金熔炼顺利地进行，以致得到可靠的分析结果。样品先经湿法处理再进行试金的方法，称为干一湿结合试金法。常用的预处理方法有五种：

一、焙烧

含高硫高砷的样品用锡试金或铅试金法熔炼时，有时会产生冰铜或黄渣，使贵金属损失在这些物质中。把样品在马弗炉中焙烧，可以除去样品中的硫和砷；用铅试金熔炼高硫样品时，不易掌握样品的还原力，得到的铅扣忽大忽小。如把样品焙烧，把硫除去后用面粉法配料，即可控制铅扣的大小。

当样品焙烧时，能除去硫、砷外，部分锑也能挥发除去。样品中的锇也会损失。

焙烧硫化物，温度不应太高，一般在600～700°C进行，升温也不宜太快。硫化矿物的熔点较低，如辉锑矿在550°C已经熔化，硫化物还没有完全分解形成氧化物之前，焙烧温度过高，会造成样品结块，或者样品粘结在焙烧器皿上，给样品下一步处理增添困难。为

了避免结块，在样品中加入一定量的硝酸镁[77]，焙烧时硝酸镁分解而生成的氧，能加速氧化样品中的硫化物，另一个分解产物氧化镁可使样品疏松。焙烧皿上垫一层二氧化硅粉，可避免试样与皿底粘连。试金配料时要把这部分二氧化硅考虑在内。

二、过氧化钠烧结

使用一般的试金配料，是不能将铬铁矿全部分解。文献[86]提到，铬铁矿样品直接配料，试金时不能全部分解，需要将样品和1.5倍的过氧化钠混匀，先在700°C的温度下烧结1小时，再配料试金。资料(1)报导了用过氧化钠与铬铁矿烧结后分解样品的效果。将铬铁矿直接配料熔炼所得的熔渣以及经过氧化钠烧结后再试金的熔渣制成光片，在显微镜下观察，发现在直接配料的试金熔渣中，残存有许多铬铁矿（如图3-14*a*）；而烧结后配料的熔渣中，偶尔出现一、二颗未被分解的铬铁矿（见图3-14*b*）。

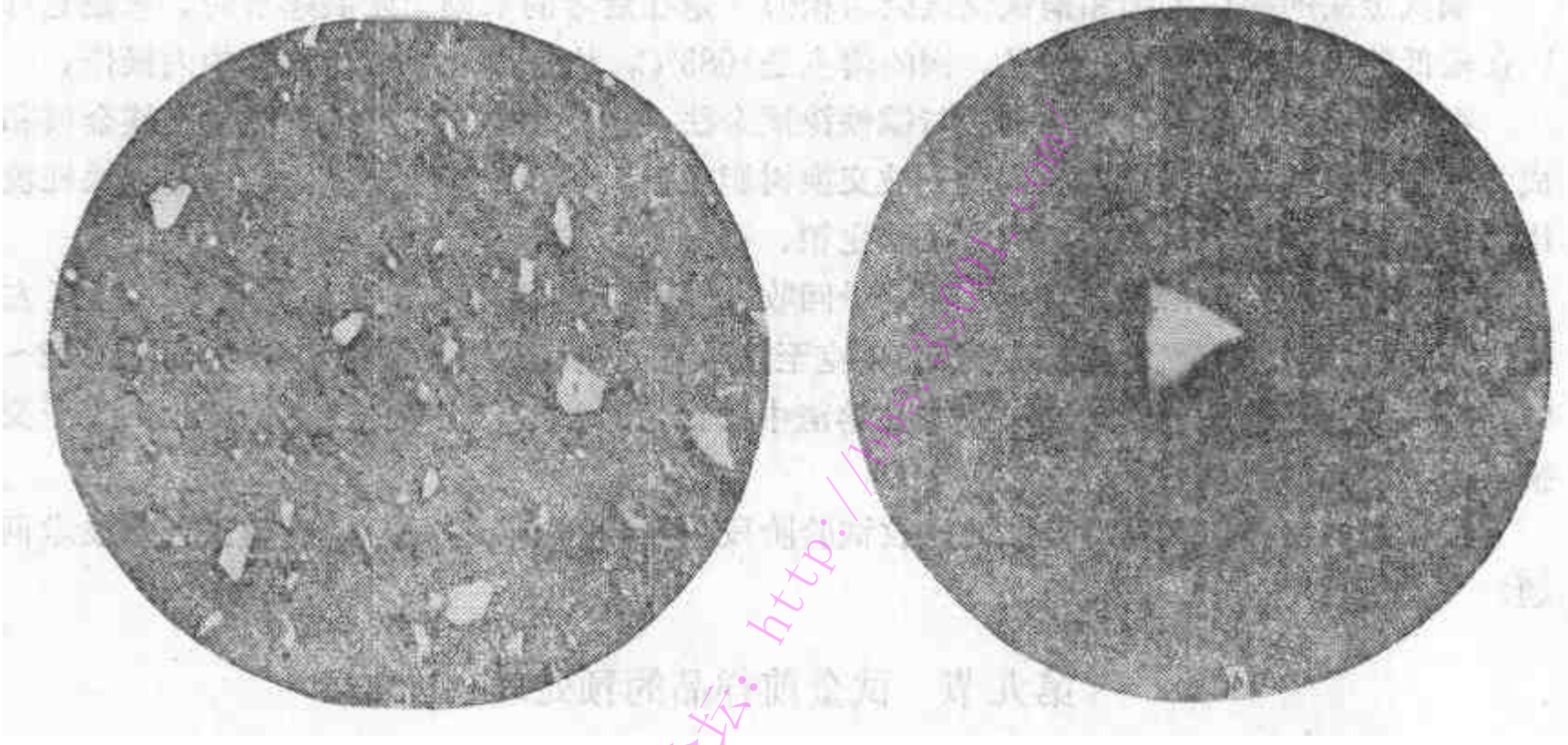


图 3-14　铬铁矿经过氧化钠烧结后再试金的熔渣光片

一部分铬铁矿没有被分解，对测定贵金属的结果有没有影响呢？这与贵金属在铬铁矿中的赋存状态有关。如果贵金属矿物独立地存在于样品中，铬铁矿中不含贵金属，则那部分铬铁矿即使未被分解，对测定结果没有影响。与此相反，如若贵金属以类质同象存在于铬铁矿的晶格中，或以细小的颗粒被铬铁矿所包果，则因部分铬铁矿没有被分解会使结果偏低。后一种赋存状态是存在的。某地一个铬铁矿用电子探针鉴定时，发现在铬铁矿中存在细小的贵金属矿物，最大的颗粒仅40微米，大部分的颗粒远小于40微米。这些贵金属矿物的组成有：1）Ru21.6%，Pd0.9%、Cu1.5%、S10.1%，Fe54.2%，Ni11.7%；2）Pd8.4%，Cu69.3%，Pt13.8%；3）Ni46.2%、Rh35.1%、Pt14.3%。在测定铬铁矿中贵金属的例行分析时也说明了存在上述两种情况。铬铁矿样品直接与试金熔剂配料，测得的贵金属结果，与铬铁矿用过氧化钠熔融、硫脲富集法[43]测得的结果相比较，发现有的样品用两种不同方法处理所得的结果很一致，但对某些铬铁矿样品用直接试金法测得的结果明显地偏低，文献[58]报导，样品分解的完全程度对贵金属的测定结果密切相关，取一个

(1) 黄李威、蔡树型、舒柏崇、赵铁荣，湿法测定铬铁矿中铑铱，1973。

含铑的铬铁矿，取 3 克样品用铅试金熔炼，发现只有88%的样品被分解，铑测得的结果是2.4ppm。另取15克样品来熔炼，样品量增加后，只有 55% 的样品被分解，测得的结果更偏低，为1.7ppm。

因此对铬铁矿中测定贵金属时，不论用火试金法或者其它分解方法，都应慎重对待，以样品全部分解为好。30克铬铁矿与45克过氧化钠，30克氧化钙混匀，在700°C烧结1～2小时，再进行试金配料，可将铬铁矿分解。

三、用硝酸浸取

对含镍大于0.3%，碲大于0.6%的样品，以及铜精矿、冰铜、粗铜、用铅试金法测定金时，会给熔炼带来困难，或者使金在熔渣和灰皿中的损失增加[40]。要在试金之前用硝酸浸取，把大部分的干扰元素分离。

将样品用50毫升浓硝酸浸取，到大部分镍、碲、铋、铜被溶解后，用水稀释到 300 毫升，1 克活性炭分两次加入，每加一次之后，搅拌 5 分钟，然后静置半小时，抽滤，滤液弃去，残渣和活性炭用水洗涤，干燥后在600～650°C烧去活性炭。残渣供铅试金熔炼。

四、用硫酸浸取

对上述样品，用铅试金法测定金、银时，用硫酸法处理，使金、银与大部分的镍、碲、铋、铜分离之后，再进行熔炼[10]。

称取30克试样放在 1 升的烧杯中，加入90毫升2∶1的硫酸、加热分解、蒸发大部分硫酸，直到接近干涸，停止加热、冷却、加入300毫升温水，使可溶性盐溶解，然后加10毫升10%硫酸肼溶液，煮沸10分钟后过滤，沉淀用水洗涤几次，然后全部保存在滤纸上（沉淀 A）。滤液稀释到500毫升，加 5 ～10毫升 5 %溴化钾溶液，搅拌使银沉淀完全，再加 10 毫升醋酸铅溶液(10%)，搅拌，使生成硫酸铅，促进溴化银的沉降。静置一夜后，过滤分离（沉淀B），用水洗涤几次，将沉淀 *A* 和 *B* 合并，低温灰化之后，进行配料和试金熔炼。

五、用盐酸浸取

1．镍冰铜中铂族金属的测定

镍冰铜的生成条件以及其中的组分与镍锍扣极为相似。资料[86]介绍，镍冰铜用浓盐酸浸取，包括锇在内的铂族金属不损失，均留在残渣中。

60克样品放在1500毫升烧杯中，加25克氯化铵，用 200 毫升浓盐酸浸取，最后可使残渣量减少到2～3克，过滤、洗涤、灰化后的残渣可供铅、锡试金用。

2．硫化铜、镍矿中的金、铂、钯的富集

金、铂、钯是铜、镍矿中三个最有价值的贵金属。被铅捕集后，富集在银珠中，可用分光光度法或发射光谱法同时测定三个贵金属。高硫高铜（镍）影响铅试金的捕集，在试金之前把它们除去。

30克样品于焙烧皿内在600～700°C焙烧，除去硫后，转移到400毫升烧杯中，加入80～100毫升浓盐酸，加热半小时，加入10毫升 1 %的动物胶、搅拌，在60～70°C保温半小时，用热水稀释到250毫升，过滤于500毫升烧杯中，用2*N*盐酸洗涤7～8次，保留残渣（A）。滤液中加入10毫升4%二氯化汞溶液（或硒、碲的溶液）、加热煮沸、滴加50%二氯化锡溶液，至沉淀完全，再多加数毫升。煮沸，使汞沉淀凝聚、过滤、用 2 *N*盐酸洗涤沉淀（B）7 ～ 8 次。沉淀 *A* 和 *B* 合并，在通风橱中灰化。残渣用面粉法配料，加入 3 毫克银，用铅试金熔炼。

参 考 文 献

[1] Sant, B. R., *Anal. Chem.*, 1961, 33(2), 304-05.
[2] Tertipis, G. G., *Anal. Chem.*, 1962, 34(1), 108-10.
[3] Van Loon, J. C., *Anal. Chem.*, 1965, 37(1), 113-16.
[4] Bugbee, E. E., 龚心若译，试金分析，地质出版社，1960.
[5] 铃木显太著，试金学，工业图书株式会社.
[6] Faye, G. H., *Anal. Chem.*, 1959, 31(6), 1072-76.
[7] Coxon, C. H., *J. S. Afr. of Min. and Metall.* 1962, 62 (10), 546-78.
[8] Ahrens, R., Edelmetall-Analyse Springer-Verlag, 1964.
[9] 魏振久编著，矿石试金分析，冶金工业出版社，1960.
[10] 日本工业标准，JISM-8111, 1963.
[11] 东北工学院编，铅冶金，冶金工业出版社，1976.
[12] Вол, А. Е., Строение и Свойства двойных металлических систем, Москва, 1962,
[13] Georg. Brauer, 无机化学制备手册（增订第二版），燃料化学工业出版社，1974.
[14] Faye, G. H., *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 1972, 25 (3), 166-78.
[15] Robert, R. V. D., *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 1972, 25(3), 179-89.
[16] 林玉南等，分析化学，1974, 2(2), 31-37.
[17] Plummer, M. E. V., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1961, 221, 145.
[18] Agrawal, K. C., *Z. Anal. Chem.*, 1965, 211 (4), 265-74.
[19] Banbury, L. M., *Z. Anal. Chem.*, 1965, 211(3), 178-87.
[20] CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 55th. 1974-1975.
[21] И. П. 戈弗曼著，冶金理化原理，冶金出版社，1956.
[22] 矢口　公彦，分析化学(日)，1972, 21(6), 711-16.
[23] 云南锡业公司和昆明工学院合编，锡冶金，冶金工业出版社，1977.
[24] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta*, 1977, 90, 179-84.
[25] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta*, 1977, 91(2), 281-85.
[26] Diamatatos, A., *Anal. Chim. Acta*, 1977, 91(1), 171-81.
[27] Diamatatos, A., *Anal. Chim. Acta*, 1977, 94(1), 49-55.
[28] Георгиев, Г. Т., *Ж. А. Х.*, 1978, 33(4), 745-48.
[29] Beamish, F. E., *Minerals, Sci. Engng*, 1972, 4(4), 3-17.
[30] Wall, S. G., *Anal. Chim. Acta*, 1974, 69(2), 439-50.
[31] Shepard, O. C., Fire Assaying, 1940.
[32] Лебедевг, Б. Н., Пробоотбирание и анализ влагородных металлов, 1968.
[33] Thiers, R., *Anal. Chem.*, 1948, 20, 831-36.
[34] Allan, W. J., *Anal. Chem.*, 1952, 24 (10), 1569-72.
[35] Beamish, F. E., Analytical Chemistry of Noble metals, 1966.
[36] 中国科学院贵阳地球化学研究所，铂族金属矿物表 科学出版社，1972.
[37] Давыдова, И. Ю., *Ж. А. Х.*, 1979, 34(6), 1145-49.
[38] Никольская, Н. Н., *Ж. А. Х.*, 1979, 34(1), 171-73.
[39] Kavanagh, J. M., *Anal. Chem.* 1960, 32(4), 490-91.
[40] 矢口，公彦，分析化学(日)，1972, 21(5) 601-08.
[41] Mall, S. G., *Anal. Chim. Acta*, 1974, 70 (2), 425-38.
[42] Попова, Н. Н., *Зав. Лаб.*, 1974, 40 (9), 1061-63.
[43] 蔡树型等，分析化学，1977, 5(3), 213-14.
[44] Барышникова, И. Ф., Пробоотбирание и анализ благородных металлов, 1978, 187.
[45] Sinclair, W. A., *J. S. Afr. Inst. of Min. and Metall.*, 1964, 64 (8), 333-48.
[46] Fraser, J. G., *Anal. Chem.*, 1954, 26 (9), 1474-77.
[47] Hoffman, I., *Anal. Chem.*, 1956, 28 (7), 1188-93.
[48] Allen, W. F., *Anal. Chem.*, 1950, 22, 451-54.
[49] Barefoot, R. R., *Anal. Chem.*, 1952, 24(5), 840-44.
[50] Agrawal, K. C., *Talanta*, 1964, 11(10), 1449-57.
[51] Moloughney, P. E., *Talanta*, 1977, 24(2), 135-37.
[52] 桂林冶金地质研究所，分析化学，1973, 1(1), 11-15.
[53] Baechmann, K., *Z. Anal. Chem.*, 1979, 294(5), 337-44.
[54] Watterson, J. I. M., Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep. № 1048, 1970.

http://bbs.3001.com/

[55] И.Н. 普拉克辛著，取样与试金分析，冶金工业出版社，1959.
[56] Moloughney, P.E., *Talanta*, 1980, 27 (4), 365-67.
[57] 林玉南等，分析化学，1978, 6(6), 436-38.
[58] Schnepfe, M.M., *Talanta*, 1969, 16 (11), 1461-65.
[59] Kh. Daiev, *Isotopenpraxis*, 1971, 7(4), 133-41.
[60] Гринзайд, Е.Л., *Зав. Лаб.*, 1978, 44(6), 682-85.
[61] Bowditch, D.C., *amdel bulletin*, 1973, (15), 71-79.
[62] Георгиев, Г.Т., *Ж. А. Х.*, 1972, 27 (3), 506-11.
[63] Колосова, Л.П., *Зав. Лаб.*, 1976, 42 (5), 508-10.
[64] ASTM, Ansi/astm E400 1977.
[65] Coombes, R.J., *Talanta*, 1979, 26 (11), 991-98.
[66] Grimali, F.S., *Talanta*, 1970, 17(7), 617-21.
[67] 裘伯堂，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1973 467-70.
[68] Broadhead, K.G., *Appl. Spec.*, 1972, 26(4), 461-67.
[69] Haffty, J., *Talanta*, 1968, 15(1), 112-17.
[70] Hochn, R., *Erzmetall*, 1976, 29 (6), 279-83.
[71] Diamatatos, A., *Anal. Chim. Acta*, 1978, 98, 315-21.
[72] 中村 美孝，深见谦三，分析化学(日)，1957, 6(11), 687-90.
[73] Кузнецов, А.П., *Ж. А. Х.*, 1974, 29 (11), 2155-60.
[74] Williamson, J.E., *J. S. Afr. Inst. of Min. and Metall.*, 1965, 65 (6), 343-56.
[75] Jones, E.A., Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. rep. № 1232, 1971.
[76] Hoffman, E.L., *Anal. Chim. Acta*, 1978, 102, 157-66.
[77] Kothny, E.L., *J. Geochem. Explor.*, 1974, 3(3), 291-99.
[78] Francois, J.P., *Talanta*, 1974, 21(7), 780-82.
[79] Faye, G.H., *Anal. Chem.*, 1961, 33(2), 278-83.
[80] Faye, G.H., *Anal. Chem.*, 1961, 33(13), 1914-16.
[81] Faye, G.H., *Anal. Chem.*, 1962, 34(8), 972-74.
[82] Faye, G.H., *Anal. Chem.*, 1964, 36(2), 366-68.
[83] Faye, G.H., *Anal. Chem.*, 1965, 37(6), 696-701.
[84] Steele, T.W., Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep. 1969, №526.
[85] Moloughney, P.E., *Talanta*, 1971, 18(5), 475-79.
[86] Faye, G.H., *Talanta*, 1972, 19(3), 269-84.
[87] Steele, T.W., Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep. 1971, №1185.
[88] Coburn, H.G., *Anal. Chem.*, 1956, 28(8), 1297-1300.
[89] Plummer, M.E.V., *Anal. Chem.*, 1959, 31(2), 254-58.
[90] Plummer, M.E.V., *Anal. Chem.*, 1959, 31(7), 1141-43.

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第四章　富集与分离

第一节　金的富集与分离

一、溶剂萃取

关于金的溶剂萃取已有不少的研究和论述[1~3]。醇类、酯类、酮类、醚类作为金的萃取剂的研究和应用都比较广泛。文献[4]报导用脂肪酯类在不同浓度的盐酸中萃取金的氯络合物的研究，认为乙酸乙酯是金的有效萃取剂，在10%盐酸溶液中定量的萃取金，与其它离子如，Na^{+}、K^{+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Sr^{2+}、Ca^{2+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}、As^{5+}、Sn^{4+}分离。从盐酸介质中萃取金已应用于岩石、[1,2]硫化物矿、陨石[7]中分离金。在乙酸乙酯的HCl溶液（0.1~8M）中，金能定量被萃取，当控制pH为1时，Se和Te不被萃取，以此用来从Se、Te中分离Au[8]。

然而，由于乙酸乙酯在酸中的溶解度较大，在使用前必须用同酸度的介质预先平衡，方能准确使用。这是乙酸乙酯在萃取金上应用得不够广泛的原因。

乙酸丁酯是金的有效萃取剂[8]，在5毫克Pt^{4+}、2毫克Pd^{2+}和1毫克Rh^{3+}的存在情况下，当萃取1~100微克金时，仅有0.02毫克Pt和0.006毫克Pd被同时萃取入有机相中。由于分子量的增加，它在酸中的溶解度减小。

用乙醚从盐酸溶液中萃取微量金是很有效的方法。文献[9]报导，从1.5M HCl中用乙醚萃取少量金时，萃取率与金的浓度略有不同（表4-1）。

表 4-1　乙醚萃取金时金浓度和萃取率的关系

Au的浓度（克离子/升）	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
萃取率（%）	88 ± 2	91 ± 2	94 ± 2	98 ± 2

文献中还提出乙醚能用于从硝酸溶液中萃取金[10]，其分配系数取决于酸的浓度，并研究了温度和盐析剂的影响，并假定其络合物为$HAu(NO_3)_4$。

用甲基异丁基酮从盐酸溶液中萃取金非常有效[11~13]当盐酸浓度在0.1~6N HCl范围内萃取5.13×10^{-7}~$5.13\times10^{-3}M$金时的萃取率都在95%以上。在0.5~2NHCl中，从痕量金到$5\times10^{-5}M$萃取率一直保持99%，当金浓度增加（大于$5\times10^{-5}M$）时萃取率略有下降，但也都在95%以上。当盐酸酸度大于6N时，$5\times10^{-6}M$~$5\times10^{-5}M$金萃取率略有降低，但也在95%以上[11]。

加入1~5M HNO_3或1~3M H_2SO_4或$HClO_4$到1~5MHCl中，用甲基异丁基酮在HCl+HNO_3、HCl+H_2SO_4和HCl+$HClO_4$的混合酸中萃取金时，金的萃取率没有明显变化，均在99%以上，只有加入5M H_2SO_4时萃取率略下降为90%、93%和97%。

在盐酸介质中用甲基异丁基酮萃取金时，Tl^{3+}在各种盐酸酸度中均定量地被萃取。V、

（1）河北省地质局中心实验室，河北地质实验，1976，1。

（2）山东省地质局中心实验室，原子吸收光谱法在岩石矿物分析中的应用，1973。

Mo、W、Fe、Ga、In、Sn随酸度增加，萃取率亦有所提高。

甲基异丁基酮用于从氰化物废液中萃取金非常有效[12]。氰化液用盐酸酸化，在盐酸介质中用高锰酸盐预先把$Au(CN)_2^-$破坏，并将Au^+氧化为Au^{3+}后，金可被定量萃取。但Cr^{6+}、Mo^{6+}、Ga^{3+}、As^{5+}、Sb^{5+}、Sn^{4+}、Se^{4+}、Te^{4+}和Ge^{4+}也部分被萃取。当有机相用原子吸收法直接测定金时，不干扰测定。在有过量的氢溴酸存在时，用甲基异丁基酮萃取金是非常有效的[14]。

资料(1)报导，在硝酸介质中用甲基异丁基酮萃取金——硫代米蚩酮（TMK)络合物，直接测定矿石中的金，具有很高的灵敏度，可测定至0.02微克金。还可以在稀王水介质中用甲基异丁基酮完全定量回收金，仅有Ag、As和Sb部分被萃取[15]、(2)。

在盐酸介质中以4-甲基-2-戊醇萃取金（Ⅱ)[16]，认为在10毫升3*M*HCl中的Au^{3+}(200微克）用10毫升75%4-甲基-2-戊醇的苯溶液萃取，可与毫克当量的Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Pb、Bi、Os或Mn定量的分离。

在1～3*M*HCl和0.5～3*M*HBr介质溶液中，用75%4-甲基-2-戊醇的苯溶液可定量地萃取金。其萃取物的组成可能是$HAuCl_4$-2MIC❶。这是除乙酸乙酯和二丁基卡必醇以外，能够使金与毫克量的铂族元素分离的另一萃取剂[16]。

分离手续简述如下：

取含金（Au^{3+}）200微克的溶液的一部分，与足够的盐酸混合，使在10毫升总体积中盐酸浓度为3*M*。将溶液移入分液漏斗中并用10毫升75%4-甲基-2-戊醇的苯溶液振荡1分钟。待静置分层后，将两相分开。有机相用原子吸收测定金或用0.5*M*氢氧化铵溶液自有机相中反萃取金，然后用适当的方法进行测定。

二丁基卡必醇从3*N*HCl的含铂溶液中（$HNO_3 \leqslant 1N$），能选择性地萃取金[17、18]，这种萃取剂具有在水中溶解度小（0.3%），挥发性低（沸点254～256°C）的优点。当用二丁基卡必醇萃取Au^{3+}时的盐酸浓度和金属浓度与分配系数的关系数据列于表4-2中[18]。

表 4-2 二丁基卡必醇萃取金(相比为1：1)的分配系数*D*

盐酸浓度（*N*）	$[Au^{3+}]=6.09\times10^{-7}$（*M*）	$[Au^{3+}]=3.20\times10^{-5}$（*M*）	$[Au^{3+}]=3.84\times10^{-3}$（*M*）
1	8.28	86.8	464
2	20.8	118	885
3	29.4	295	1820
4	45.6	1065	3166
5	82.0	2590	5380
6	152	4800	10000

由此可知，金的分配系数随水相中盐酸浓度及金的浓度升高而增大。

异戊醇能定量地萃取金，在2.5～10%的盐酸介质中金是以$HAuCl_4$形式被萃取。有机相中加入混合掩蔽剂后，以硫代米蚩酮比色测定金，或有机相用原子吸收光谱法直接测定

---

(1) 余宪恩、李素芬，甲基异丁基酮萃取，硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金，沈阳地质矿产研究所，1979。

(2) 青海省地质局中心实验室，青海地质实验，1975。

❶ MIC为4-甲基-2-戊醇。

金(1)。

醇、酮、醚、酯类有机萃取剂是金的有效萃取剂，下表列出萃取剂对金的萃取率和萃取条件。

表 4-3 醇、酮、醚、酯类萃取剂对金的萃取

萃取剂和稀释剂	萃取率（%）	水相萃取酸度
乙酸乙酯	约100	1.2*N* HCl
乙酸乙酯	>99	7～8*N* HCl
异丙醚	99	7*N* HCl
乙　　醚	95～100	6*N* HCl
异戊醇	>98	2.5～10% HCl
二丁基卡必醇	>99	1～7*N* HCl
甲基异丁基酮-苯（1：1）	>99	1*N* HCl
甲基异丁基甲酮-苯（1：1）	>99	7～8*N* HCl
甲基异丁基酮-乙酸戊酯（2：1）	>99	7*N* HCl
甲基异丁基酮-乙酸戊酯	>99	7*N* HCl
甲基异丁基酮	>99	0.1～6*N* HCl
甲乙酮	>98	0.5～0.7*N* HCl
2-乙基己醇-石油醚（83：17）	95～98	3*N* HCl

磷酸三丁酯（TBP）广泛用于金的萃取分离[19,20]、(1)通过选择稀释剂可以大大提高TBP萃取金的选择性，稀释剂对TBP的萃取性能具有十分明显的影响，只要选择合适的稀释剂，完全可以使Pt、Pd抑制在水相中而不被TBP所萃取。金的萃取率几乎不受$CHCl_3$的影响，当$CHCl_3$含量在50%以下时，Au^{3+}的萃取率大于99.99%；当$CHCl_3$含量增加至60%时，Au^{3+}的萃取率仍然高达99.97%。显然，氯仿可以大大提高TBP萃取金的选择性，在萃取过程中，使金能与铂、钯及铜、铁大部分分离。TBP对金的萃取容量很大，加入稀释剂后尽管有所下降，但相对其它金属而言仍然很高。萃取时溶液的酸度对Au^{3+}的萃取率没有显著影响，在1～6*N*盐酸中均在99.7%以上，其中以3*N*HCl酸度为最佳（萃取率>99.99%）。Fe^{3+}的萃取率随酸度的增加而急剧上升，在2*N*HCl以下几乎不被萃取，3*N* HCl时约为10%，4*N*HCl以上时则大于90%。

磷酸三丁酯对金的萃取速度很快，1分钟内即达完全，金的萃取率大于99.99%。

增加Pt^{4+}、Pd^{2+}的含量对Au^{3+}的萃取率没有影响，在Pt^{4+}、Pd^{2+}含量高于Au^{3+}的情况下，Au^{3+}的萃取率仍然可达99.98%以上。但随着Pt^{4+}含量的增加，Pt^{4+}被萃入有机相中的数量亦增加，Pd的分离是比较好的。TBP对Au^{3+}的萃取容量是很大的；每毫升磷酸三丁酯中金的萃取容量为116.37毫克。因此、磷酸三丁酯萃取不仅适用于低含量的Au^{3+}溶液，而且也可以处理高含量金的溶液。

磷酸三丁酯在萃取过程中虽然绝大部分元素得到了分离，但仍有少量杂质进入有机相，为了使其它元素分离完全，可用蒸馏水或不同浓度的HCl、HNO_3将萃取入有机相的少量杂质洗去。

---

(1) 冶金部地质化验进修班，贵金属分析参考资料（上册），129-134。

(2) 温宝臣、周一康，贵金属1978，（2），19-28。

表 4-4 各种金属在TBP-HCl、TBP-HNO_3体系中的分配系数表

元素	HCl				HNO_3			
	1N	4N	6N	9N	1N	3.5N	6N	11N
Ag	20	6	0.7	0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
Al	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
As					0.4	0.1	0.1	0.1
As(Ⅲ)	0.3	5	30	55				
Au	9000	10000	30000	50000	9500	2700	250	6
Ba	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—
Bi	30	2	0.6	0.1	4	0.8	0.3	<0.1
Ca	<0.01	<0.01	0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	3	40	2	8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Co	<0.01	<0.1	2	1.5	<0.01	<0.01	<0.01	—
Cr	—	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.01	0.6	0.9	0.8	<0.01	—	—	<0.01
Fe					—	<0.01	0.01	0.7
Fe(Ⅲ)	50	6500	8000	7000	<0.01	—	—	—
Ga	2	800	1000	1500	—	<0.01	<0.01	<0.01
Ge	<0.1	4	80	70				
Hf	—	<0.1	0.8	—	—	0.4	9	—
Hg①	85	90	55	9	10	1	0.6	0.4
In	6	300	300	55	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1
Mn	<0.01	<0.1	<0.1	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Mo	5	450	500	250	<0.1	<0.1	0.01	0.2
Nb	4	15	600	3000	0.3	5	7	35
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	—	<0.01	<0.01	<0.01
Os	7	10	8	5	45	8	6	5
Pa	—	8	600	1000	3	30	70	—
Pb	—	0.7	0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
Pd	0.7	3	3	0.9	5	<0.1	<0.1	<0.01
Pt	7	30	2	4	3	0.3	<0.1	<0.01
Ra	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
Re	150	450	80	10	25	3	0.5	0.1
Rh	0.4							
Ru	0.2	0.4	0.3	0.2	8	3	0.5	<0.1
Sb	—	60	750	1000				
Sc	<0.01	<0.1	4	35	0.5	0.9	4	60
Se(Ⅳ)	0.3	—	0.5	10				
Se(Ⅵ)	<0.1	0.3	0.4	0.6				
Sn(Ⅱ)	10		4	3				
Sn(Ⅳ)	—	—	—					
Sr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	—	<0.01	<0.01	<0.01
Ta	700	150	550	4000	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tc	75	80	100	50	35	4	0.7	0.8
Te(Ⅳ)	0.8	600	750	700	—	<0.01	<0.01	<0.01
Te(Ⅵ)	—	—	<0.1	<0.1				
Th	<0.01	<0.01	<0.1	1	7	50	85	550
Ti	<0.01	<0.1	<0.1	0.7	<0.07	0.01	<0.1	—
Tl					—	0.1	<0.1	0.01
Tl(Ⅰ)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1				

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

续表 4-4

元 素	HCl				HNO_3			
	1*N*	4*N*	6*N*	9*N*	1*N*	3.5*N*	6*N*	11*N*
Tl(Ⅲ)	6000	9000	10000	8000	0.5	6②	—	—
U(Ⅵ)	0.6	55	95	80	45	100	350	—
V	0.1	9	50	75	<0.1	<0.1	—	<0.1
W	400	350	250	100	55	6	0.6	<0.1
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	0.1	0.7	1	20
Zn	8	50	10	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zr	<0.1	0.1	8	5500	—	—	7	—
S.E.La	<0.01	<0.01	<0.01	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
Ce(Ⅲ)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1				
Ce(Ⅳ)					100	—	—	—
Lu					—	—	—	45
T.U:								
Np(Ⅳ)	—	<0.1	7	600	—	40	100	100
Np(Ⅴ)	—	<0.01	0.1	30	<0.1	0.1	5	—
Np(Ⅵ)	—	100	800	550	—	60	100	—
Pu(Ⅳ)					100③	—	—	—
Pu(Ⅵ)					70，100	85	100	80
Cm	—	—	—	<0.1				
Am	—	—	—	<0.1				

① Hg(11)从0.01～0.14*N*HCl中萃取98.6～98.9%的Hg(D≤90)。

② 从2*N*HNO_3中萃取。

③ 同时存在10*M*NH_4NO_3。

表4-4列出各种金属在TBP-HCl、TBP-HNO_3和TBP-H_2SO_4体系中的分配系数[21,22]。

用正三辛基氧化膦（TOPO）作为金的萃取剂是有前途的。文献[22]列出的金在盐酸（1～8*N*）中的分配系数很大（75000～95000）。而其它金属离子如Ag、Al^{3+}、As^{5+}、Ba^{2+}、Bi^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Se^{4+}、Sr^{2+}、Ti^{3+}、Tl^{+}、Zn^{2+}、Ce^{3+}等在相同的介质中分配系数很小，因而可以得到很好的分离。

文献[23]报导了用TOPO萃取和分光光度法测定金的方法。

分离手续简述如下：

将含4×10^{-4}%Br_2的1.75*M*HBr（15毫升）溶液，移入60毫升分液漏斗中，加入10滴浓H_3PO_4，混匀后加小于3.0毫升含金20～100微克的溶液，加15毫升0.01*M*TOPO—氯仿萃取，震荡1分钟，金能定量被萃取于有机相中（大于99%），且萃取化合物在395毫微米处有一最大吸收，可直接用于分光光度法测定金。

在42种其它金属离子中只有Sn^{2+}和Fe^{3+}有干扰，然而处理试液过程中可将Sn^{2+}氧化至Sn^{4+}，不干扰以后的测定。Fe^{3+}可用H_3PO_4掩蔽加以消除。可允许下列金属离于与金的克分子比（*M*Me/*M*Au）为：Sb^{2+}，Ir^{4+}<10；Nb^{5+}50；Be^{2+}、Ce^{3+}、Sc^{3+}、La^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、U^{6+}、Te^{5+}、Mo^{6+}、W^{6+}、Ru^{3+}、Os^{4+}、Rh^{3+}、Rd^{2+}、Pt^{4+}、Dy^{3+}、Ag^{+}、Sn^{4+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}、Te100～1000；Na^{+}、Mg^{2+}、Th^{4+}、Ba^{2+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Al^{3+}、Ga^{3+}、As^{5+}、Se^{5+}>1000；阴离于Cl^{-}40000；

质谱论坛：http://bbs.3s001.com/

表 4-6　各种金属在TBP-H_2SO_4体系中的分配系数表

金属名称	H_2SO_4浓度 (M)						
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Pt(Ⅳ)	2.6	4.5	15.0	29.0	40.0	39.0	26.0
Ir(Ⅳ)	8.6	6.0	15.0	30.0	60.0	125.0	160.0
Os(Ⅳ)	1.0	16.0	36.0	64.0	83.0	90.0	86.0
Pd(Ⅳ)	1.4	3.2	12.5	32.0	72.0	145.0	300
Ru(Ⅲ)	0.28	0.9	3.0	3.9	4.0	4.0	3.3
Rh(Ⅲ)	1.9	2.4	3.8	5.0	2.8	N.D	N.D
Sn(Ⅳ)	<0.1	<0.1	1.8	3.4	5.4	8.8	13.5
Sn(Ⅱ)	N.D	N.D	0.4	0.6	1.4	2.2	3.9
Ni(Ⅱ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Cu(Ⅱ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Co(Ⅱ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Mn(Ⅱ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Fe(Ⅲ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Mo(Ⅵ)	<0.1	0.25	1.1	2.9	4.8	N.D	N.D
Cr(Ⅲ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Ag(Ⅰ)	10.0	14.0	25.0	40.0	45.0	38.0	26.0
Au(Ⅲ)	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Al(Ⅲ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Hf(Ⅳ)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Zr(Ⅳ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
U(Ⅵ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Th(Ⅳ)	0.2	0.5	0.6	0.4	0.8	N.D	N.D
Te(Ⅳ)	略微	略微	略微	略微	略微	略微	略微
Se(Ⅳ)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

F^-29000; NO_3^-26000; PO_4^{3-}25000; SO_4^{2-}30000。

表4-7列出正三辛基氧化膦在HCl、HNO_3体系中的分配系数。

从表4-7中可见，三正辛基氧膦对金的萃取有良好的选择性能，在盐酸介质中仅有Fe^{3+}、Ga、Mo、Sn^{2+}、U、Zr部分被萃取。

有机硫化物萃取剂萃取贵金属是很有前途的，目前研究得最多的是石油硫醚、二烷基硫醚[26]、二烷基亚砜。

由于二烷基硫醚来源于含硫石油，随着石油工业的发展，它的原料也丰富起来了，目前，它是一种新型萃取剂，可与磷酸三丁酯媲美。

文献[24]介绍，用含有二烷基二硫醚的有机溶剂萃取水相中的金、银、钯，其结果表明，在盐酸和硝酸介质中，金、银、钯能被萃取，而其它元素几乎不被萃取。在盐酸介质中反应机理被认为是离子缔合，

$$(RS)_{2有机相} + AuCl_{4水相}^- \rightleftharpoons [(RS)_2AuCl_2]^+Cl_{有机相}^- + Cl^-_{水相}$$

如用二正辛基硫醚 $(C_8H_{17})S$[25]的环已烷溶液萃取不同盐酸浓度介质中的Au^{3+}、Pd^{2+}、Rt^{4+}时，金的萃取率比Pd^{2+}好，而Pt^{4+}则几乎不被萃取。但是在氢溴酸介质中用0.1*M*的二正辛基硫醚的环已烷溶液萃取时，钯的萃取率很高，而金则减少了，铂的萃取可以忽略不计。可以认为当金和钯在盐酸和氢溴酸介质中，金与二正辛基硫醚（DOS）形成单分子溶剂的络合物$Pdx_2 \cdot DOS$，它们都可被环已烷萃取，而铂则不被萃取，故可把它们分离。

表 4-7　正三辛基氧化膦在HCl、HNO_3体系中的分配系数

元　素	体系与酸度								
	HCl体系				HNO_3体系				
	1N	4N	7N	8N	1N	3.5N	6N	7N	11N
Ag	0.9	—		<0.1	<0.01	<0.01	<0.01		<0.1
Al	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	—		—
As(Ⅲ)	<0.1	0.8	$e^{Ⅲ}$	40					
As(Ⅴ)	0.01	0.25		0.8	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Au	75000	75000		95000	800	100	3	$e^{Ⅲ}$	0.4
Ba	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Bi	110	0.1		<0.1	6	<0.01	<0.01		<0.01
Ca	<0.01	—		<0.01	<0.01	<0.01	—		—
Cd	0.7	—		1.5	<0.01	—	—		—
Co	<0.01	<0.1		0.9	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Cr(Ⅲ)	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Cr(Ⅵ)	$100^{Ⅱ、Ⅲ}$		$100^{Ⅱ、Ⅲ}$		e^{3}			$e^{Ⅲ}$	
Cu	<0.1	0.5		0.5	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Fe(Ⅱ)			$e^{Ⅲ}$	e^{3}					
Fe(Ⅲ)	$100^{Ⅱ}$	$100^{Ⅲ}$	$100^{Ⅱ、Ⅲ}$		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Ga	<0.1	2500		8000	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Hf	<0.1	0.7	$100^{Ⅳ}$	4	30	15	10		10
	$100^{Ⅱ}$								
Hg	15	60		15	1.5	0.4	0.4		0.5
In	40	75	$e^{Ⅲ}$	85	<0.1	<0.01	<0.01		<0.01
Ir	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Mg	<0.01	<0.1		<0.1	<0.01	<0.01	—		—
Mn	<0.01	<0.1		<0.1	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Mo	60	800		40	0.4	<0.1	<0.1		0.4
Nb	0.8	80		600	0.4	0.7	1.0		4
Ni	<0.01	<0.01		<0.01	<0.1	<0.1	<0.1		<0.1
Os	40	50		55	0.8	0.3	0.3		0.3
Pa	4	3.5		30	250	60	200		150
Pb	<0.1	<0.1		—	<0.1	0.01	0.01		<0.1
Pd	0.4	1.5		0.5		<0.01	<0.01		<0.01
Pt	0.85	25		7	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Ra	<0.01	<0.01		<0.01					
Re	10	35		9	0.1	<0.01	<0.01		<0.01
Ru	0.3	0.3		0.2	0.3	<0.01	<0.01		<0.01
Sb(Ⅲ)	<0.01	1	$100^{Ⅱ}$	4.5	<0.01	<0.01	—		—
Sc	<0.1	35		85	3	0.8	0.6		0.6
Se(Ⅳ)	<0.1	<0.1		0.9	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Si					—	—	<0.01		—
Sn	100	100		300	0.25	0.4	0.7		0.9
Sn(Ⅳ)	$100^{Ⅱ}$		$100^{Ⅱ}$		e^{3}				$e^{Ⅱ}$
Sr					<0.01	<0.01	—		—
Ta	0.5	0.4		0.7	<0.01	0.1	0.1		0.1
Tc	50	200		65					
Th	<0.1	4.5	$100^{Ⅱ、Ⅲ}$	70;100^{3}	95	80	65	$e^{Ⅲ}$	20
Ti	—	0.25	$100^{Ⅱ}$	40;100^{3}	<0.1	<0.1	<0.1	$e^{Ⅲ}$	0.4

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 4-7

元 素	体系与酸度								
	HCl体系				HNO_3体系				
	1*N*	4*N*	7*N*	8*N*	1*N*	3.5*N*	6*N*	7*N*	11*N*
Tl	0.5	0.4		0.3	0.1	0.1	0.1		0.3
U(Ⅵ)	1200	30000		7000	2500	150	450		40
V	0.1	0.9		0.8	0.6	<0.1	<0.1		0.2
V(Ⅳ)			100[Ⅱ]						
V(Ⅴ)					e[Ⅲ]			e[Ⅲ]	
W	2	8		15	0.7	<0.1	<0.1		—
Y	<0.01	<0.01		<0.01	<0.1	<0.01	<0.01		<0.01
Zn	90;e[3]	110		0.6	<0.01	<0.01	<0.01		—
Zr(Ⅳ)	0.2	100[Ⅱ]	100[Ⅱ,Ⅲ]	100	9.5	40;100[Ⅲ]	100[Ⅲ]		70
	100[Ⅱ]	400							
S.E: La					0.01	<0.01	<0.01		<0.01
Ce	—	<0.01		<0.01	<0.1	<0.01	<0.01		<0.01
Tm	0.01	<0.01		<0.01	<0.1	<0.01	<0.01		<0.01
Lu	<0.01	<0.01		<0.01	<0.1	<0.01	<0.01		<0.01
T.U:									
Pu(Ⅲ)					<0.01[Ⅳ]				
Pu(Ⅳ)					500[Ⅳ]				
Pu(Ⅵ)					500[Ⅳ]				

符号说明：—表示不萃取；
e表示部分萃取；
Ⅱ表示用0.2*M*(≈7.7%)TOPO/苯；
Ⅲ表示用0.1*M*(≈3.9%)TOPO/环己烷；
Ⅳ表示从2*N*HNO_3中用0.05*M*TOPO/环己烷萃取。

但铂在碘化物-硫酸介质中，也可以形成PtI_4-2DOS的双分子溶剂的络合物，可被环己烷萃取。

文献[27]介绍，当使用二正丁基硫醚-甲苯萃取时，只有金、钯完全被萃取，银有部分被萃取，其它元素没有干扰。资料[1]介绍，当试验用二正辛基硫醚一二甲苯在2～3*N*HCl介质中萃取分离金、钯时，发现Fe^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Ti^{4+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、V^{5+}、Cr^{3+}、Tl^{+}、Ag^{+}、S^{2-}等离子也都没有干扰。特别是Ag^{+}不被萃取。因此二正辛基硫醚具有更好的选择性。用同一份试样萃取后，有机相测定金、钯，水相仍可用原子吸收法测定银，达到金、钯、银连测的目的。由于二正辛基硫醚对金、钯具有特殊选择性的萃取剂，一次萃取即可达99%以上。该方法按25克称样，5毫升萃取液计算，检出量为0.002克/吨金或钯。

二正辛基硫醚一二甲苯萃取溶液中的金和钯的简要分离手续[1]为：取含金或钯各2微克的待测试液于50毫升比色管中，用3*N*盐酸冲至25毫升刻度，加入0.2*M*二正辛基硫醚一二甲苯溶液10毫升，萃取振荡2分钟，金可被萃取完全，而钯则需用6分钟。为保证萃取完全起见，可振荡8～10分钟。

二烷基亚砜由二烷基硫醚氧化而制成。烷基亚砜萃取金属的特点是通过氧而共轭配

(1) 叶率官等，贵金属元素的分析化学Ⅳ，二正辛基硫醚-二甲苯萃取原子吸收分光光度法测定矿石中微量金和钯，1978。

位，二烷基亚砜和二烷基硫醚一样是金、钯等亲硫金属元素的特效萃取剂。在性质上二烷基亚砜比二烷基硫醚抗氧化能力强。烷基亚砜对Au^{3+}、Pd^{2+}以及能被TBP萃取的金属的萃取能力都可与磷酸三丁酯相媲美。

石油亚砜（PSO）可以从含硫石油的馏分直接氧化制得。从盐酸溶液中可以较有效地萃取钯（Ⅱ）和金（Ⅲ）。石油亚砜的另一优异性能是对金的萃取能力很强，而对伴生金属锌、铜等的萃取能力则很差。在盐酸溶液中用石油亚砜—苯溶液萃取金、铜、锌的有关数据列于表[29]4-8中。

表 4-8　0.62*M*PSO苯溶液从盐酸溶液中萃取金、铜、锌的有关数据

$[Au]=1.3\times10^{-3}M$；$[Cu]=1.56M$；$[Zn]=0.14M$

HCl(*N*)	D_{Au}	HCl (*N*)	$D_{Cu}\times10^{-3}$	HCl (*N*)	D_{Zn}
0.1	260	0.1	1.4	0.12	0.014
0.7	470	0.5	3.2	0.76	0.079
1.3	490	1.0	5.0	1.43	0.20
2.0	670	2.0	13.0	2.10	0.28

利用石油的有机硫化物（沸程为266～344°C)可以从溶液中萃取Au、Pd、Pt和Ir[30]。在1 *N*盐酸溶液中，用$3\times10^{-2}M$的石油有机硫化物—苯溶液从分析试料中萃取金时，仅有Sb同时被萃取，可用2％尿素溶液洗涤萃取液以分离锑。用石油有机硫化物从盐酸介质中预先萃取富集的金，用非火焰原子吸收测定的结果与火试金—中子活化法、化学—光谱法比较，不存在有系统误差。

文献[31]中详细论述了二—正戊基硫化物，二—正辛基硫化物，辛苯基硫化物和苯基硫化物以及石油硫化物萃取Au^{3+}的问题。萃取稀释剂可用甲苯、苯、四氯化碳、庚烷和氯仿。萃取可在0.5～6*N*的范围内进行。萃取液用原子吸收法直接测定金。

三正辛基硫化膦的环己烷溶液可以从HCl溶液中选择性的定量萃取Au（Ⅲ)[32]。

用胺类从溶液中萃取金是很有前途的。文献[33、34]中论述了用季铵碱溶液萃取，曾用了三烷基苄铵、三烷基甲铵、甲基二烷基苄铵、二甲基烷基苄铵、二甲基二烷基铵的30％癸醇和70％十四烷的混合液。研究在分子中有23～42个碳原子的铵类化合物时，化合物类型被认为是$[CH_3R_3N]Cl$和$[R_4N]Cl$。在水相pH为8～9的饱和Na_2SO_4溶液中萃取金时，有机相中金的萃取率随试剂中碳原子数增加而增加。引入苄基，萃取率则明显增高。用硫脲的H_2SO_4溶液能把金反萃取入水相中。用三烷基胺的煤油溶液萃取后，再以反萃取方法可分离Ag和Au。先用1％硫脲的1％H_2SO_4溶液反萃取97.7％Ag，再用10％硫脲的10％硫酸溶液反萃取99.9％Au。此时仅有0.5％的Ag同时被转入水相之中。

用10％的三正辛胺的煤油溶液可以从pH为12的溶液中（含0.035～0.060％ NaCl和0.014～0.018％CaO）振荡1分钟萃取94.8％的金。金与锌和Fe得到很好分离。与金一起被萃取的有Cu和Ag[37]。用1～5％H_2SO_4可反萃取91.5～91％的金。含C_7—C_9制得的三烷基胺类似于三辛胺。用硫脲的盐酸或硫酸溶液能反萃取金。用三辛胺(TOA)苯溶液从氰化液中萃取金时，溶剂化合物的组份被认为是$[HTOA]^+[Au(CN)_2]^-$，类似于铵盐[38]。

二、离子交换树脂、吸附树脂富集与分离金

离子交换法是富集分离金的一种重要手段，它被广泛地应用在金的分析化学上。这是

由于金在溶液中通常以络阴离子存在（如$AuCl_4^-$），而其它伴生的贱金属离子往往以阳离子状态存在于溶液中，因此，就有可能使得当待测试液流过阳离子交换柱时，贱金属阳离子被吸附在树脂上，而金则呈络阴离子而保留在流出液中，使金与绝大多数贱金属元素得到分离。当使用阴离子交换树脂时，金则以络阴离子状态吸附在树脂上，而与贱金属阳离子分离。早在1906年就有人提出用离子交换技术富集稀溶液和海水中的金[43]。

阴离子交换树脂对金的吸附能力很强，在弱酸性介质中，金的分配系数高达10^7，在12*M*的盐酸溶液中为10^6[44]。但是，吸附在树脂上的金不易洗脱下来，目前，大多数方法是将树脂灰化来解脱。

国产717阴离子交换树脂已成功地应用于富集分离矿物原料中的金(1)。将717阴离子交换树脂充填在高为3.5厘米，内径为0.5厘米的交换柱内，控制交换速度为1～2毫升/分钟，回收率达99.3～100%。2克氧化锌、1克氧化铜、5克$AlCl_3 \cdot 6H_2O$、0.5克锰、1克铜、2.5毫克$AgCl_2$ 2毫克碲、5克Fe_2O_3、2.5毫克镍、0.5毫克磷酸、1毫升硫酸、2克氯化钠不干扰金的富集。

分离手续简述如下：样品经焙烧后，移入带塞磨口瓶中，加入1：1王水50毫升，震荡2小时，取下准确加水100毫升，摇匀，稍澄清后干过滤。取滤液100毫升于交换装置的分液漏斗中，并加水使总体积为130～150毫升左右，打开活塞，让溶液流下，控制流速为1～2毫升/分钟。然后以5%HCl30毫升洗净树脂上的铁及其它杂质，取出树脂，灼烧，王水溶解残渣，最后以氢醌容量法测定。

资料(1)中对717阴离子交换树脂富集分离金的条件作了较详细研究，并以一种新的富集方式使交换过程手续简化，即将树脂装在5×5厘米塑料薄膜袋中，塑料袋两面预先用14#缝纫机针打270～300个小孔，装好树脂后，封闭开口。使用方法是，样品在锥形瓶中被王水溶解后，适当稀释，然后投入离子交换袋，震荡富集金。取出交换袋，流水冲洗净树脂袋，灰化。

富集金的酸度范围很宽，王水浓度为5～40%均能取得满意的结果。震荡40分钟，交换率可达99%以上。

资料(2)中还介绍了717阴离子交换树脂对其它一些元素的吸附情况。试验进一步表明，金被阴离子交换树脂吸附是以稳定的$AuCl_4^-$络阴离子状态进行的。除此之外，还有一些元

表 4-9　717阴离子树脂对不同元素的交换情况

元　　素	加 入 量（毫克）	测得量（微克）
Fe^{3+}	200	812.5　788.5
Mo^{6+}	20	940　1080
Sb^{3+}	40	7.2　10.7
Ag^{+}	20	199.5　302.5
V^{5+}	10	26.5　31.6
Cu^{2+}	100	117　152
Pb^{2+}	60	5.4　5.6（毫克）
Tl^{3+}	50	47.3　46.3（毫克）

（1）广西冶金地质勘探公司研究室，离子交换树脂分离测定金的试验报告。

（2）王震耀等，云南冶金，1977，No.6；1978，No.1，45。

素在同样的条件下部分或全部被吸附在树脂上，干扰最严重的是铑。各种离子被吸附的情况见表4-9。

试验对消除铑的干扰采用了灼烧的方法。

分离手续(1)简述如下：将样品50克于250毫升锥形瓶中，加入1：1 王水40～60毫升，在电炉上煮沸10～15分钟，稍冷，加入100毫升水，放入一个交换袋,塞好瓶口，震荡15分钟，取出交换袋，于流水中冲洗、挤压，将交换袋中的残留样品粉末洗去。交换袋用一张滤纸包好，放入50毫升坩埚中，低温炭化，再于900°C下焙烧5～10 分钟（如无铑，可在800°C下灼烧），取出坩埚，冷却后，残渣加3～5滴 25% NaCl 和 1 毫升王水溶解并于水浴蒸干。以后选用适当的方法测定金。用树脂袋法有效地简化了分离手续，样品溶解后不必分离残渣即可进行交换。在100毫升溶液中含50克样品残渣的溶液中也能将5微克的金定量地回收。

在用717阴离子交换树脂吸附金、钯后，灰化前在树脂上加入几滴亚铁氰化钾使金还原，可防止金的损失(2)。为了消除锑的干扰，资料(3)中介绍在灼烧树脂时，加入 0.5～1 克碘化铵，在750～870°C的温度下灼烧可将锑挥发除去。

用离子交换树脂XAD-7吸附树脂能有效地富集分离金[45,46]。树脂经破碎，过筛取80～100目部分，用6*M*HCl和丙酮交替洗涤，空气干燥。用1*M*HCl的离子交换树脂XAD-7 浆状溶液，制成床高30毫米的吸附柱。含金试液以流速 5 毫升/升流过吸附柱，用 20 毫升 1 *M*HCl淋洗，除去贱金属。然后用20毫升丙酮—1*M*HCl（4：1*V*/*V*，增加丙酮的用量，在用原子吸收测定金时，可提高分析灵敏度）洗脱金。洗脱液用原子吸收法测定金。在盐酸1.0～6.0*M*范围内，吸光度读数恒定。金（Ⅲ）在1.0～6.0*M*盐酸中分配系数随着酸度的增加而减少，盐酸酸度在1.0时，分配系数高达10000。2.79微克分子的金的试液中含有100微克分子的Zn^{2+}、Al^{3+}、Bi^{3+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Ce^{4+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Pd^{2+}、$Pt^{4+}$$Ru^{4+}$、$Sn^{4+}$；200微克分子的$Fe^{3+}$、$u^{6+}$；60微克分子的$Sb^{5+}$、2800微克分子的$Cu^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Zn^{2+}$均不干扰。1000 倍金量的 NO_3^-、ClO_4^-、PO_4^{3-}，SO_4^{2-}也不干扰。

分离手续[45]简述如下：矿样0～10ppm的称10克（>10ppm用 5 克），用王水分解，蒸干，加12*M*HCl10毫升溶液，用水稀释至150毫升，过滤，用20毫升 1 *M*HCl洗残渣两次，过滤溶液流过XAD-7树脂柱吸附金，然后用20毫升丙酮－1 *M* HCl 淋洗金，洗脱液用原子吸收光谱法直接测定金。

上述方法快速可靠，可用样品MA-1来校核该方法的可靠性（加拿大的标准，鉴定值为17.8ppm金），该法的四次测定结果为18.05±0.62ppm。相对标准偏差 3.4%，灵敏度（1%吸收）0.1微克/毫升。

以Dowex-1（I^-型）阴离子交换树脂进行交换分离金时，观察了金和铑定量地吸附在树脂上的最初浓度。实验指出I^-型离子交换树脂不吸附锑（Ⅴ）离子。而银量在<0.5或>10.0毫克/毫升则能定量地吸附在树脂上[47]。

---

(1) 王履耀等，云南冶金，1977，No.6，61；1978，No.1，45。

(2) 白银矿冶研究所，矿冶情报，1974，No.2，16。

(3) 骆瑞慧，贵金属，1978,No.1，77。

富集在Dowex1×8（氯型）树脂上的金，可以在50°C下用0.1*M*盐酸的0.3*M*硫脲溶液解吸[48]。交换柱用长35毫米，直径8毫米，装有恒温套的柱。设计使用统一标准尺寸的可逆柱上（图4-1）装有用于引进溶液的漏斗*A*（带玻璃磨口接头）和用于流出溶液的活栓装置*B*，当柱倒流时，由第二个活栓装置*B′*代替*A*，将柱倒置，以*A*代替*B*。为了避免柱倒置时树脂紊乱，适当牢固地填充一些玻璃毛。使用反向逆流柱可以减少淋洗液的体积。100微克金的试样通过交换柱，洗涤备用，在反相逆流柱淋洗金时，20毫升0.1*M*HCl—0.3*M*硫脲淋洗液即可完全使金解吸。方法已用于从镍、铜、铁中分离金的操作。

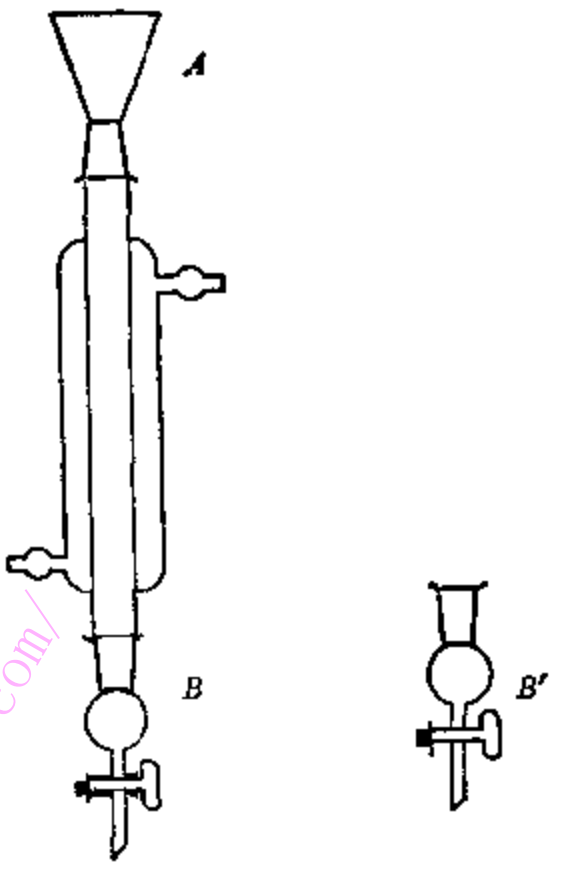


图 4-1 用于离子交换的可逆柱

Dowex1-x8阴离子交换树脂还可以从铂基、银、铜、锌以及镉合金中分离金[49]。

707阴离子交换树脂可用于从矿物原料中富集分离金(1)。在5～8%盐酸酸度下，利用树脂对$AuCl_4^-$具有选择性的吸附性质使之与伴生元素分离。采用热的0.1*N*盐酸—0.2*M*硫脲淋洗液4.5毫升可使99.5%的微克量金解脱下来。淋洗液蒸干、灰化、王水溶解，最后以氢醌容量法或原子吸收法测定。

DEAE纤维素是一种弱碱性Cl^-型阴离子交换剂，从稀盐酸溶液中金（Ⅲ）选择性地吸附在DEAE纤维素树脂上[50,51]，金的分配系数是盐酸浓度的函数。在稀的氯化物溶液中铁（Ⅲ）、钴（Ⅱ）、铜Ⅱ、硒(Ⅳ）和镉等所有金属离子通过交换柱都不被吸附，而金（Ⅲ）则选择性地被吸附在纤维素树脂上。吸附的金可被甲醇—1*M*HCl (8：2)洗提。随后选用比色法或原子吸收法测定金。这样可使金（Ⅲ）与100倍的Pd(Ⅱ)、Pt(Ⅳ)和1000倍的Hg（Ⅱ）分离。此时，Pd（Ⅱ）、Pt(Ⅳ)、Hg(Ⅱ)仍留在纤维素柱上，而金由于吸附很弱而被淋洗下来。当含金、铜、钯的盐酸溶液通过纤维柱（ϕ1×6厘米），时Cu、Au、Pd被吸附在柱上，可以分别使用60毫升HAc—0.5*M*、HCl (9：1)、50毫升HAc—2*M*HCl (9：1)、50毫升HAc—HCl (9：1）的淋洗液洗脱Cu、Au、Ag[51]。

新型阴离子交换树脂AP-1、AP-2、AV-27、AM和AN-18为大孔结构。在含金0.8～2.28毫克/毫升、银1.1～2.5毫克/毫升、铜2.5～7.6毫克/毫升、铁1.8～7.1毫克/毫升、锌3.35～7.1毫克/毫升、镍0.5～1.6毫克/毫升、和氰根100～140毫克/毫升的氰化液中，AP-2阴离子交换剂对金有比较高的选择性[52]。AP-2型阴离子交换树脂含有8%苯乙烯了二烯共聚物。用红外线光谱研究了金、铜和铁的氰络离子在树脂上的离子交换情况，发现金是以$[Au(CN)_2]^-$状态被结合在树脂上的，而铜随氰离子的浓度而定。铜以$[Cu(CN)_2]^-$、$[Cu(CN)_3]^{2-}$、$[Cu(CN)_4]^{3-}$等三种状态存在于树脂上。铜的络合物不稳定，可以用2～4*N*硫酸使络离子离解，再用1.7*N*氨水或2 *N*NH_4NO_3+1.7*N* NH_4OH溶液处理，即可

(1) 河北地质局中心实验室，河北地质实验，1976，No.1，13。

除去96%。而铁以稳定的和难以解吸的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 阴离子状态存在的，最好是用1*N*氢氧化钠处理来破坏此络离子，3*N*氢氧化钠的2*N*硝酸铵溶液能将铁解吸80%[53]。

几种离子交换树脂在Au、Fe、Zn、Ni和Cu的溶液中，对吸附金的选择能力按下列顺序：

AM-2B＞AP-2×12P＞AP-3×8P

AM-2B的交换容量较其余的高，而AM-2B的选择性超过AP-2×12P两倍。

三、萃取色谱富集分离

萃取色谱是一种较新型的化学分离手段，它把溶剂萃取与层析分离手段结合起来。它属于分配色谱中的一种类型，是一种特殊条件下溶剂萃取分离方法。它与溶剂萃取相似，其作用原理也是基于各种组份在确定的不相混溶的两相中具有不同的分配比，达到彼此分离的目的。在金的富集分离中多用反相萃取色谱，就是将有机萃取剂浸渍在一些多孔惰性载体上（固定相），而水相为通过覆盖着有机溶剂的载体表面上流动的水溶液（流动相）。反相萃取色谱的固定相中的萃取剂是极性小的溶剂（疏水性），流动相是极性大的待测溶液（亲水性）。固定相多为一些有机萃取剂。反相萃取色谱的基本理论问题，文献[1],[62]中有详细的论述。

反相萃取色谱是一种兼备离子交换法和溶剂萃取法优点的有效分离方法，它具有方法简单易行，适应性强，分离效率高等许多优点。金或其它贵金属在各种介质中能被不同的有机溶剂所萃取。如金在磷酸三丁酯—硝酸(1～11N）和磷酸三丁酯—硫酸(0.5～6.0)—盐酸（1～9）体系中的分配系数都很大[22]。为用反相萃取色谱富集分离金提供了充分和有利的条件。

反相萃取色谱分离富集金和铂族金属还是七十年代才开始使用的。当用聚三氟氯乙烯（Kel-F）作为载体，以磷酸三丁酯（TBP）为萃取剂，含金的HCl或H_2SO_4溶液流过色谱柱时，金则被萃取而留在色谱柱上，溶液中其它贱金属离子随着流出液通过色谱柱而被分离。在0.5～6*M*的H_2SO_4体系中Au^{3+}的分配系数大于10^4，吸着在色谱柱上非常稳定。Pt^{4+}、Pd^{2+}在4*M*H_2SO_4中的分配系数分别为40.0和72.0，而其它贱金属的分配系数很小，或者接近于零。因此，分离效果是很好的。

1．色谱柱的制备方法(2)

称取10克聚三氟氯乙烯粉于干燥的小烧杯中，加入30毫升磷酸三丁酯—氯仿溶液（体积比为1：7），充分搅拌均匀，置于水浴上加热并不断搅拌直至氯仿完全除去，加入2*N*盐酸至聚三氟氯乙烯粉被浸没为止，用玻璃棒充分搅拌，此时吸附有磷酸三丁酯的聚三氟氯乙烯粉呈半透明雪花状颗粒。色谱柱用内径1厘米的酸式滴定管代替，滴定管下端填入少量的玻璃毛，加入1*N*盐酸于管内，用倾注法装入已调制好的聚三氟氯乙烯粉至所需的高度（3～4厘米），控制出水流速度为10毫升/分钟左右。在充填聚三氟氯乙烯粉时，用玻璃棒轻轻压它，使之充填均匀，并注意不要有气泡。色谱柱一般容纳聚三氟氯乙烯粉约0.6克，柱上端再铺塞一层玻璃毛，加入1*N*盐酸30毫升子管内，以2～3毫升/分钟的流速流经色谱柱，使柱内聚三氟氯乙烯保持为1*N*盐酸的酸度。

---

(1) 甘尉棠，无机物质的反相萃取色谱分离，南开大学化学分析教研室，1976。

(2) 暴桂梅、甘尉棠，河北地质实验，1977，No.3，1。

2．色谱柱的再生

色谱柱在使用过程中，固定相中的TBP会逐渐流失，使吸附金的容量降低，故当色谱柱使用8～10次以后，须再生。将柱内聚三氟氯乙烯转入烧杯中，滤干，用乙醚或甲醇漂洗3～4次以除去TBP及杂质，此时聚三氟氯乙烯呈白色，再在水浴上蒸干，以作再次制备色谱柱用。

3．交换溶液的酸度

经王水分解矿样后的含金稀王水溶液（稀释至1：5）可直接上柱进行萃取交换，上柱溶液中硝酸的浓度在5％时无影响，交换吸附速度可高达10毫升/分钟，金仍然能完全萃取。

解脱金的淋洗液可以用15～20毫升的浓硝酸[1,3]，淋洗速度保持在0.3～0.5毫升/分钟，吸留在色谱柱上的金即可完全被反萃取下来。

资料[2]中介绍，当用反相萃取色谱法富集分离测定矿石中的金时，提出用亚硫酸钠溶液为解脱金的淋洗液。还指出，一价金是不被TBP所萃取，因此可以用将Au^{3+}还原成Au^{+}并与Au^{+}形成稳定络合物的硫脲、硫代硫酸钠和亚硫酸钠作为金的洗脱剂。例如亚硫酸钠能将$AuCl_4^-$还原成$AuCl_2^-$然后与$AuCl_2^-$形成一个稳定的络合物$Au(SO_3)_2^{3-}$，此络合物不被磷酸三丁酯所萃取，所以色层柱上的金可被亚硫酸钠洗脱下来。然而，亚硫酸钠在酸性溶液中会析出SO_2，柱上的$AuCl_4^-$遇到SO_2容易被还原成为金属而被滞留在柱上，它为紫色斑点而不被洗脱下来。可采取下面二个措施来避免金属状态的金生成：在洗脱金之前先用10毫升0.1*N*盐酸和5毫升0.1％的磷酸氢二钠溶液（pH为8～9）各洗色谱柱一次，使色谱柱上的酸度降低，变成弱碱性。用5毫升0.1％的磷酸氢二钠洗涤，色谱柱上的金不会流失。另一措施是将亚硫酸钠配制在pH为8～9的磷酸氢二钠溶液（或四硼酸钠溶液）中。

亚硫酸钠溶液浓度为0.5％Na_2SO_3水溶液（pH8～9），淋洗速度为0.45～3.4毫升/分钟，均能将99％金淋洗下来。淋洗液体积为10毫升。

也有用硫脲溶液作为金的洗脱液[4]。用温度在38～100°C、浓度为0.05～0.5％的硫脲溶液，可以将金从色谱柱上洗脱下来，用量为20毫升。被富集在GDX—101—TBP为固定相的萃取色谱柱上的金，可用加热至近沸的0.01～0.2％硫脲溶液15～20毫升洗脱完全。

4．金和其它金属离子的分离

资料[2]介绍，在试验的条件下对金和单个金属离子的分离情况作了较详细的研究，并测定了它们残留在洗脱液中的含量，除铑和锑外，金与其它金属离子均能得到很好的分离。试验溶液中绝大部分的铂、钯分布在流出液中；经15毫升1*N*盐酸洗柱一次已能洗净。金和铑的性质相似，不易分离。当金与铑的量为1：2时，经1*N*硝酸洗涤6次后，洗脱液中还有30％的铑。当金和铑量为1：1时，洗脱液中残留4％的铑，用氢醌法测定金时没有干扰，如用原子吸收分光光度法时，铑不干扰金的测定，可以大大减少洗涤次数。锑易水

---

(1) 才士福、王平约，反相萃取富集和分离矿石中的金——孔雀绿——苯萃取比色法，1977。
(2) 蔡树型、黄超，矿物原料分析试验报告，第一集，108，冶金部地质研究所。
(3) 晏桂梅、甘尉棠，河北地质实验，1977年第三期，1～7。
(4) 文显金，柱上反相色层富集金原子吸收分光光度法测定，1978。

解，在柱上析出沉淀后，就不易被1*N* HCl洗下来。按资料的实验条件得出金与其它金属离子的分离情况，见表4-10。

表 4-10　金与金属离子的分离（各加金500微克）

各种金属离子及加入量（毫克）	残留在洗脱液中的量（微克）	测得金（微克）	回收率（%）	检查各种金属离子所用的方法
$Fe^{3+}(FeCl_3)4$(克)	1.2	493	98.6	原子吸收分光光度法
$MoO_3(MoO_4^{=})30$	21	502	100.4	矿石中微量钼、钨的连续催化极谱法
$WO_3(WO_4^{=})80$①	0	493.5	98.7	矿石中微量钼、钨的连续催化极谱法
$Sn^{4+}(SnCl_4)40$	0	501	100.2	铁矿石中微量锡的示波极谱法
$Te^{4+}(TeCl_4)1$	2.0	500	100	
Ga^{3+} 1	10.0	502	100.4	罗丹明B比色法
Sb_2O_3 80②	290	495	99.0	原子吸收法
$Hg(HgCl_2)5$	0.03	498	99.6	冷原子吸收法
Pt^{4+} 0.2	0	500	100	D.D.O比色法
Pd^{2+} 0.2	0	495	99	D.D.O比色法
Tl^{3+} 1③	272	548	109	原子吸收分光光度法
Tl^{3+} 0.5	18	507	101.4	原子吸收分光光度法

① 含钨的溶液中加入酸后，析出钨酸沉淀，过滤、滤液上柱。

② 在1*N*盐酸中，锑水解，加浓盐酸到沉淀溶解后，溶液再上柱。

③ 用20毫升1*N*硝酸洗6次。

5．分离手续

称取样品40克于瓷皿中，在650°C的高温炉中焙烧，除去硫及有机物后，取出冷却。将样品移入300～500毫升带塞的磨口玻璃锥形瓶中，准确加入200毫升王水（1：1），摇匀，放置过夜，倾25～100毫升清液于300毫升烧杯中，用1.5倍的水稀释。将此溶液通过一小漏斗滤入色层柱中，以2～3毫升/分钟的流速通过色谱柱，试液流完后，先后用20毫升1*N*盐酸和20毫升 1 *N*硝酸洗涤烧杯和滤纸。烧杯和滤纸洗净后，移去。用20毫升 1 *N*硝酸洗色谱柱 4 次（用原子吸收法测定时，视色谱柱中的颜色，可减小洗涤次数）。然后依次用10毫升0.1盐酸和5毫升0.1%磷酸氢二钠溶液洗涤，除去柱中的酸液。最后以 10 毫升新配的0.5%Na_2SO_3溶液洗脱金。

四、泡沫塑料富集分离

泡沫塑料已被人们证实能够富集分离金[1,2]。在稀王水（4 %）介质中对溶液中的金吸附完全，Cu 9 克、Pb 9 克、Zn 9 克、Mg 9 克、Ca9克、Fe 3 克、Al_2O_3 3 克对金的吸附无影响。

用聚氨脂泡沫塑料富集分离金可以取得较好的效果，资料[2]报导，在稀王水介质中（1～10%），金的吸附回收率可达95%以上，当用0.5～1.5克泡沫塑料时，金在10～2000微克范围内吸附回收率都较高，吸附温度在16～24°C最为理想。

富集分离手续简述如下：在含金的王水溶液中(酸度为1～10%)加入0.5克泡沫塑料，振荡 1 小时，取出泡沫塑料，用自来水冲洗，挤压数次，用滤纸包裹，置于30毫升瓷坩埚

(1) 湖北冶金地质勘探604队，泡沫塑料吸附富集测定金，1977。

(2) 曾吉中，聚氨脂泡沫塑料富集分离测定金，1978。

中炭化，然后取出冷却，残渣加2滴20%氯化钠溶液，王水3毫升加热分解，蒸发至干，再滴加浓盐酸反复二次蒸干。以后选用适当方法进行测定。

泡沫塑料吸附金后，用硫脲解脱，原子吸收法测定金已用于矿物原料分析中(1)。在稀王水介质中，0.4克泡沫塑料可完全吸附1000微克以下的金。然后用3%硫脲溶液进行解吸，随后用原子吸收法完成测定。

分离手续简述如下：于含金的稀王水溶液中（10%）放入0.4克泡沫塑料，塞好瓶口，震荡吸附20分钟，取出泡沫塑料，用水冲洗干净，挤干后放入25毫升2～3%的硫脲溶液中，在沸水浴中保温20分钟取出，冷至室温，随后用原子吸收法测定。

从泡沫塑料中解脱金也有使用0.5%亚硫酸钠溶液的(2)，低至2微克金的回收率仍可达到90～100%。

五、活性炭富集分离

活性炭吸附分离金是我国目前应用得比较广泛，也比较成功的一种湿法分离富集手段。在长期的生产实践中通过不断试验改进，形成具有独特风格、简易、快速、适合我国金矿床特征的有效富集分离金的手段(3～6),(1)。

活性炭吸附分离富集金大致可分为两种形式：1、静态吸附，2、动态吸附。

1. 静态吸附

资料(3,6)中对活性炭吸附金的条件作了详细论述。

（1）活性炭吸附的条件

活性炭吸附金的酸度范围很宽，在1～6*N* HCl介质和10～40%的王水介质中均能定量吸附金（表4-11）。

表 4-11 酸度对吸附金的回收（加入金20微克）①

吸附溶液酸度	吸附溶液体积	测得金（微克）	回收率（%）
10%王水	100 毫升	19.6	98
20%王水	100 毫升	20.0	100
30%王水	100 毫升	19.9	99.95
40%王水	100 毫升	19.8	99.9

① 加入活性炭0.2克和少许滤纸浆（一张半ϕ11厘米定性滤纸的纸浆）。

在活性炭吸附金的过程中，加入少许滤纸浆有助于活性炭对金的吸附（表4-12）。

如果不加滤纸浆，吸附时间则要增加至30分钟才能吸附完全。

用活性炭吸附金时，活性炭的粒度越小，比表面越大越有利于金的吸附，一般使用－200目的活性炭。在1：1王水介质中加入足量的金，以0.2克活性炭进行吸附，然后测定含

---

(1) 罗德燊、周玲、杜建军，泡沫塑料吸附硫脲解脱原子吸收测定金，1978。

(2) 陈建娟，聚氨脂泡沫塑料富集TMK比色测定微量金，1978。

(3) 湖南冶金237队，活性炭吸附—氢醌滴定测定矿石中的金，1966,6。

(4) 湖南冶金地质研究所，矿物原料分析，1972。

(5) 冶金部地质化验进修班，贵金属分析参考资料，196-230。

(6) 吉林省地质局实验室，矿石中金的湿法分析，1965,9。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com

表 4-12　活性炭吸附金的回收

吸 附 剂	加入金（微克）	吸附时间（分钟）	王水浓度（%）	测 得 金	回收率（%）
活性炭 0.2 克	15	1	25	12.7；11.2；12.2；11.9	84.7；74.7；81.3；79.3
活性炭 0.2 克＋滤纸浆	20	1	25	20.0；19.8；20.0；19.6	100；99.9；100；99.8

金量，得知活性炭的最大吸附量为22.625毫克/克(1)。

（2）其它金属离子对富集金的影响

试样中含有大量的铁、铝、钙、镁、铅、锌、铜等元素对金的吸附没有影响。汞的存在使金回收率偏低，钨和铋在同样的条件下部分被吸附下来。为了消除钨的干扰，可将在灰化后的含金灰分用溴水代替王水，使金溶解，而钨则保持WO_3的不溶状态，过滤除去(2)。

分离手续简述如下：将含金活性炭灼烧后得到的灰分加入8.6*N*氢溴酸1毫升，饱和溴水0.5毫升，摇匀，加坩埚盖防止溴挥发太快，放置5～10分钟后，过滤除去钨。然后进一步处理，选择适当方法测定金。

资料(3)中认为铋在王水分解矿样时，也和金一样呈络阴离子转入溶液中，当向溶液中加入活性炭时，铋也部分被吸附。溶液中的铁对铋的吸附率有影响（表4-13）；在纯溶液中试验活性炭对铋的吸附率往往得到不符合样品实际的错误结论，因为铁的存在增加了活性炭对铋的吸附率，但铁量在0.1～1克变动时，铋的吸附率变化不明显，一般随时间、温度而变。铋的吸附率在38～80%波动。在不含铁的溶液中铋的吸附率仅在10%左右。

表 4-13　以活性炭吸附铋时铁的影响

加入铋（微克）	加入铁（微克）	溶液中未吸附的铋（微克）	灰化后残渣中含铋（微克）①	铋的吸附率（%）
100	0	89	4	11
100	200	61.5	25.2	38.5
100	0	未测	7；37；1.8	大于1.8
100	100～1000	20　35	30；35.6；33.4；40.5	80；65不等

① 灰化温度约600℃，铋已部分挥发。

表 4-14　铋被活性炭吸附、灼烧、挥发及侵蚀坩埚的情况

加入铋量（微克）	加入铁量（毫克）	灼烧温度（℃）	灼烧时间（分钟）	被活性炭吸附的铋总数（微克）	分析过程中铋的分布（微克）			百分比分布	
					王水溶出的铋	氢氟酸溶出的铋	挥发的铋	挥发的铋（%）	进入瓷坩埚中的铋（%）
100	0	650	30	11	1.8	2.2	7	63	37
100	200	650	30	65	5.9	37	22.1	34	66①
100	200	650	30	38.5	5.2	20	13.3	34	66①
100	200	780	30	36.5	0.7	11.7	24.1	66	34

① 灼烧前用硝酸处理过。

(1) 湖南冶金237队，活性炭吸附——氢醌滴定测定矿石中的金1966,6。
(2) 广东地质局中心实验室，广东地质实验情报，1976，第二期1。
(3) 云南冶金地质勘探公司306队化验室，含铋样品中金的比色问题。

活性炭吸附铊后，经灼烧灰化后铊显然被还原为低价，一价铊具有明显的碱性（例如Tl_2CO_3水溶液pH可达11）。在高温条件下一部分铊挥发了，一部分侵蚀瓷坩埚，成为硅酸盐形式进入釉层。这些侵入瓷坩埚内部的铊，即使经硝酸处理，在较高温度下灼烧都不能除尽。但在王水溶解金时，部分铊也进入溶液。而受过铊污染的瓷坩埚，在以后的分析中又会有不同量的铊转入含金试液中，使以后若干批的分析都造成干扰。在坩埚底加1～2滴氢氟酸再以王水溶解，进入坩埚中的铊就可以基本上溶解出来。

为了克服铊进入瓷坩埚内部的缺点，在灰化活性炭时，建议加入与一价铊离子半径近似的大量钾盐（25毫克硫酸氢钾），以减少铊进入瓷坩埚内部的机率。这样在650°C下灰化，大部分铊已挥发，只有少量铊进入瓷坩埚釉层。冷后加几滴硫酸酸化处理，继续升高温度至780°C，由于钾盐存在而发生动态平衡，使铊几乎全部挥发除尽（表4-15）。

表 4-15　加硫酸氢钾后铊的挥发情况

加入铊量（微克）	加入铁量（毫克）	灼烧温度（℃）	灼烧时间（分钟）	被活性炭吸附的铊总数（微克）	分析过程中铊的分布（微克）			百分比分布	
					王水溶出的铊	氢氟酸溶出的铊	挥发的铊	挥发的铊（%）	留存坩埚中的铊（%）
200	200	650	30	93	7.1	2.6	83.3	89.5	10.5
200	200	780	20	68	0.1	0	67.9	99.8	0.2
100	200	780	20	80	0.1	0.3	79.9	99.5	0.5
740①	样品	780	20	未测	0.1	—	—	>99	—
120①	样品	780	20	未测	0.05	—	—	>99	—
500	2000	780	20	未测	0	—	—	100	—

① 样品25克及10克分别以王水溶解除去金，洗过的残渣用氢氟酸处理，再用王水溶解测出含铊为740及120微克。

锑在吸附条件下水解一部分，经过滤能消除一部分，吸附溶液中还存在有一部分锑。资料(1)报导，水解前吸附溶液中含有20毫克锑时，吸附后于900°C灼烧1小时，在残渣上加数滴10%硫化铵溶液于800°C灼烧半小时，残渣再用HBr在水浴上挥发除去锑，可以消除锑的干扰。在水解前溶液中含有200毫克锑时，经过滤后吸附、灼烧，于残渣中加入1毫升硫化铵溶液及0.2克NH_4Br，在850°C下灼烧半小时，残渣再用HBr在水浴上挥发，也能挥发除去锑。当使用0.3克NH_4Br于850°C下灼烧15分钟时，同样可消除Sb的干扰。用灼烧、挥发除去锑的方法尽管可行，但掌握不好仍有结果偏低的现象，使金受损失。

活性炭吸附金后，灰化和灼烧要在尽可能低的温度下实现。温度高时对高含量金的损失尚不明显，而对低含量金在灼烧时的影响很显著，损失很大。5微克金在650°C下灼烧回收4.8微克，780°C下灼烧回收4.4～4.5微克。资料[6]报导，当金量为$(5.0\pm0.7)\times10^{-10}$克时，金的损失随着温度增加而增加，见图4-2。

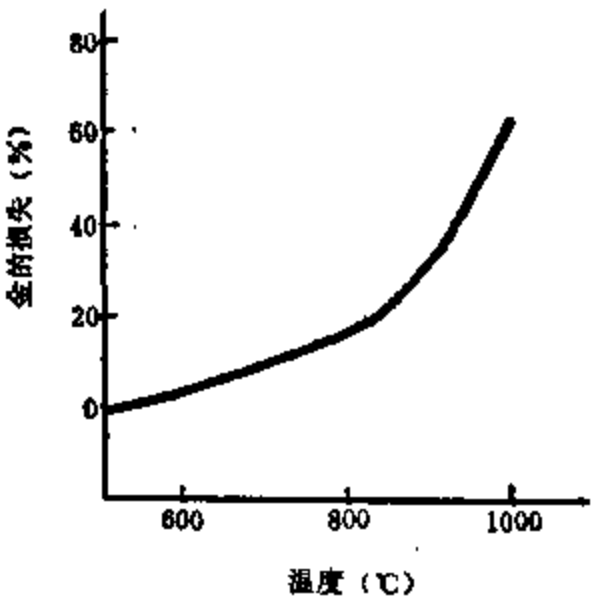


图 4-2　金在灼烧时的损失

(1) 湖北省地质局实验室，湖北地质实验，1976，41。

2. 动态吸附

用活性炭吸附柱的形式富集分离金[5]（试样溶液通过活性炭充填的吸附柱，边过滤残渣边吸附），独具一格，使得经王水分解后过滤手续（残渣和活性炭吸附金的二步过滤操作步骤）简化，进一步提高分析速度，有利于用在大批的例行分析中。

（1）吸附柱装置

活性炭吸附柱内径为32～36毫米，活动滤板直径为30～34毫米，孔径为1.3～2毫米，孔数19～30个。在使用时，在滤板上铺一层2～3毫米的纸浆，再加混有活性炭的纸浆

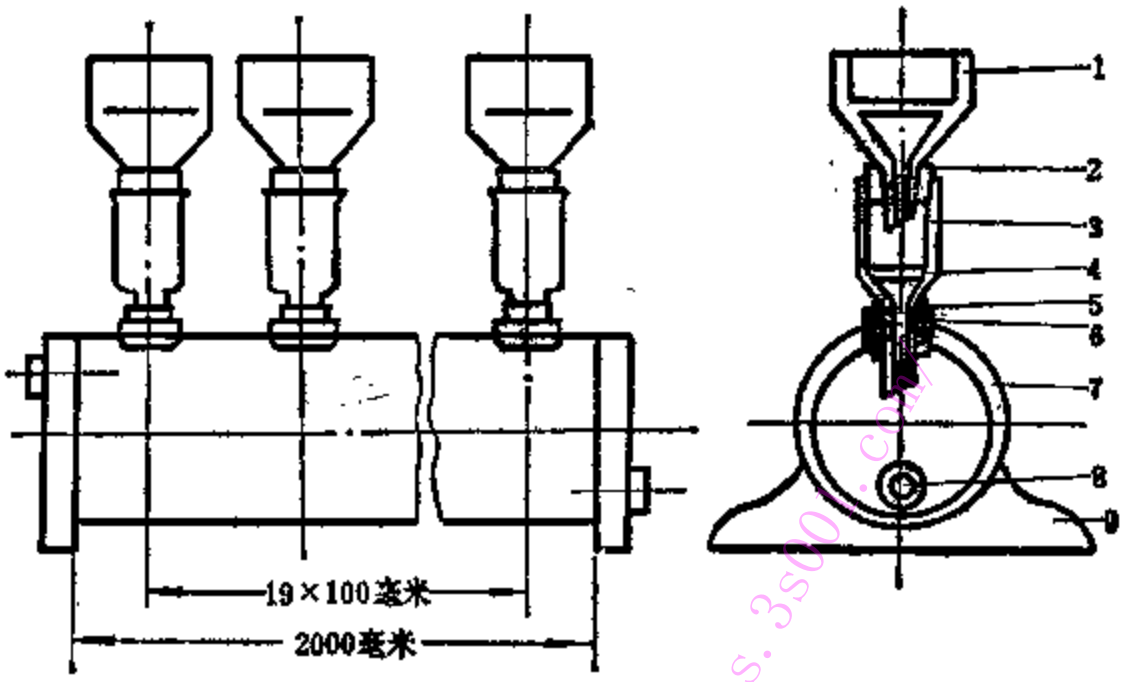


图 4-3 抽滤装置示意图

1—布纸漏斗φ80；2—胶塞7号；3—吸附柱内径32毫米，高60毫米；4—滤板φ30毫米有小孔；5—胶塞6号；6—吸附柱插孔φ30毫米；7—抽滤筒φ150毫米；8—排气口φ3毫米（抽气口在另一端的上部）；9—抽滤筒底座

（0.5克活性炭和约2克滤纸浆），上面再铺一层薄薄的滤纸浆。然后与布氏漏斗和抽气装置连接（图4-3）。

（2）纸浆对活性碳吸附金的影响

活性炭中不混有纸浆，活性炭层抽干后出现有裂缝，吸附效果差，平均吸附率为95.62%。当活性炭层中加入2克纸浆时，活性炭层不出现裂缝，且抽滤快，平均吸附率为99.9%以上。但是当溶液含金量在1毫克以上时，必须控制抽滤的速度，保持在吸附柱中有水柱存在，以利于吸附完全。

（3）吸附时间和温度

用1克活性炭、2克纸浆充填的吸附柱上，对含金量为8.00～9.25毫克溶液进行试验，在室温下试液通过吸附柱便能将溶液中的金吸附完全。洗涤液的温度可保持在50～60°C，以便将活性炭层的其它金属离子洗脱，但当洗涤液温度高至90～100°C时，则金也会部分被洗脱。

（4）吸附介质酸度的影响

用动态吸附柱吸附分离金的酸度范围很广，盐酸酸度在1～8*N*时均能吸附完全。2*N*HCl+4*N*HNO_3或4*N*HNO_3+2*N*HCl的溶液中金的吸附都很完全[1]。

---

(1) 王耀震、董媛美、董嘉芹，云南冶金，1977，第五期，59。

（5）其它金属离子对活性炭吸附金的影响

活性炭吸附柱对从其它金属离子中分离金的效果很好。溶液中下列元素不影响活性炭吸附后测定金[1]：Cu600毫克、Pb500毫克、Ag1000毫克、Bi200毫克、Sn^{2+}200毫克、Cd 40毫克、As^{3+}1000毫克、Zn80毫克、Fe^{3+}80毫克、Al80毫克、Co40毫克、Ni40毫克、Mn 20毫克、Cr40毫克、Mg40毫克、Si10毫克、Se^{4+}20毫克、NaCl12.5克、酒石酸3克、柠檬酸3克、Pt100微克、Pd100微克。资料[2]介绍，同样做了在Pb、Ag、Sb、Bi、As、Cu、Sn、Fe等元素存在时金的回收率试验，金的回收率的波动范围是95.44～106.51%。

资料[2]还详细报导，在溶液中加入100毫克各种金属元素，吸附后将活性炭灰化(800°C灼烧10分钟)，测出的金属元素残余量可达到如下数量：Pb15微克、Cu35微克、W40微克、U76微克、Mo140微克、Sn240微克、Ag420微克、Bi＞10微克、Sb2600微克。虽然Sb吸附较明显，但加入1～5毫克Sb子瓷坩埚中，蒸干后直接作碘量法测定并不妨碍毫克量的金的测定。加入100毫克Se、Te、活性炭后它们的吸附率可达7%和18%，因此Se、Te干扰碘量法测定金，但灼烧后用挥发法能除去。100毫克Tl被活性炭吸附可达50毫克。

铅、铜阳极泥及选矿样品中金的富集分离手续如下：取样品2～3克，以15～20毫升王水溶解，蒸发至5毫升以下，加5%氯化钠，调整体积为100毫升，冷至室温，同时进行过滤和活性炭纸浆吸附柱富集。先以5%氯化钠与5%盐酸混合液洗涤、再以水洗涤。

活性炭层在50毫升坩埚中灰化，在700～800°C下焙烧数分钟，冷后加3～5滴25%氯化钠，加1毫升王水，在水浴上蒸发至无酸味，然后用碘量法测定金（碘量法详见第五章第三节）。

3. 活性炭吸附金的机理

活性炭对金具有很强的吸附能力，不但被广泛应用于矿物原料、冶金产品中金的分析上，而且逐步被应用于工业回收金的生产上。但活性炭的吸附机理，目前还研究得很少。一般人认为活性炭对金的吸附性能必然与炭的多孔性有关，因此吸附机理尚属推理定性阶段。文献[28]介绍，认为在非电解质的情况下，物理的或“特殊的”吸附过程在固-液界面上发生。在电解质中，一种化学的或非特殊的“吸附”过程在活性炭表面周围的双电层上发生，活性炭的行为象一种气体（氧）电极，在此电极上不可逆的固定的氧分子与碳面作用生成一种表面络合物或官能团，它们具有足够的活性，致使水按下式反应氧化：

$$C_xO + H_2O \longrightarrow C_x^{2+} + 2OH^-$$

这种出现在碳表面的变化与双电层一起，可以解释很多观察到的影响某些带电离子的吸附作用。例如活性炭对$AuCl_4^-$阴离子的吸附。

当吸附介质为酸性时有利于反应向右移动，反应则朝着完全的吸附反应方向进行。这种解释与目前研究活性炭吸附金的过程得出的结论是一致的，也就是说酸性介质中有利于金在活性炭上的吸附，而在碱性介质中有利于金在活性炭上的解吸。

金在活性炭的吸附过程是放热反应，当温度降低时吸附增加。当温度升高时有利于金在活性炭上的解吸。

六、无机共沉淀吸附分离

用无机共沉淀吸附剂（如硒、碲、砷、汞等）富集分离金是一种有效的手段，它不但

(1) 谢萃农、吴搓生、沈莉、于修元，西南冶金地质，1977，第三期，49。

(2) 王耀震、蓝媛美、蓝荔芹，云南冶金，1977，第五期，58。

能将金定量共沉淀，而且铂、钯也能同时被富集。

1. 碲作共沉淀剂

用碲作为载体富集金[1]，回收率可达99.8%。在10～25%（*V*/*V*）盐酸介质中，加入毫克量的碲及二氯化锡盐酸溶液，可使溶液中的金、铂、钯、铑定量沉淀[114]。钌和铱沉淀不完全，除试样中存在的硒、碲、汞同时被还原沉淀外，可与大量贱金属元素分离。当有大量铜存在时，少量亚铜玷污沉淀。

当碲沉淀时，盐酸溶液中不能有氧化剂（如硝酸）存在，因为氧化剂会把还原出来的碲沉淀重新溶解，失去分离和富集作用。试样一般经盐酸、硝酸分解，所以硝酸是常遇到的氧化剂。驱除硝酸的办法有多种，其中用浓盐酸将溶液反复蒸干，以便将硝酸除去，这一方法用得比较普遍。

沉淀碲的酸度范围较宽，1～3*N*盐酸均可，一般用2*N*。酸度太低，溶液中的Sn^{4+}会水解析出沉淀。盐酸酸度过高，散发出的酸味大，影响人体健康。

在共沉淀时加入3毫克碲已足够，分两次加入较好。第一次加2毫克，煮沸凝聚后，再加1毫克碲，再煮沸凝聚，放置半小时即可过滤。

要使富集在碲沉淀中的贵金属进入溶液中，一般将碲沉淀连同滤纸放在高温炉中低温灰化，用王水溶解残渣。金、铂、钯可被溶解。经灰化灼烧后的铑，不易被王水溶解。当试样中含铑高时，将沉淀和滤纸放在原烧杯中，有氯化锂存在时用硝酸和高氯酸将沉淀和滤纸湿灰化。该方法最突出的优点是不但能与大量的贱金属元素分离，而且可与铊、锑分离完全。

沉淀分离步骤：试样经灼烧除尽硫和有机碳后，用加50～60毫升盐酸——溴液溶解，过滤弃去不溶性残渣，用2*N*盐酸洗涤至残渣无黄色，滤液体积控制在200毫升左右，向溶液中加入0.1%碲溶液5毫升，加热煮沸，滴加45%氯化亚锡溶液至出现大量碲沉淀，并过量5毫升，煮沸溶液至沉淀凝聚，静置两小时左右。用致密滤纸过滤，把沉淀移至漏斗上，用热的2*N*盐酸洗涤沉淀5～6次，再用热水洗3～4次，将沉淀连同滤纸放入瓷坩埚中，在不超过600°C温度下灰化，取出冷却，用10毫升王水溶解，溶液供测定金用。

如用还原性较弱的亚硫酸和盐酸肼还原碲时，带下的杂质更少，因此空白值更低。用Au^{198}示迹检查此沉淀法富集微克量金的百分率为97%[63]。

该方法可用于铜、铅阳极泥、粗铅、贵铅和铋铅合金[35]、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿及毒砂中金的测定[2]。

2. 硒作共沉淀剂

硒的性质与碲类似，也可作为金、铂、钯的共沉淀剂；将制备好的试样溶液除去残渣后以甲醛除去硝酸，在10～25%的盐酸酸度下，以氯化亚锡还原铁（Ⅲ），加入硒酸后再以氯化亚锡还原至单体硒沉淀出现，小心过滤、灰化、酸溶后分别可测定金、铂、钯[3]。

硒共沉淀法适于一般超基性岩、硫化矿、铜镍矿、砷铂矿等物料的分析。铑2.0微克、

---

(1) 广西有色局地勘公司研究室，湿法分析金矿石，1966。

(2) 昆明冶金情报，1976，第三期，59。

(3) 青海地质局西宁实验室，硒富集湿法测定金、铂、钯，1971。

铱2.0微克、钌1.0微克、铁1000毫克、镁1000毫克、钙500毫克、铝100毫克、铜100毫克、钴1.0毫克、镍200毫克、钛2.0毫克、锰5.0毫克、硫酸根5.0毫克，无干扰。对1～20微克的铂、钯富集也是完全的。含金的试样经湿法分解以后，按常规的方法加入硒酸后使金与过量硒沉淀，加入盐酸肼及氯化亚锡，过滤沉淀在600°C下灼烧，酸溶，以原子吸收法测定金[36]。检测限可达0.005克/吨。

资料(1),[60]报导，以硒作为载体，加入银、铜和砷混合接触剂能使金、铂、钯定量沉淀，并与大量常见元素分离。

简要的分离手续如下：试样经灼烧、王水溶解赶去硝酸后在含20～30%盐酸的澄清试液中加入混合助沉淀剂1毫升（将0.6克三氧化二硒于烧杯中加入氢氧化钠4粒，加水10毫升，加热溶解后稀至70毫升，加入1：1硫酸10毫升，硝酸银0.7克，搅拌，待溶解后加入硫酸铜1.9克、溶解，并用水稀释至100毫升，此溶液每毫升约含铜、银、砷各5毫克），硒溶液（0.4克金属硒粉，低温加热溶于王水，在水溶上蒸干，加入3毫升盐酸赶硝酸一次，加25毫升盐酸溶解，用水稀释至100毫升）1毫升，并加入盐酸羟胺及氯化亚锡溶液，保温后过滤、灰化，于600°C下灼烧，此时硒、汞、砷、锑等挥发除去，再以王水溶解残渣，分别以分光光度法测定金、铂、钯。

3. 砷作共沉淀剂

砷也是金、铂、钯的共沉淀剂(2)。分离手续如下：在400毫升烧杯中（含有金、铂、钯各5微克），加入2毫升三氧化二砷（约200毫克砷）溶液，又加入0.05%硫酸铜溶液2毫升，调节溶液的酸度为6*N*HCl溶液，总体积约200毫升，加热至沸，逐滴加入25%氯化亚锡溶液至铜离子颜色消失，并过量3毫升，放在砂浴上保温15分钟，加入40%次亚磷酸钠溶液10毫升，在砂浴上加热至微沸，待砷单体析出后，让其微沸凝聚25分钟，趁热用玻璃过滤器过滤，以含有约1%次亚磷酸钠的1：3盐酸溶液洗涤烧杯和滤器3～4次，将过滤器放入原烧杯中，加入王水20毫升，使沉淀溶解，取出滤器，以水洗涤干净，溶液在砂浴上蒸干，以8*N*HCl反复蒸干3次，赶净硝酸，加入8*N*HCl溶液10毫升，使其盐类溶解。然后选用适当的方法进行比色测定金、铂、钯。

第二节　银的富集与分离

自从可以用原子吸收法直接从溶液中测定微量银的方法问世以来，有关银的富集分离的研究和报导显然大大减少。但是在某种场合下进行银的测定时，还需要经过预先分离富集。

一、双硫腙萃取富集

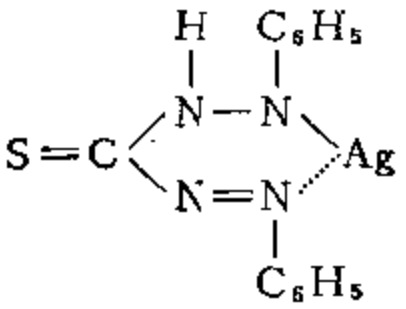
常用双硫腙及其衍生物以络合形式萃取银，这种方法能使银和铜汞一起与其它金属的阳离子分离[64～66]。

用双硫腙四氯化碳或氯仿溶液可以从强酸溶液中（4～7*N*H_2SO_4）萃取银，生成酮式络合物的结构式：

---

(1) 唐国强、李幼民，硒共沉淀湿法连测矿石中微量金、铂、钯，1974。

(2) 冶金部矿冶研究所，用共沉淀剂砷富集和分离矿石中微量的金、铂、钯，1975。



在有过剩的银离子存在时，生成双硫腙银的二取代物。这种紫红色化合物实际上不溶于水，也不溶于有机溶剂，所以在分析化学中是不希望双硫腙二取代物存在的。

双硫腙银也溶于水、乙醇及氯仿的混合液中，可用来作银的光度法测定[67]。

在过剩双硫腙存在下，双硫腙银的四氯化碳溶液可长期稳定，在降低$AgHD_2$的浓度到$10^{-6}M$时，该溶液对光的稳定性减少。因此通常是将溶液保存在棕色瓶中。

在强酸溶液中，双硫腙银能被有机溶剂萃取，使银与大量其它金属离子得到分离。仅有铜、金（Ⅱ）、铂（Ⅱ）、钯（Ⅱ）及汞（Ⅱ）转入有机相，在盐酸——氯化钠溶液中反萃取，银以氯络阴离子进入水相而与汞等分离。铅、锌、镉只在中性或弱碱性介质中与双硫腙反应，因此，在强酸度时不干扰银的测定。为了消除铜的干扰，用EDTA掩蔽。少量金的影响可加入EDTA溶液煮沸消除。

在溶液中加入足量氯离子，使银生成络阴离子，以防止不溶性银盐的生成[1~3]。同时银形成络阴离子后还可以避免矿石中二氧化硅对银的吸附，大部分干扰元素可用EDTA掩蔽，当铜大量存在时，须用NaCl——HCl溶液反萃取有机层中的银，再于水相中以双硫腙——四氯化碳萃取。在一次萃取时，20毫克Cu、200毫克Pb及Zn、100毫克Bi，50毫克Tl；10微克Au（Ⅲ）、Pt（Ⅳ）及Hg（Ⅱ）不干扰。经反萃取后再进行萃取比色时，可消除300毫克Cu，500微克Hg，50微克Au、Pt、Pd的干扰。

分离方法[1]

1）正萃取（含汞、铜不高的样品）

移取含银的待测溶液25毫升，放入125毫升分液漏斗中，加入混合液25毫升（1% EDTA和pH为4～5的醋酸钠缓冲溶液），摇匀后加入10～15毫升的双硫腙溶液，萃取分离Ag。

2）反萃取法（测定铜和汞含量高的矿石）

移取25毫升含银溶液，放入125毫升漏斗中，加入混合缓冲溶液25毫升，20%EDTA溶液10毫升，摇匀后加入10～15毫升的双硫腙——CCl_4溶液、萃取分层后，将有机层放入另一个漏斗中，再次加入5毫升双硫腙——CCl_4溶液重萃取一次，然后向水层加入20% EDTA溶液10毫升，50%醋酸钠10毫升，用水调节成60～70毫升，以双硫腙——四氯化碳溶液10毫升萃取。以下用光度法测定银。

二、磷酸三丁酯萃取富集

40%磷酸三丁酯（TBP）的丁醇溶液从1$M$$HNO_3$和2$M$LiCl的溶液中，能定量地萃取银。萃取络合物的组成为$AgNO_3\cdot(TBP)_3$和$HAg(NO_3)_2\cdot(TBP)_3$。银的分配比随硝

---

(1) 吴扬威，银的比色测定，1963。

(2) 邬国惠、张顶烈，矿石中银的比色测定，1964。

(3) 辽宁省地质局中心实验室，苯——双硫腙比色测定银，1976。

酸浓度降低而减少。使用钠、钾、铵、镁的盐作盐析剂，其效果均不如硝酸锂好。汞（Ⅱ）、钒（Ⅴ）、硫氰酸根、氯等离子均会影响萃取的效果，其它离子无影响，可从含大量铜、铅、钴、镍、锌、铁、锑、镉、铋、砷、硒、碲的溶液中萃取微量银。用TBP从0.1～1N HBr中也能定量地萃取银，其分配系数大于100，但金、铂、汞、铋等被共萃取[68,69]。

在硝酸溶液中，硫代磷酸三异辛脂-甲基异丁基酮能定量萃取银(1)，随着硝酸浓度的增大，萃取率减少，适宜的硝酸酸度为5$N$$HNO_3$。

在1$M$$HNO_3$介质中，用20%十二烷胺——甲苯为有机相，萃取银（Ⅰ）可达到99.6%。三辛胺与三月桂胺对银有着同样的萃取能力，用15%三月桂胺——甲苯为有机相，于1M HNO_3介质中萃取时，可达到定量的程度。随着硝酸浓度增加，银的分配急剧下降，到12$N$$HNO_3$时，银的分配比降至0.1左右。在1$N$$HNO_3$溶液中，三辛胺或三月桂胺萃取银有很好的选择性，除汞、铀、铼、钼、铬被共萃外，其他重金属的分配比都小于0.1。在盐酸及硫酸介质中，也可以萃取银，但选择性不好[70～72]。

三、含硫的大环化合物的萃取富集

用含硫的大环化合物萃取和分离微量Ag（Ⅰ）是一个新的动向，特别要提出的是萃取Ag^+时Hg^{2+}不被萃取，这是罕见的[73]。1，4，8，11——四硫赶环四癸烷（T.T.P）已被证实在$HClO_4$0.1～1.0M的酸度下与Ag（Ⅰ）生成稳定的络合物，可被硝基苯定量的萃取。Hg（Ⅱ）、Sn（Ⅱ），Cd^{2+}、Co^{2+}萃取时留在水相中。当在$5\times10^{-5}M$～$5\times10^{-3}M$的苦味酸介质时Hg（Ⅱ）不被萃取，但Ag的萃取率最大也只有90%。当用HNO_3介质时，必须大于0.5M才能定量萃取Ag。$HClO_4$浓度固定为1.0M，变化介质中HCl浓度（1.0～1.5）Hg（Ⅱ）基本不萃取，Ag却定量被萃取。

分离手续简述如下：在含有Ag（Ⅰ）2$M$$HClO_4$水溶液中，Hg（Ⅱ）、Co（Ⅱ）、Sn（Ⅱ）和Cd（Ⅱ），用$10^{-3}M$T.T.P——硝基苯萃取10分钟（反复二次），Ag（Ⅰ）和Hg（Ⅱ）定量的进入有机相中，Co（Ⅱ）、Sn（Ⅱ）、Cd（Ⅱ）留在水相中。再在1MHCl+1M $HClO_4$介质中反萃取，使Hg（Ⅱ）反萃入水相中，再用4MHCl萃取20分钟，使Ag（Ⅰ）进入HCl中。溶液供Ag的测定用。

银的富集分离方法还报导有使用活性炭吸附富集分离法(2,3)。

第三节　铂、钯、铑、铱的富集与分离

物料中的铂、钯、铑、铱的含量通常很微，在测定之前一般都必须经过预先富集分离，除火试金法外，富集与分离的方法通常还有萃取分离、离子交换、萃取色层分离以及沉淀吸附等等。近些年来由于原子吸收光谱法和化学——光谱法在贵金属分析上得到广泛的应用，使得在同一份溶液中同时测定铂族元素成为可能。因此在贵金属富集、分离的研究工作中，人们除了研究从物料中单个的铂族元素的分离、富集外，还更多的注意到铂族金属元素的组萃取剂、组沉淀剂，使得从大量的基体元素中同时分离和富集几个或全部的铂族金属元素。基于这一点，本节则偏重于论述几个或全部铂族金属的富集与分离方法。

---

(1) 穆泰勤、霍秀珍，萃取——原子吸收分光光度法测定岩石、土壤样品中微量银，1976。

(2) 金川有色金属公司研究所，甘肃冶金科技（有色金属部分）1977，2，53。

(3) 安徽省地质局中心实验室，某地原生金矿中银湿法实验的初步小结，1967。

一、溶剂萃取

1. 金、银和铂族金属的萃取

正辛基苯胺可以作为贵金属的组萃剂。在3*M*盐酸中用正辛基苯胺萃取铂族金属和金、银，可以与大量的Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等贱金属分离[74,75]。

Pt、Ir、Au在1～12*N*盐酸中和Ru在2～9*N*盐酸中都能被1*M*正辛基苯胺的甲基异丁酮溶液定量萃取；钯在2*N*盐酸中定量萃取，随着酸度的增加，萃取率迅速下降；铑在8*N*盐酸中萃取率最大，当小于或大于8*N*盐酸时，随着盐酸酸度的减增，萃取率缓慢地下降，为了兼顾铑和钯的萃取，选用了3.0*N*盐酸溶液[74]。

在3*N*盐酸中用2*M*正辛基苯胺的甲苯溶液萃取贵金属（0.01*M*）和Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}（1*M*时），它们的分配系数见表4-16[75]。

表 4-16　在3*N*盐酸中用2*M*正辛基苯胺的甲苯溶液萃取贵金属的分配系数

金属离子	Pt^{4+}	Pt^{2+}	Ir^{3+}	Ir^{4+}	Rh^{3+}	Pd^{2+}	Ru^{3+}	Ru^{4+}	$RuNOCl_5^{2-}$	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
D	337	41	106	70	20	37	>160	>160	>160	0.026	0.034	0.18	0.24	2.4

该试剂对贵金属的萃取能力很强，用2毫升1*M*正辛基苯胺的甲基异丁基酮溶液在3*N*盐酸溶液中萃取时，各个贵金属的最大萃取量分别为：Rh24毫克、Ru38毫克、铂86毫克、钯60毫克、铱86毫克和金98毫克。

当水相和有机相的体积比达到5时，铂族金属和金仍保持很高的萃取率（91.7%以上）[75]；甚至当体积比为20时，Ru、Pt、Ir和Au仍可定量地萃取。Rh的萃取率随体积比的增大而略有下降。当体积比大于5时，Pd的萃取率急剧降低。

萃取剂浓度的变化对贵金属的萃取稍有影响，在0.1～2.0*M*范围内，Au、Pt、Ru、Ir都能被定量萃取。增加萃取剂的浓度，Rh的萃取略有改善，即使到2*M*时，也不能将Rh定量萃取，萃取率稍高于90%，>1*M*时，钯的最大萃取率也只有92%。

甲基异丁基酮、氯仿、甲苯等可以作为萃取剂的稀释剂。使用不同的稀释剂对贱金属的分离有一定的影响。Ni^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}萃取入有机相中的数量，不会因稀释剂的改变而增减。在使用甲基异丁基酮时，对Pb^{2+}、As^{3+}的萃取略有增加；Zn^{2+}、Sb、Se、Te、Bi、Sn和Fe^{3+}有较大程度的增加。用氯仿作稀释剂时，进入有机相中的贱金属最少。但是当使用甲基异丁基酮作稀释剂时，可用7*M*高氯酸反萃取，两相分层清楚。Pt、Pd、Rh、Ir、Ru和Os100%的进入水相中（Au定量的留在有机相中），贱金属中的Zn、Bi也能反萃取，有机相中的Sn只有20%被反萃取到水相中，As、Sb、Se、Te、Pb和Fe只有3.0、0.5、0、2.0、4.0和1.6%被反萃取，但是Zn、Bi、Sn在含铂的物质中很少存在。因此经高氯酸反萃取后，可以进一步分离贱金属，如用氯仿和甲苯作稀释剂时，有机相中的铂族金属不被7*M*高氯酸定量地反萃取，且水相或有机相浑浊，析出沉淀。

经正辛基苯胺萃取后，能将绝大部分的贱金属分离除去，一个铜与铂族金属的比值为4000：1的原始溶液，经正辛基苯胺的甲苯溶液萃取后，萃取物中两金属的比值减少为20：1[75]。经萃取分离后存在少量的贱金属，已经不影响铂族金属和金、银的原子吸收光谱法和发射光谱法的测定。

正辛基苯胺的制备较简单[74]，萃取贵金属的分配系数大、平衡时间短、选择性好，

是一个很有前途的萃取剂。

此法已应用于萃取试液中的铱和钌。用非火焰的原子吸收光谱法测定萃取液中的铱、钌[76]。

2. 金、银和铂族金属的萃取

在6*M*盐酸中，有二氯化锡存在，可用二苯基硫脲——氯仿同时萃取铂族金属和金、银[77、78]。

在10～50%的王水溶液中，可以用二苯基硫脲——醋酸丁酯萃取矿样溶液中微克量的金，可用原子吸收法直接测定萃取溶液中的金(1)。

Ag在很宽的盐酸浓度范围内（直到10*M*）和在0.1～2.5*M*硝酸溶液中可被0.05*M*的二苯基硫脲——氯仿溶液定量萃取[79]。

在1.25*N*盐酸中可以同时萃取金和银[80]。

铂族金属（尤其是铱）的氯络合物很稳定，不易与二苯基硫脲反应，氯络合物的稳定性按下列次序：Ir＞Rh＞Pt＞Pd[78]。加入二氯化锡后，破坏了氯络合物的稳定性，促使铂族金属与二苯基硫脲迅速反应，达到定量萃取。如果不用二氯化锡处理，铱只能萃取34～36%。

二氯化锡浓度在1.0*M*以上，对铱的分配系数影响较小。盐酸在1.5*M*以上，铱的分配系数接近一致，在3～10*M*盐酸浓度范围内，对铱的萃取无影响。铂的萃取率随酸度的加大而增加，在盐酸酸度大于3*M*以后，再加大盐酸浓度，对铂的萃取率增加较小。铑和钌的最佳萃取酸度在6～8*M*之间，而在还原铂族金属时，盐酸酸度在6*M*时为最佳。故采用在6*M*盐酸中进行萃取。

二苯基硫脲的浓度在1×10^{-4}～$5\times10^{-2}M$范围内，不影响铱($2.5\times10^{-5}M$）的萃取。铱的浓度在10^{-6}～0.1毫克/毫升范围内，分配系数实际上是一个恒定值。

当溶液中的Fe^{3+}、Ni^{3+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}高达60毫克/毫升时，不影响贵金属的萃取。但是铜的浓度不能多于60微克/毫升，因为Cu^{+}也被二苯基硫脲萃取，当铜量高时，铱的分配系数明显下降，致使铱萃取不完全。

萃取手续[77]简述如下：含有下列贵金属（毫克）的盐酸溶液（Pt、Pd和Au各为1×10^{-3}，Rh为5×10^{-3}、Ir和Ru不少于10^{-2}、Ag不少于1×10^{-4}）与盐酸加热蒸发至湿盐状，重复2～3次。残渣溶解在约4毫升的6*M*盐酸中，加1毫升0.5*M*二氯化锡溶液（在6*M*盐酸中），煮沸10分钟。冷却后，向溶液中加入5毫升0.05*M*的二苯基硫脲的丙酮溶液，混匀、将溶液转移到试管后，于水浴中，加热和煮沸40分钟、冷却、用5毫升氯仿萃取、机械震荡15分钟，两相分层后，用同样体积的6*M*盐酸洗涤1～2次。

环己烷-N′-苯基硫脲是环己烷基取代了二苯基硫脲中的一个苯基，萃取性能有所改变，可以在大量铜（0.1*M*）存在时定量萃取铱[78]。

1.1-环己烷-3-苯基硫脲已被用于Pd、Pt、Rh、Ir和基体元素的萃取分离中[119]。

有人利用二苯基硫脲与钯、铂、铑、铱不同的反应能力，作为铂族金属互相分离的萃取基础[81]。

含有Au、Pd、Pt、Rh、Ir和Cu、Ni、Fe、Cr、Te的6*N*盐酸，用甲基异丁基酮萃取

（1）梁璧耀，二苯基硫脲——醋酸丁酯萃取、原子吸收快速测定金，1979。

金、通过0.5*M*盐酸洗涤，可将同时萃取到甲基异丁基酮中的Te、Fe、Cr除去。向萃取Au后的水相中加入10毫升0.5%二苯基硫脲的丙酮溶液和0.5克碘化钾、放置15分钟，用氯仿萃取Pt、Pd、Cu同时也被萃取（含铂、钯的氯仿溶液加热蒸发，破坏有机物后，用丁二酮肟萃取钯，使钯与铂分离）。萃取Pt和Pd后的水相，转移到烧杯中，用硝酸和过氧化氢破坏有机物及逐去I^-后，在1～2*M*盐酸中，加入10毫升二苯基硫脲的丙酮溶液，放置5分钟，加入1毫升20%的二氯化锡溶液（在6*M*盐酸中），放置20～30分钟，然后用氯仿—丙酮（3：2）溶液萃取铑。铱留在水相中。通过在不同条件下用二苯基硫脲两次萃取，达到Pt、Pd、Rh、Ir的相互分离。

3. 钯、铂、铑、铱、钌、锇、金的萃取

2-巯基苯并噻唑可以作为钯、铂、铑、铱、钌、锇和金的萃取剂[82～84]。

在0.1～5*M*盐酸中，钯与2-巯基苯并噻唑的酒精溶液作用，生成红色沉淀、能被氯仿萃取，萃取率在99.5%以上。在室温且没有还原剂存在下，铂和铑是不被萃取的。若将溶液煮沸7～10分钟，立即生成黄色沉淀、可被氯仿萃取，萃取率与盐酸浓度有关，在4～6*M*盐酸中，萃取率大于99.8%，盐酸酸度低于4*M*，萃取率明显下降。在室温时溶液中滴加二氯化锡溶液，立即产生铂、铑的黄色沉淀，在此条件下，在0.25～2.0*M*盐酸中，也能定量萃取铂、铑，萃取率在99.7%以上。在含钌的1～6*M*盐酸中加入试剂后，煮沸，能定量萃取钌[82]。铱在盐酸溶液中不能完全萃取，如有30毫升冰醋酸和0.2克醋酸铵存在，在pH为1～6范围内，溶液煮沸1小时，可以定量地被2-巯基苯并噻唑-氯仿萃取[83]。在pH为4时形成的蓝色锇-巯基苯并噻唑沉淀能被氯仿定量地萃取。金易被萃取，在0.1～6*M*盐酸中均可定量地富集在萃取剂中[82]。

通过在不同条件用2-巯基苯并噻唑萃取，可将铂、钯、铑、铱彼此分离[84]。在6*M*盐酸中加入10毫升0.5%2-巯基苯并噻唑的乙醇溶液，放置5分钟，加入1克碘化钾，放置5分钟，用氯仿萃取溶液中的铂、钯（再通过丁二肟萃取，将铂、钯分离）。萃取铂、钯后的水相溶液，用水调节到盐酸酸度为1.2*N*。加入10毫升2-巯基苯并噻唑和15滴20%二氯化锡溶液，放置30分钟，用氯仿萃取铑，铱留在水相中。

4. 铂族金属的萃取

二辛基替乙酰胺$CH_3CON(C_8H_{17})_2$能在0.1*M*盐酸溶液中萃取铂族金属[85]，对Ir^{4+}的萃取能力尤强，分配系数高达495。在2*M*盐酸中萃取率最小，6～17*M*时最大，但是Fe^{3+}、Sn^{4+}、Te等金属离子随着酸度的增加，萃取率也增大。Au^{3+}在所有的盐酸浓度中都能定量萃取。

5. 铂、钯的萃取与铑、铱分离

用磷酸三丁酯萃取铂、钯的碘络合物[86、87]。

在6*N*盐酸中，I^-能将Pt^{4+}和Ir^{4+}还原成Pt^{2+}和Ir^{3+}。Pt^{2+}、Pd^{2+}的碘络合物能被磷酸三丁酯萃取。Ir^{3+}和Rh^{3+}不被萃取，故此达到铂、钯与铑、铱的分离。此法被广泛应用于铅扣灰吹后铂合粒中铑、铱与铂、钯的分离。

分离手续[87]简述如下：铂合粒溶解在王水中，在水浴上蒸干，用9*N*盐酸赶硝酸三次。残渣用5毫升6*N*盐酸溶解，用6*N*盐酸洗入分液漏斗中，水相体积为15毫升以内，加入8滴浓氢碘酸，放置10分钟，加入15毫升磷酸三丁酯-四氯化碳混合溶剂（3：7），萃取1分钟，分出有机相。水相中补加1滴氢碘酸，2毫升5%双十二烷基二硫代乙二酰二胺

的丙酮溶液，用10毫升磷酸三丁酯-四氯化碳混合溶剂萃取第二次，如此再重复一次。可将毫克量的铂分离除尽。

6. 铂、钯的萃取

二乙基二硫代氨基甲酸钠可用于0.06～0.2毫克的铂、钯与较大量的铑、铱（100～1000倍）分离[88]。

分析手续简述如下：含铂、钯的溶液于分液漏斗中，加入5毫升浓盐酸和2%碘化钾溶液（每0.05毫克Pt和Pd加入4毫升），混匀并放置5分钟，保证铂还原成二价并形成铂、钯的碘络合物。加2毫升1%的二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液，混匀，并放置5分钟，用5毫升氯仿萃取，再加碘化钾和二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液，用氯仿再萃取一次。氯仿溶液合并，在沸水浴上蒸干，用硝酸和盐酸破坏有机物，并用盐酸多次蒸发，将铂、钯转变成氯络合物后，测定铂、钯。在水相溶液中铑、铱●选用适当方法测定。

7. 金、铂、钯的萃取

在盐酸或氢溴酸中，金、铂、钯的氯（溴）络合物能被三异辛胺萃取[40]，萃合物具有颜色、可用萃取光度法测量，测得的吸光度，通过解联立方程式，可以求出试样中金、铂、钯的含量。

用含5%三异辛胺的四氯化碳萃取时，Au在0.1～10M盐酸中，Pd和Pt在0.1～6.0M盐酸中定量地被萃取（Ag在1～4M盐酸中也是定量萃取）。在大于1.0M盐酸中，Rh^{3+}、Ir^{3+}的萃取可忽略不计，因为带三电荷的氯络合物$Rh(Ir)Cl_6^{3-}$难以和季胺离子形成离子缔合物，所以不易被萃取。

萃合物$(R_3NH)_2$●$PdCl_4$、$(R_3NH)_2PtCl_4$和$(R_3NH)AuCl_4$在四氯化碳中有最大吸收，Pd的两个吸收峰位于290和467纳米处（红色），Au在325纳米处（黄色），Pt在268纳米处（血红色）。Pd和Au萃合物的表观摩尔吸光系数分别为1.4×10^3和5.8×10^{-3}。$(R_3NH)_2PdBr_4$，$(R_3NH)_2PtBr_6$和$(R_3NH)AuBr_4$的最大吸收峰分别在345、300和260纳米处。Pd和Pt萃合物的摩尔吸光系数分别为9×10^4和4.5×10^4。

资料(1)曾用叔胺（三辛胺或N_{235}）的二甲苯溶液在0.2N盐酸溶液中萃取Pt^{4+}和Pd^{2+}。萃取率在99%以上。铱只在高酸度时才被萃取，在此条件，铱、钌、铑和铁、铜、钴、镍、铬等离子不被萃取或不易被萃取，萃取后的有机相用0.2N盐酸洗涤1～2次，基本上可将上述离子分离除去。

萃取铂、钯后的二甲苯溶液中，直接加入双十二烷基二硫代乙二酰胺溶液、显色、比色测定铂、钯。

$IrCl_6^{2-}$在6M盐酸溶液中能被三辛胺的苯溶液定量萃取，$RhCl_6^{3-}$不被萃取，Rh^{3+}和Ir^{4+}的分配系数分别是0.05和3.65，分离系数高达73，可使铱与铑分离[89]，效果较好。一次萃取和用6M盐酸洗涤一次有机相后，97～99%的铱富集在有机相中，96%以上的铑留在水相中。用7$M$$NH_4OH$溶液反萃取，有机相中98%以上的铱可进入水相中。

8. 钯的萃取

---

(1) 钱德孙，叔胺萃取比色测定岩石中微量铂、钯，1977。

● 由于二乙基二硫代氨基甲酸钠的引入，影响铱的催化比色法（Ce^{4+}—As^{3+}）测定。

● $R_3(NH)_2$代表三异辛胺。

丁二酮肟与钯生成的螯合物可在HCl、H_2SO_4介质中被氯仿等溶剂萃取[118]。可使钯（Ⅱ）与铂（Ⅳ）、银、铅、铁、镍、铜以及其它金属分离。有高铁离子存在会妨碍钯的完全萃取，因此必须用EDTA将其络合掩蔽[93]。丁二酮肟萃取法曾用于萃取试金合粒中的钯和硫化矿物中的钯(1)。如提取金中的钯，应该是先用王水将其溶解，在氯化物或溴化物中用萃取法先萃取金，然后再用丁二酮肟的氯仿溶液萃取钯。

分析手续简述如下：火试金富集的贵金属合粒，用王水加热分解，当溶液体积蒸发至3～5毫升时，取下稍冷，滴加10%溴化钠（除银）溶液4～5滴，继续加热蒸至近干，然后加入1：1盐酸2毫升及水约7～8毫升，温热使可溶盐类溶解，冷却加1：3硝酸0.5毫升，1%丁二酮肟乙醇溶液0.5毫升，将溶液连同沉淀一起移入60毫升分液漏斗中，用水稀释至25毫升体积，摇动1分钟，放置10分钟，加入10毫升氯仿，萃取1分钟，静置分层后，有机层经处理后用对亚硝基二甲基苯胺比色法测定钯。

4-庚酮肟也是钯的选择性萃取剂。在含有10克Fe^{3+}、20克Cu^{2+}、20克Co^{2+}、20克Ni^{2+}的0.25*M*盐酸溶液中，可用4-庚酮肟选择性地萃取其中的钯（15.3 ppb）。萃取率达99.3%[91]。此法已用于硫化铜镍矿[90]和含大量Cu、Ni、Fe盐的盐酸溶液中富集痕量钯[91]。

9. 铱和铑[92]的萃取富集

含铱的盐酸溶液中，加入二氯化锡和二辛基氨基吡啶的丙酮溶液，加热，铱的络合物可被氯仿萃取。

在此萃取体系中，铱的分配系数很高，在1*M*盐酸中，铱的萃取系数为800～1000。在此条件下，有色金属和铁的分配系数小于1.0，比铱低3～5个数量级，铑和铂的分配系数分别为68和62。因此，只有铑和铂与铱一起定量萃取。钯、钌、银和金是被富集在相的界面上。在一个含有25.1毫克/毫升Cu^{2+}；30.1毫克/毫升Fe；7.5毫克/毫升Ni和Co；2.5微克/毫升Ir、Ru、Ag和Pt；5微克/毫升Pd和Rh的1*M*盐酸溶液，用二辛基氨基吡啶-氯仿萃取，可将其中的铱、铑定量地富集在有机相中。有机相中加入100毫克炭粉、蒸干后用光谱法测定金属含量。

二、离子交换树脂和螯合树脂

1. 离子交换树脂

铂族金属在盐酸介质中能形成$[MeCl_6]^{2-}$、$[MeCl_6]^{3-}$和$[MeCl_4]^{2-}$型氯络阴离子，当有过剩的氯离子存在时，这些络阴离子在溶液中是稳定的。在pH为1.0～1.5时的盐酸溶液中，铜、镍、铁、铅、碲等以阳离子形式存在（如Fe^{3+}）。因此铂族金属离子和贱金属离子在离子交换树脂上的吸附性能是不同的，这是应用离子交换树脂分离和富集铂族金属的基础。当含有铂族金属和贱金属的pH为1.0～1.5的盐酸溶液，通过阳离子交换树脂柱时，贱金属离子吸附在树脂上而被分离，铂族金属离子完全通过树脂柱。

铂族金属的氯络阴离子在溶液中的稳定性有差别[94]。$[PtCl_6]^{2-}$最稳定，不论有无氯化钠存在，当$[PtCl_6]^{2-}$通过阳离子交换树脂时，铂定量地进入溶液中。$[RhCl_6]^{3-}$在溶液中会缓慢地水解。

$$[RhCl_6]^{3-}+H_2O=[Rh(H_2O)_6]^{3+}+6Cl^-$$

---

(1) 甘肃地质局，矿物原料分析，1972，704。

所以，当通过阳离子交换树脂时，铑部分被吸附，有时吸附量达10～15%。当溶液中加入氯化钠时，降低到3.0～6.0%。如果有氯化钠存在，又用浓盐酸反复蒸干，铑的吸附可降至1.0%左右。经盐酸和氯化钠处理，溶液中的$[RhCl_6]^{3-}$缓慢水解，随放置时间的增加，在阳离子交换柱上的吸附量也增加。新处理的溶液立即进行交换，铑损失0.4%；放置5天后交换，损失2.0%；放置25天后，损失高达10%左右。

钯的氯络合物也有类似的水解现象，溶液中氯离子量增加，可增大$[PdCl_4]^{2-}$的稳定性，当溶液中含有1%氯化钠时，含钯的氯络合物溶液通过阳离子交换柱时的损失由2.0%降到0.5%，实际上全部进入淋出液中。金在盐酸溶液中也呈阴离子（$AuCl_4^-$），但有还原在阳离子交换柱上的危险，特别是用磺酸型的阳离子交换树脂时，不能保证金全部进入溶液中。

在0.04*N*盐酸溶液中，铜、镍、铁和铅的氯化物很好地被阳离子交换树脂KУ-1吸附。当盐酸浓度提高到0.1*N*时，铅、铜离子仍能很好地被吸附，而对铁、镍离子的吸附量显著的降低[94]。碲完全被阳离子交换树脂吸附，硒则进入溶液中[95]。为了增加钯、铑的氯络合物在溶液中的稳定性，要加入氯化钠。但当溶液中有1%氯化钠存在时，铜、镍、铁、铅四个离子在KУ-1树脂上的交换容量急剧降低。

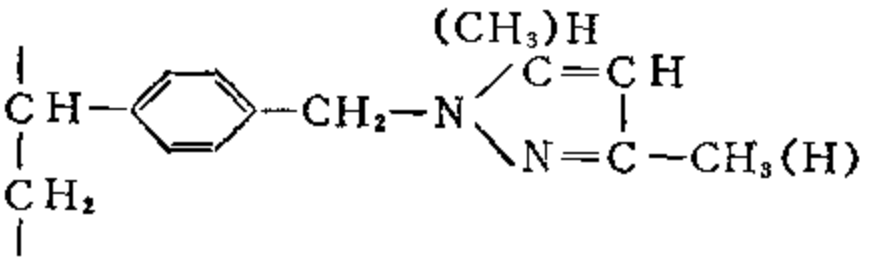
阳离子交换分离法在铜铁镍试金[96,97]、锡试金[98]中应用很广，作为贵金属与贱金属的分离基础。微克量的铂、钯与25克铁、3克镍、1克铜分离，铂和钯的回收率为97～102%[96]；铱、铑与铁、镍、铜的分离效果也很好。有24克贱金属存在时，5～500微克的铑或11～450微克铱的回收率在95%以上[97]。

贵金属的氯络阴离子与季胺型阴离子交换树脂的亲和力很强，极易吸附，但不易从树脂上淋洗下来，只能采用将树脂灼烧灰化[99]，或用硫酸和硝酸将树脂湿灰化后[120]把吸附在树脂上的贵金属转入到溶液中，因此限制了它的使用。有人利用717型阴离子交换树脂富集矿样中的铂、钯[99]和富集试液的铱、铂、钯[120]。

2. 螯合树脂

螯合树脂是一种含有螯合基团的高分子化合物，能从水溶液中选择性地对金属离子吸附。螯合树脂是把离子交换与络合反应两种过程结合起来，所以它与普通的离子交换树脂比较具有选择性好，结合能力强的特点。但是由子动力学性质的关系，它对离子的吸附或解吸的速度较慢。螯合树脂在贵金属元素的富集与分离中的应用近有报导[121]。

用于富集贵金属的螯合树脂有含吡唑基团[57,58]、酰胺基团[100]、8-氨基喹啉[56]及含磺氨胍基团的螯合树脂。其中应用得最多的是含吡唑基团的螯合树脂，如3(5)-甲基吡唑螯合树脂[57,58]。



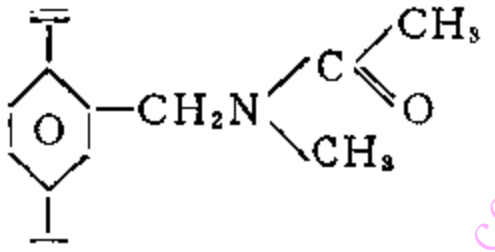
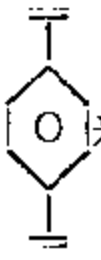
简称ПВБ-МП-8Т

含吡唑基团的螯合树脂对Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir来说具有选择性地吸着能力，它

不吸附Ni、Fe、Cu、Co、Al、Ca等贱金属离子。

它对金、银的吸着容量较大，在0.5*M*硝酸溶液中对Ag^{+}为263毫克/克；在1*M*盐酸中对Au^{3+}为660毫克/克。

它对贵金属的吸着与溶液的酸度和共存离子有关。微克量的钯、铑、铱可在3*M*以下的盐酸溶液中完全吸着，金和铂甚至可以在更浓的盐酸溶液中进行吸着。溶液中存在大量的Cu^{2+}（500毫克）不影响铂族金属的定量富集，但是Fe^{3+}的存在明显的降低ПВБ-МП-8Т对铂族金属的吸着能力。为了使铂族金属（特别是铑、铱）吸着完全，采用CuS-2巯基苯并噻唑或CuS-硫代乙酰胺[56]将贵金属共沉淀，分离除去Fe^{3+}和其它的共存元素，然后再用ПВБ-МП-8Т将贵金属富集并与铜分离。

含酰胺基团的螯合树脂[100]  是在吸附树脂XAD—1（以  来表示）上结合了乙酰胺基。它的性能类似二正辛基替乙酰胺，$CH_3CON(C_8H_{17})_2$，

对贵金属具有选择性吸着作用。在0.1*M*盐酸介质中，Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ru^{4+}、Ir^{4+}强烈地吸附在螯合树脂柱上，铑部分吸附，其时Mn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Te^{6+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}不吸附，从树脂柱流出。用9：1的甲醇和1*M*盐酸混合溶液淋洗时，包括铑在内的贵金属全部保留在柱上，上述贱金属离子被淋洗除去。留在柱上的Rh^{3+}、Ru^{4+}、Pd^{2+}、Pt^{4+}、Ir^{4+}可以同时被含0.5*M*高氯酸钠的1*M*盐酸洗下来（金留在柱上，它可被丙酮洗下来）。如果在1*M*盐酸中逐步增加ClO_4^-的浓度，淋洗时柱上的铂族金属先后被洗下，可以作为Rh—Ru、Rh—Ru—Ir、Rh—Pd—Ir、Rh—Pd—Pt分离。

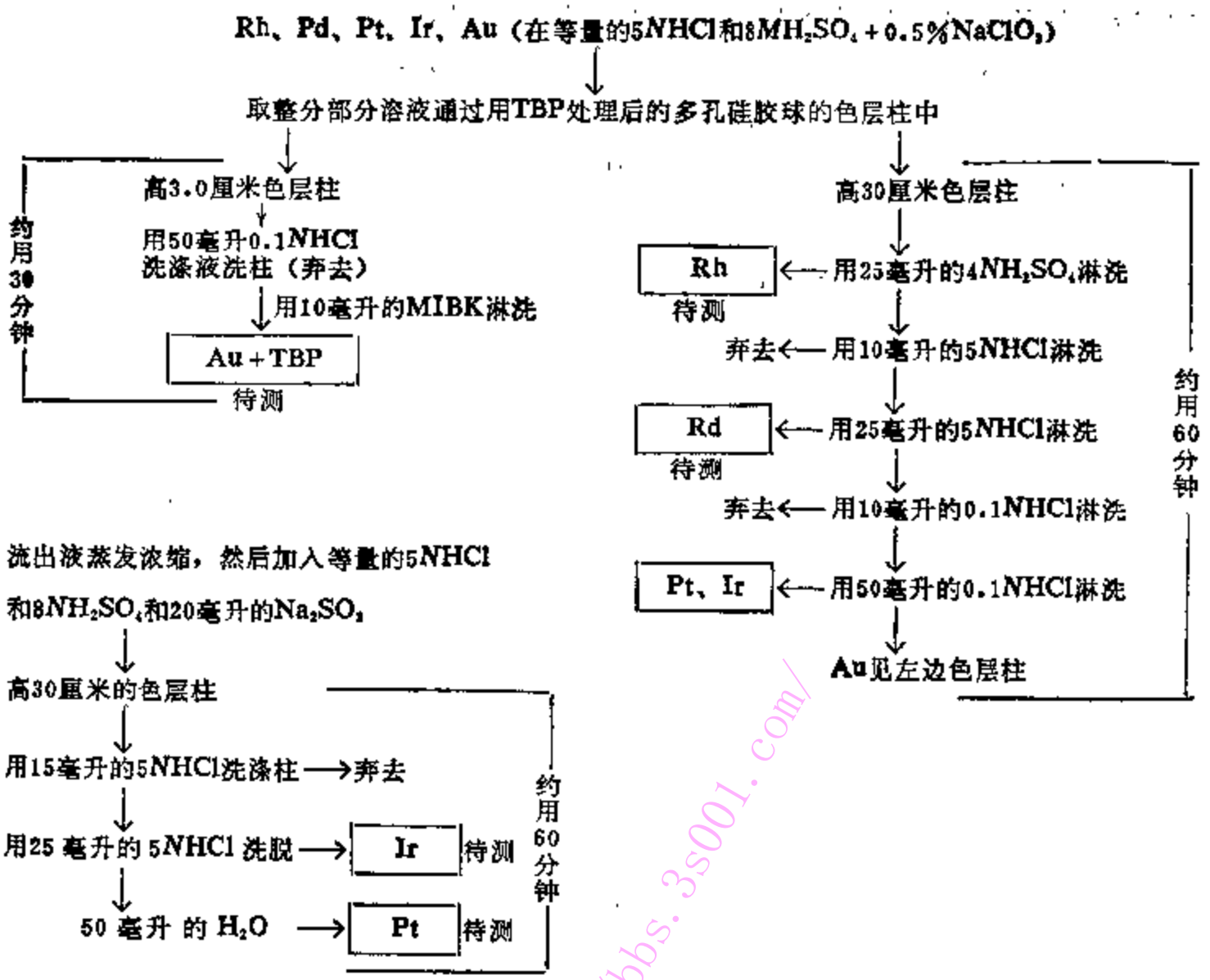
含8-氨基喹啉基团的螯合树脂，可以在1*N*盐酸或硫酸溶液中吸着Pt^{4+}和Pd^{2+}。有人拟订了在有铑和铱存在时，用含8-氨基喹啉树脂分离铂、钯和金的方法[56]。

三、反相萃取色谱

反相萃取色谱分离、富集贵金属还是在七十年代开始的。文献[21]用聚三氟氯乙烯（Kel—F）粉作为载体，以磷酸三丁酯（TBP）为固定相，在H_2SO_4体系中Au（Ⅲ）在0.5～6*M*时，分配系数大于10^4，吸着是非常稳定的，Pt（Ⅳ）、Pd（Ⅳ）在4*M*H_2SO_4中的分配系数分别为40.0和72.0，而其它贱金属皆很少或不吸着。使贵金属元素与其它贱金属元素分离。然后再选用适当的淋洗剂将铂、钯、铑、铱淋洗分离。

文献[21]介绍了对试金合粒分离和测定贵金属的程序，反相萃取色谱分离非挥发性贵金属流程如下所示。

http://bbs.3s001.com/



资料(1)、(2)介绍，应用聚三氟氯乙烯（Kel-F）粉作为载体，磷酸三丁酯（TBP）为固定相的色层柱。在以$NaClO_3$来保持氧化气氛的条件下，使铂、钯在层析过程中始终保持为高价（四价）状态，使之被Kel—F—TBP吸着的牢固程度增加，便于与其它贱金属离子相分离。然后选用4～5*N*HCl从柱上先单独将钯淋洗下来进行测定，再换用0.1*N*HCl将铂淋洗下来进行测定。金（Ⅲ）在柱上的吸着十分牢固，因此资料(2)中，作者设计了一个长短两柱联用的装置，上柱为短柱（ϕ7～8毫米、柱长约5～8厘米），上面带有一个储液槽，柱内填充2～3厘米柱高的Kel-F-TBP固定相。下柱为长柱，直径同上，柱长20～25厘米，柱内填充15～20厘米柱高的Kel-F-TBP固定相。聚三氟氯乙烯粉末的粒度为100～120目左右。上下两柱充填的Kel-F-TBP固定相约为5～6克。然后将上、下两柱联接在一起，上柱专门富集金（Ⅲ），下柱则用以分离铂、钯。

进入长、短柱联用装置的试样溶液（不多于50毫升的4.5*M*H_2SO_4-1*N*HCl-0.1%$NaClO_3$的溶液）通过柱子后使金、铂、钯吸着于柱上，用0.1*N*HCl将铂与钯一起淋洗下来，并以D.D.O法连续测定铂、钯。再用0.1*N*HCl-0.2*M*硫脲从短柱上将金洗脱，以容量法测定金。资料(1)中介绍了进行标准溶液的回收试验和三十多种贱金属离子的干扰试验。

分析手续(1)简述如下：称取阳极泥0.5～1克于带釉的50毫升瓷坩埚中，在高温炉中从低温升到700～750°C灼烧1小时，取出冷却，加甲酸2毫升蒸干，加HCl15毫升，于电热板上低温加热10分钟取下，将坩埚中的HCl和样品冲入250毫升烧杯中，加H_2O_2 5毫升

(1) 张肇宏、方丽霞、何金玲、叶率宫，天津市化学会年会论文，1978。
(2) 叶率宫、顾君华、赵丽英，天津市化学会年会论文，1978。

冷却15分钟，加热至沸，继续加热蒸发到溶液体积剩下约10毫升取下，用水冲洗杯壁，加入25毫升浓硫酸，冷却冲入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

将长、短两柱联接好后，用4.5$M$$H_2SO_4$淋洗平衡，用进柱液（4.5$M$$H_2SO_4-1N$HCl-0.1%$NaClO_3$）淋洗约30～40毫升，使柱内保持氧化气氛。分取溶液50毫升于干燥烧杯中，加0.5毫升的10%$NaClO_3$溶液，摇匀。将此样品溶液以0.5毫升/分的流速上柱，以洗柱液（4.5$M$$H_2SO_4-0.1N$HCl-0.1%$NaClO_3$）分次洗烧杯及色层柱，直至流出液中无$Fe^{3+}$存在（用25%KCNS检查）。弃去流出液。

用20毫升0.1NHCl洗柱，流出液用100毫升烧杯承接，取下短柱，长柱继续使用0.1NHCl洗脱铂、钯，流速为1～2毫升/分，用原烧杯承接，加6滴15%KCl，于电热板上蒸发至H_2SO_4开始冒烟，滴加HNO_3破坏有机物、蒸干、加3毫升王水、水浴蒸干，用盐酸蒸干驱尽NO_3^-，再用8NHCl溶解残渣，DDO比色测定铂、钯。

短柱用40～50°C的0.1NHCl-0.2M硫脲20～25毫升洗脱金，流速0.5～1.0毫升/分。用50毫升瓷坩埚承接，于低温电热板上蒸干，放入650～700°C高温炉中灼烧10分钟除硫，取出、冷却、加4滴15%KCl，沿坩埚壁加入王水3毫升，水浴蒸干至无酸味，取下，用氢醌容量法测定金。

四、沉淀分离法

1．硫脲沉淀法

硫脲是能将铂族金属定量沉淀，与大量贱金属分离的一个组试剂。

在含有贵金属的硫酸溶液中，加入硫脲晶体、加热、硫脲溶解后，溶液先形成黄色或红色的铂族金属与硫脲的络合物，继续加热，随着溶液的蒸发，酸度增加，溶液的颜色变深，以后变为褐色、黑色，并看到硫脲分解时析出的气泡，最后在浓硫酸中铂族金属与硫脲的络合物被分解，析出棕黑色的硫化物沉淀。铑在150～170°C出现黑色沉淀；铂、钯在190～200°C析出黑色沉淀，铱在180～190°C析出棕色沉淀，钌在120～140°C析出硫化物沉淀[102]，锇在180～200°C析出棕黑色的沉淀。这些硫化物的沉淀完全析出后，溶液中的颜色也随之消失。业已证实，微克量的铱、钌和锇能被硫脲沉淀完全；在含铜的溶液中，90%以上的铂、钯、铑和金可被硫脲沉淀出来，约90%的铜留在溶液中[103]。

借助硫脲沉淀贵金属与大量贱金属分离的最佳条件与下列因素有关：

1）析出硫化物沉淀时溶液的温度；

2）卤族离子的存在；

3）硫脲的加入量；

4）浓硫酸的加入量；

5）载体的影响；

6）贱金属的存在。

（1）沉淀时的温度

在硫脲沉淀铂族金属时，控制溶液的温度非常重要。温度太低、铂族金属与硫脲的络合物不能完全分解，铂族金属的硫化物沉淀不完全。温度过高，某些铂族金属的硫化物又重新溶解[102,103]。沉淀铱时，温度的影响很大，必须严格控制。铂、钯和铑是相对容易沉淀完全。资料[104],(1)介绍，沉淀铂族金属时溶液的温度（指插入溶液中温度计所示的

（1）郭炳北，关于硫脲富集铬铁矿中痕量铱的若干技术问题，1980。

温度）为230°C。沉淀铱时溶液温度到达200°C后，控制升温速度，在4分钟内，使溶液的温度升到230°C，取下，这样可使铱沉淀完全。资料中也介绍了在230～240°C[105]或210～230°C[103]下，用硫脲沉淀铂族金属和金。沉淀铂族金属合适的温度是230°C。

（2）卤族离子的影响

铂族金属是以它的卤络合物的形式参与反应的，生成硫脲络合物。用硫脲沉淀铱时，溶液中必须要有氯、溴、碘离子存在，使铱先形成卤络合物，然后才能被硫脲沉淀完全。否则铱的结果常常偏低，有时严重偏低。在矿样中六个铂族金属常常是共存的，因此在例行分析中采用连续测定的办法来完成是可取的。在蒸馏完锇、钌后的溶液中，用硫脲沉淀其中非挥发性铂族金属。如在蒸馏锇、钌时，使用的氧化剂含卤素（如KIO_4），则沉淀时可以不再加入卤化物；如用高锰酸钾作为氧化剂，必须先加入卤化物（如盐酸），然后用硫脲沉淀铱。当单独称样测定铱和其它非挥发性铂族金属时，样品与过氧化钠熔融后，可直接用盐酸浸取[105],(1)，然后加入硫酸，加热蒸发和硫脲沉淀。

（3）硫脲的用量

硫脲的加入量必须大于形成络合物的硫脲的分子数，理论上过量2～3倍已经足够。但一般的加入量远较此数为多，要加0.5克以上，多的达2～5克[103]。因为考虑到样品中有大量贱金属存在，其中可能具有能氧化硫脲的高价金属离子和能与硫脲形成络合物的离子存在，要消耗一部分硫脲。资料[105]介绍，硫脲的加入量按试样重量来计算，每1克样品，加入1克硫脲。加入硫脲过多，对贵金属沉淀没有影响，但是在过量的硫脲分解时，会析出过多的硫磺，给下步操作带来麻烦。

（4）硫酸的用量

对毫克量的铂族金属，溶液中有5～10毫升浓硫酸已经足够，但是在样品分析中，溶液中有大量的贱金属和钠盐，硫酸的加入量要随贱金属量的增加而增加，一般需50～100毫升浓硫酸[103]。硫酸用量过多，对硫脲沉淀贵金属无妨碍。

（5）载体的影响

硫脲能定量沉淀六个铂族元素和金。在富集微量贵金属时，常常要加入载体，促使沉淀完全。溶液中有1.4～18.8微克铱和1.0～10.0微克铑，加入1～3毫克铂或钯作载体，用硫脲沉淀，铱的回收率可达99～100%，铑达93～100%(2)。文献[106]报导，沉淀0.6微克铱，不加载体时，滤液中有铱0.10和0.14微克，损失铱大约20%；如用5微克Pt+Pd+Rh（10:30：1）混合铂族金属作载体时，铱的回收率达90%以上。当有2～3毫克铑作载体时，硫脲可以定量地沉淀下列贵金属：0.001～0.02微克铱，回收率98.7～100%；0.001微克金，回收率100%；0.2微克钯，回收率100%和0.2～2.0微克铂，回收率100%[104]。四氧化锇易提纯，它几乎不含其它贵金属，而且是挥发性的载体。当硫脲沉淀非挥发性铂族金属时，应用四氧化锇作为载体[107],(1)，可以在大量的含铬、镍、铁、钠溶液中定量地沉淀微克量的铂、钯、铑、铱。

（1）郭炳北，关于硫脲富集铬铁矿中痕量铱的若干技术问题，1980。

（2）高家隆等，关于湿法富集铱和铑的初步经验，1965。

（6）贱金属的影响

用硫脲沉淀贵金属时，许多贱金属不产生沉淀，可以分离除去。但是某些离子也会产生沉淀。碲也被硫脲沉淀，铜、锡、铅部分沉淀[102]，硅酸、Cr^{3+}、Fe^{3+}虽然不与硫脲反应，但是当它们在硫酸溶液中加热时也会析出沉淀。这些沉淀留在贵金属沉淀中，会影响贵金属的测定，所以要设法消除或避免它们沉淀出来。

铜离子能与硫脲形成络合物，在浓硫酸中加热时被分解，析出部分硫化物沉淀。据资料[106]报导，用硫脲沉淀0.6微克铱时，有1000倍的Cu^{2+}存在，约有0.8%的铜残留在沉淀中。沉淀用王水溶解后，用硫脲再次沉淀，沉淀中残留的铜仅为0.02%。用硫脲法沉淀贵金属时，溶液中存在毫克量的铜，残留在沉淀中的铜还不致影响贵金属的测定。当铜量高时，需要用硫脲多次沉淀，方能将铜分离到不影响测定的程度。

大量铬在含有铁的浓硫酸中加热，会析出碱式硫酸铬铁盐，该铬盐难溶于水和硫酸。沉淀中混有碱式铬盐会影响贵金属的测定。Cr^{3+}与PO_4^{3-}能形成稳定的可溶的络离子，在溶液浓缩之前，硫酸溶液中加入磷酸，可以避免碱式硫酸铬铁盐在硫脲沉淀时析出[107]。试液在小电炉上微沸状态下加热浓缩，并在电炉上进行硫脲沉淀，加热溶液到达230°C后，立即取下，不在电热板上保温。这样处理也能避免碱式硫酸铬铁盐的析出。

在溶液中有大量铁时，也会产生碱式硫酸铁沉淀，但它能溶解在热水中。当硫脲沉淀后，用水稀释，溶液在加热煮沸时，碱式硫酸铁沉淀会逐渐消失。铁量低时不影响贵金属的测定。沉淀2毫克铱和5毫克铑时，30毫克铁不影响铑和铱的测定[102]。

在硫脲沉淀时，样品中的硅会成为硅酸的形式析出，留在贵金属的硫化物沉淀中，影响贵金属的测定。有两个消除的办法：1）用硫脲沉淀贵金属之前，浓缩溶液时（在聚四氟乙烯烧杯中），加入氢氟酸，在蒸发过程中使硅成为四氟化硅挥发除去。继续加热到冒硫酸烟，将溶液中的氟除去，然后进行硫脲沉淀。2）在溶液浓缩过程中或硫脲沉淀时，任凭硅酸析出，溶液中的贵金属沉淀连同硅酸通过塑料制的布氏漏斗，过滤出沉淀，用1：2的氢氟酸洗涤沉淀，把滤纸上的硅酸全部洗去，再用水洗涤，洗净F^-。

用硫脲沉淀贵金属的手续（1）简述如下：吸取100毫升试液（相当于2克样品，内含大量的铬、铁、钠离子和硫酸，再有其它的贱金属离子）于500毫升烧杯中，加入30毫升浓盐酸，盖表皿，置子小电炉上煮沸15分钟，取下冷却。加入35毫升浓硫酸，2克硫脲和含100微克锇的氢氧化钠溶液。摇匀，置在小电炉上加热，溶液体积减少，待微冒硫酸烟时，插入温度计（杯内溶液温度在180～200°C），盖表皿，当溶液的温度到达200°C时，控制升温速度，在4分钟内达到230°C，取下冷却。加300毫升水，煮沸溶液到沉淀凝聚后，冷却。在塑料制的布氏漏斗上抽气过滤，用1：2氢氟酸洗涤三次，除去硅酸，用水洗净沉淀。

应用硫脲沉淀富集矿物原料中微量铂族金属和金的例子日益增多。业已普遍地被应用于六个铂族金属的湿法分析中。取部分蒸馏锇、钌的残留溶液，用硫脲沉淀富集其中的铂、钯、铑、铱与大量的贱金属分离[107]；硫脲沉淀法用来预富集岩石和矿物中超微量的金和铱，然后用中子活化法测定[104]。低至0.001微克的金和铱，在铑作载体时，也可被硫脲定量沉淀。

硫代乙酰胺也是铂族金属的组试剂[108]。毫克量的铂族金属的氯络合物在盐酸溶液中

（1）郭炳北，关于硫脲富集铬矿中痕量铱的若干技术问题，1980。

可被硫代乙酰胺定量地沉淀，可与铁镍分离。该试剂沉淀铂族金属的温度较硫脲法低，150～170°C足以使沉淀完全；操作时间也比硫脲法短，只需30～40分钟，但是与贱金属（如铜、铋、汞等）的分离不如硫脲法。

在44%（*V*/*V*）的高氯酸和10%(*V*/*V*）的冰醋酸溶液中，铂、钯、铑和金可被2-巯基苯并噻唑定量沉淀[109]。

高氯酸的浓度对铑的沉淀有一定的影响，对铂、钯、金的影响较小。当溶液中有10%的醋酸存在时，高氯酸的浓度在16～48%（*V*/*V*）的范围内，毫克量的铂、钯、金均能定量沉淀。但是，当加入少量高氯酸时，铑沉淀不完全。在高氯酸浓度为16%时，有1.29%的铑留在溶液中；在高氯酸浓度为32%时，仍有0.43%的铑损失在滤液中；在高氯酸浓度为36%以上时，铑才定量地沉淀，滤液中检查不出有铑存在。

醋酸的存在，也是保证铑沉淀的必要条件。如果溶液中没有醋酸，用2-巯基苯并噻唑的酒精溶液沉淀贵金属，铂、钯、金均能定量沉淀，但铑沉淀不完全。当高氯酸浓度低时，铑的损失尤为严重，高达24%的铑留在溶液中。没有醋酸存在，即使提高高氯酸的浓度（达52%时），也还有2.1%的铑损失在滤液中。

沉淀剂加入后，溶液必须煮沸30分钟，贵金属才能沉淀完全。煮沸10分钟，铂、钯、金定量沉淀，要使铑沉淀完全，至少要煮沸25分钟以上。

为了保证铑和铂、钯、金沉淀完全，沉淀剂的加入量必须超过贵金属的50倍。

金的2-巯基苯并噻唑沉淀在热的高氯酸溶液中有一定的溶解度，为了使金沉淀完全，过滤前要在冷水中放置45分钟，或在冰中冷却30分钟。

铜、镍、铁、铬、钴是常与铂族金属共存的元素。用X-荧光光谱检查了这些元素在2-巯基苯并噻唑沉淀贵金属时的行为，发现铜和碲同时被沉淀，贵金属的沉淀中未检出Ni、Fe等元素。

此法已被应用于富集含铅溶液中的铂、钯、铑和金[109]。

富集手续简述如下，铅扣溶解在300毫升70%高氯酸和30毫升冰醋酸中，过滤在1升烧杯中。滤液用水稀释到600毫升，煮沸、冷却，小心地加入20毫升1%的2-巯基苯并噻唑的冰醋酸，煮沸30分钟，然后在冷水中放置40分钟以上，保证金沉淀完全。过滤、沉淀用热水洗涤。滤纸上的沉淀用丙酮冲洗入原烧杯中，贵金属的2-巯基苯并噻唑沉淀用硝酸和硫酸破坏后，加入盐酸多次蒸发，最后用原子吸收分光光度法测定。

丙二酰硫脲也能在高氯酸和醋酸溶液中定量沉淀铂、钯、铑和金。性质和2-巯基苯并噻唑很相似，在有关文献[110]中已有详细的报导。

2．铂、钯、铑、铱、钌、金、银的沉淀

在组分复杂的1～3*M*盐酸或硫酸溶液中，用硫化铜共沉淀铂族金属时，不能完全地富集铱和铑，而用硫化铜和2-巯基苯并噻唑混合捕集剂时，铱和铑可完全被其沉淀，并与大量的Fe、Ni、Co、Ca、Al和其它的元素分离。溶液中90～100%的Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Au和Ag能富集在沉淀中[111]。富集渣中的贵金属可用光谱法、原子吸收法测定。

富集手续简述如下：在50～500毫升1～3*M*盐酸或硫酸溶液中，内含微克量的贵金属和1～2毫克/毫升的铜。溶液中的铁不超过10毫克/毫升，Co、Ni、Al和其它元素可以存在50毫克/毫升。溶液加热煮沸，加入1.5克硫代乙酰胺，另外按每克Fe^{3+}额外加入0.7克硫代乙酰胺，然后加入0.5～1.0克2-巯基苯并噻唑，溶液微沸2小时，过滤、沉淀

用1 *M*盐酸洗涤。

3．铂、钯、铑、铱的富集

在0.05～1*N*盐酸溶液中，硫代苯酰胺和惰性共沉淀剂（二苯胺）能使微克量的铂、钯、铑、铱定量共沉淀[113]。在冷溶液中，钯、铂与硫代苯酰胺很快地反应，形成褐色沉淀、溶液加热10～30分钟，使铂、钯共沉淀完全。加热时试剂与铑反应，而铱仅是在还原以后才作用，溶液加热2.5～3小时，能使铱、铑共沉淀完全。方法的选择性很高，Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Pb、Zn、Al、Ti、Cr、Ag、碱金属和碱土金属均不与硫代苯酰胺生成络合物，也不被惰性共沉淀剂捕获。

富集手续[113]简述如下：含有少量铂族金属的盐酸溶液加热蒸发至10毫升，向此溶液中加进20毫升乙醇及少量氯化钠、在水浴上蒸至湿盐状。干渣用盐酸处理数次。然后溶解在0.25*N*盐酸中，向所得的溶液中加入5～10毫升1%硫代苯酰胺的乙醇溶液，并在煮沸水浴上加热3小时。冷却后在小心搅拌下慢慢加进5毫升5%二苯胺的乙醇溶液，沉淀放置14～16小时后，用红带滤纸过滤。此法已应用于富集钛磁铁矿中的微量铂族金属。

4．碲（硒）共沉淀法

在10～25%(*V*/*V*）盐酸介质中，加入毫克量的碲（或硒）及二氯化锡溶液。不单可富集溶液中的金，还能将铂、钯、铑定量沉淀[114,115]。但钌和铱沉淀不完全。富集时的酸度、介质、干扰元素的情况与沉淀富集金时大体相同(详见本章第一节之六——无机共沉淀吸附分离)。

用碲共沉淀富集微克量的金、铂、钯、铑，回收率均在96%以上[115]。

微量的碲、硒和汞对铂、铑的比色测定法有干扰。硒和汞在灼烧灰化时挥发除去，但碲不易分离,不论用高温灰化或湿灰化时,都不能将碲完全除去。所以在比色测定铂之前，还要用碘化铵挥发法或其它方法将碲除去。如果使用原子吸收光谱法、发射光谱法或催化极谱法测定铂、铑，碲在这些测定方法中没有干扰，测定前不必将碲分离。

5．钯的沉淀富集

在Ag^{+}大量过剩的溶液中，钯高度选择地富集在氯化银沉淀上[116]。此法可用于富集纯金属中的痕量钯。Tl^{+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Bi^{3+}、La^{3+}、Rh^{3+}、Ce^{3+}、Ce^{4+}、Th^{4+}、U^{6+}、Re^{7+}、Cd^{2+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、Tl^{3+}、Sn^{4+}不被氯化银沉淀，仅有极小量的Co^{2+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}被其沉淀。

毫克量的卤素和1×10^{7}～1×10^{9}倍的Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Tl、Sn、Pb、Bi、Th、U不影响Pd的共沉淀。

富集手续简述如下：把10克纯铜（或镍、银）置于磨口塞的锥形瓶中，加100毫升65%的硝酸并加热溶解，溶液蒸发到50毫升左右，用水稀释到300毫升、冷却，加入10毫升0.2*M*银溶液和5毫升0.2*M*氰化钠溶液。在银过剩时不会有逸出氢氰酸的危险。瓶子加塞，摇3分钟，过滤，其沉淀用发射光谱法或光度法测定。

此法的检测限可达10^{-7}%。

五、铱的蒸馏分离

资料报导[117]，用放射性同位素Ir^{192}测试证实，微克量的铱在沸腾的高氯酸中可以挥发。在200°C下加热2小时，并通入氯气，30微克以下的铱可以定量地挥发，该挥发物被冷水吸收，回收率在95%以上。

近年来对铱的挥发性能做了进一步的研究，并用于成分复杂的地质样品中，作为铱的分离手段[120]。

资料报导[120],(1)，不通氯气，快速通入空气，也能使铱定量地蒸馏出来。铱蒸馏完全的程度与通入空气的流速有关(1)。蒸馏试验是在锇钌蒸馏器（见图4-4）中进行的，在吸收管的后部连接一个U形的玻璃管（内径70毫米）制的气体压力计❶。加入10微克铱于蒸馏瓶中，通气流速在50～60毫米水柱时，回收率只有9.38%，加大流速到达110～120毫米水柱时，为98.75%，130～140毫米水柱时回收率为99.38%。

铱的挥发与蒸馏温度有关，随温度升高，铱的挥发趋于完全。当蒸馏瓶内高氯酸的温度到达200°C左右时，铱能定量挥发。资料(1)报导了加热温度试验：用一温度计放在蒸馏瓶外，靠近瓶子，用来指示加热溶液的温度。试验了加热温度为210、250、300、350°C下铱的挥发程度，其挥发率分别为35.63、68.13、99.38、100%。

增加蒸馏时间，有利于铱的完全挥发[117],(1)。资料(1)中表明，加热温度为300°C、空气流速为120～130毫米水柱时，蒸馏30分钟，10微克铱的挥发率73.13%、60分钟以上挥发完全。

无机酸和无机盐类对铱的挥发也有程度不同的影响。低沸点的盐酸和硝酸，不影响铱的挥发，因为在高氯酸沸腾时，它们已经蒸发除去。大量磷酸在蒸馏过程中形成焦磷酸盐沉淀，妨碍铱的挥发(1)，硫酸和钠盐不能存在过多，当超过5毫升浓硫酸和10克以上的钠盐存在时即影响铱的蒸馏[120]。量较多的钠盐（3克）、Cu^{2+}(0.1克)、Ni^{2+}(0.2克)、BiO_3^-(0.5克）、BrO_3^-(0.5克)、Fe^{3+}(0.2克)和少量的Mn^{2+}、Cr^{3+}不影响铱的挥发。当大量Mn^{2+}(0.5克）存在时，由于析出MnO_2，吸附铱而影响它的挥发(1)。无机盐类和除高氯酸外的其它无机酸的存在量少对铱的蒸馏有好处。因此，样品要先经过锍试金富集(1)或阴离子交换树脂吸附[120]，分离掉大部分钠盐和贱金属，再进行铱的蒸馏。

挥发性的铱的高价氧化物（可能是IrO_3）可被冷水[117],(1)或冷的高氯酸吸收[120]。蒸馏以后，吸收液中含有大量的高氯酸，如将吸收液加热蒸发，吸收液中铱会再次挥发而损失。文献[120]介绍用冷的高氯酸吸收，吸收液不再处理，吸取部分吸收液，直接用Ce^{4+}-As^{3+}体系的催化比色法（见第五章动力学法）测定其中的铱。铱的硫酸盐对Ce^{4+}-As^{3+}

表 4-17　溶液中甲醛的存在与铱挥发的关系

加入甲醛（毫升）	0.00	0.25	0.50	2.0	2.5	3.0
铱挥发率 （%）	96.3	11.3	8.8	5.0	6.3	0

（1）李其英，锍试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

❶ 这是一种测量气体流速的简易装置，当气体流过时，U形管内水柱产生升降，流速愈大，两柱高度差则愈大，以此来测量出通气流速的大小。

体系的催化性能较好，稳定性及灵敏度高，已被普遍地应用到矿石分析中。铱的高氯酸盐的稳定性不如硫酸盐，在高氯酸盐转化成硫酸盐的过程中，为了避免铱的挥发损失，蒸发时吸收液中要加入甲醛，以阻止铱的挥发。当溶液中有3.0毫升甲醛存在时，铱完全不挥发[1]（表4-17）。

资料[117]报导了用H_2SO_4-$HClO_4$-Cl_2蒸馏铱时，Se、Mn、Sb、Ta、Au、Pt的挥发行为，用这些元素的放射性同位素作检验，结果表明吸收液中的放射性强度甚微，说明这六个元素在上述条件下基本上不挥发。

蒸馏铱的手续[1]简述如下：分取部分样品溶液❶置于锇钌蒸馏器内，用水稀至约70毫升。在第一吸收管内加入钌吸收液25毫升，第二吸收管内加入锇吸收液25毫升。从边管漏斗加入70%高氯酸10毫升，摇匀，加入0.1克铋酸钠，5%溴酸钠溶液5毫升，加热蒸馏钌与锇（蒸馏器参见图4-4）。

蒸馏钌、锇后，把蒸馏器的各部分卸开，并将蒸馏瓶置于低温电热板上蒸发至刚冒白烟，取下，立即接好蒸馏器各部分，第一吸收管中加入20毫升蒸馏水并浸在盛有冷水的600毫升烧杯中，开始升温，在300°C❷左右蒸馏90分钟，立即取下吸收管、冷却后用水稀释到50毫升。

按铱的含量分取1～10毫升吸收液置于10毫升瓷坩埚中，加入0.5克焦硫酸钠—硫酸锂混合物（1：1），在低温电热板上蒸发至刚开始冒烟，取下，立即加入甲醛20滴，摇匀、再加热至冒烟、此时溶液应呈棕黄色，当变成淡黄色时，取下稍冷，补加甲醛20滴，再加热冒烟直至白烟冒尽，取下，加0.5克焦硫酸钠-硫酸锂，盖上坩埚盖在650°C的马弗炉中熔融10分钟，取出，冷却后，用5毫升水浸取，转入10毫升比色管内，用水稀释到刻度。取部分溶液，按Ce^{4+}-As^{3+}催化比色法测定铱。

第四节　锇和钌的富集和分离

锇、钌的主要分离手段是蒸馏法[1][123～130]，其次是萃取法。在萃取法中以四氯化碳（或氯仿）萃取OsO_4和RuO_4的方法应用得最普遍，因为该法选择性好；锇、钌同时被萃取、当改变锇、钌的氧化价态时，锇与钌彼此能分离。其它的萃取方法还有：在0～0.3N盐酸溶液中用氯化四苯胂—氯仿溶液萃取锇，可与钌分离（萃取率E=80～90%）[134]；磷酸三丁酯在3～6N盐酸或1～4N氢溴酸中萃取锇（E=99.5～99.9%）[135]；甲基异丁基酮在6N氢溴酸中萃取锇，与钌分离（分配系数 D_{Os}=206.5，D_{Ru}=0.05）[136]等等。除此以外，还可以通过阳离子交换树脂使微克量的锇[65]、钌[122]与大量的Cu、Fe、Ni分离。

一、锇、钌的蒸馏

锇、钌的四氧化物沸点较低，通过氧化和蒸馏，可把锇、钌从复杂的基体成分中离析出来，再通过适当的吸收剂把四氧化锇（或钌）捕集在吸收液中。蒸馏分离手续简单、快速，蒸馏产物纯净、单一，适合于用各种方法测定。

（1）李其英，铱试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

❶ 镍锍扣用盐酸分解，贵金属的富集渣与0.5克过氧化钠熔融，用40毫升热水浸取，加3～4毫升浓盐酸酸化，转入100毫升容量瓶中，用水稀释到刻度。

❷ 温度计所示的加热温度，不是溶液的温度。

锇、钌的蒸馏按其形式可分为同时蒸馏法、选择性蒸馏法和多次蒸馏法三种。

同时蒸馏法是指锇、钌同时蒸馏出来，四氧化锇和四氧化钌分别地捕集在各自的吸收液中。使用这种方法的关键是寻找一个定量吸收四氧化钌而完全不吸收四氧化锇的吸收液。此法分离速度快，一个样品在10分钟左右就蒸馏完毕，O_s:Ru比例在10:1或1:10的范围内，在蒸馏过程中能得到定量的分离。因此这种方法在国内被广泛应用。

先加入一个只氧化锇而不氧化钌的选择性试剂，先把锇蒸馏出来，捕集在锇的吸收液中，待吸收完毕后，换上钌的吸收液，再加入一个强氧化剂，进行钌的蒸馏。这种方法称为选择性蒸馏，其优点是吸收剂容易选择，即使在锇、钌相互的比例大于10时，也能获得定量的分离。

多次蒸馏法是先把锇、钌同时蒸馏出来，吸收在一个吸收液中使之与大量杂质分离，然后把吸收液转移到另一个蒸馏瓶中，再用上述两种方法之一进行蒸馏。

1．锇、钌的吸收液

锇钌的吸收液常常是一个还原剂，将锇、钌的四氧化物还原成没有挥发性的低价状态，因此能将锇、钌捕集在吸收液内。如果还原剂的氧化还原电位在RuO_4与OsO_4的电位之间，就有可能作为四氧化钌的选择性吸收液。吸收液的选择，主要考虑能定量的捕集锇、钌，但也要兼顾到使用的吸收液要有利于以后的测定。理想的吸收液应是：不干扰测定，吸收锇钌后溶液不需要进行任何处理就能进行测定。常用的吸收液有表4-18所列几种：

表 4-18 常用的吸收液一览表

捕集RuO_4，OsO_4的吸收液	参考文献	选择性捕集RuO_4的吸收液	参考文献
NaOH	(1)	HCl(1∶1)	[126]
H_2O_2（冰冷）	(1)	HCl—乙醇—H_2SO_4	[127]
HBr	[1]	$HgSO_4$—Hg_2SO_4—乙醇	[127]
HCl + 乙醇（硫脲）	[123]	H_2O_2—$HgSO_4$	(1)
As_2O_3	[124]		
45%NaSCN	[125]		

NaOH是一个常用的吸收剂，吸收OsO_4和RuO_4后生成锇酸钠和钌酸钠。没有引进其它的配位体，根据测定条件，吸收液可用各种矿酸中和并调整酸度。

H_2O_2能还原RuO_4，因此有捕集RuO_4的能力，如果要同时吸收OsO_4、H_2O_2吸收液必须要用冰冷却，否则捕集OsO_4不完全。用高氯酸蒸馏锇、钌时，用H_2O_2作吸收液很方便，吸收以后将吸收液加热，OsO_4可以定量地蒸馏出来，借此与钌分离。

单独使用盐酸和乙醇、仅能吸收四氧化钌，如果再加入硫脲后，能定量地吸收四氧化锇。硫脲也是锇、钌的显色试剂，应用盐酸、乙醇、硫脲的混合溶液作吸收液，对锇、钌的比色测定很方便[125]。

三氧化二砷的还原能力较强，能定量的捕集四氧化锇（或钌），只用一个吸收管，逸出管外的锇，只占总量的0.7%左右[127]。应用Ce^{4+}-As^{3+}体系的动力学法测定时，使用这个吸收剂很方便，吸收液不经任何处理，吸取部分溶液即可进行催化比色测定。

---

(1) 张家口中心实验室，《矿物原料分析方法》，1969，338。

早有报导[126]，盐酸是四氧化钌的选择性吸收液。对四氧化锇的捕集与吸收溶液的温度有关，经Os^{193}放射性同位素检查，盐酸（1:1）的温度在20°C时，77%OsO_4留在盐酸中，当温度为100°C时，在盐酸（1:1）吸收液中的锇，只有4%[130]。因此使用盐酸作钌的选择性吸收液时，蒸馏锇、钌之后，还要加热盐酸吸收溶液，把其中的四氧化锇驱赶到OsO_4的吸收液中。使用三个吸收钌的瓶，分别装100毫升盐酸(1:1)、50毫升盐酸(1:2)和50毫升盐酸（1:3）溶液，第四和第五个吸收瓶中装含10%乙醇的2.5*N*NaOH溶液，用来捕集锇。蒸馏完毕以后，紧接着在第一个盐酸(1:1)吸收瓶下加热，把OsO_4驱赶到下一个瓶子中，依次加热第二、第三个吸收瓶，达到Os、Ru分别吸收。

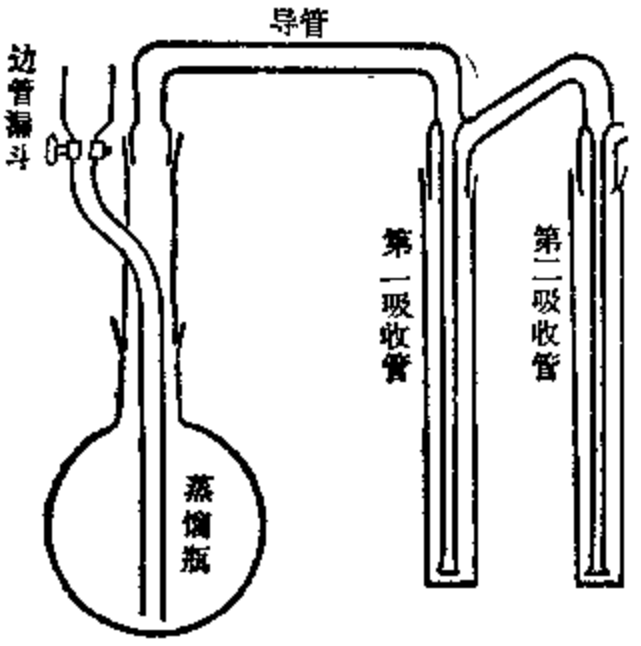


图 4-4 锇、钌蒸馏器

在使用下述锇、钌蒸馏器时（见图4-4）可用下面三个溶液作为钌的选择性吸收剂。

0.2%盐酸—4%乙醇—2*M*硫酸溶液可以作为四氧化钌的选择性吸收剂[127]。蒸馏后可以不经任何处理直接进行Ce^{4+}-As^{3+}体系[124]的催化比色测定。如果只用盐酸和硫酸，钌只能被捕集60~78%，只用乙醇和硫酸，钌的回收率在90%左右，部分钌进入锇的As_2O_3吸收液中，如仅用盐酸和乙醇，部分四氧化锇也被吸收。只有使用了盐酸—乙醇—硫酸的混合吸收剂，锇、钌才能达到定量的分离。锇留在钌的吸收液内和钌进入锇的吸收液中的量可降低到0.2~0.3%。

3%H_2O_2—0.5%$HgSO_4$—2.5*M*H_2SO_4也是钌的选择性吸收剂(1)。H_2O_2能还原四氧化钌，不经还原四氧化锇，但是单独使用H_2O_2时，当RuO_4和大量水气进入H_2O_2吸收液中，绝大部分四氧化钌被还原捕集，但是还有1~2%的钌进入到锇的吸收管中。当H_2O_2中有100毫克$HgSO_4$存在时，只有0.2~0.3%钌进入锇的吸收管中。H_2O_2-$HgSO_4$-H_2SO_4捕集钌后的吸收溶液，不能直接用于钌的催化比色（Ce^{4+}-As^{3+}）测定中。因为吸收液中的H_2O_2干扰测定，需要加入1.5克亚硫酸钠将H_2O_2除去，过剩的亚硫酸钠在硫酸中分解成硫酸钠和SO_2，通入空气把SO_2除去后进行测定。$HgSO_4$被亚硫酸钠还原生成金属汞、沉在底部、不影响钌的测定。

$HgSO_4$-Hg_2SO_4-乙醇是良好的四氧化钌选择性吸收剂[127]。Hg_2SO_4能还原RuO_4而不还原OsO_4，但是Hg_2SO_4在硫酸介质中的溶解度很小，在溶液中〔Hg_2^{2+}〕很低。在蒸馏过程中，大量的水气，卤素、锇、钌的四氧化物进入钌的吸收液中、卤素、RuO_4与Hg_2^{2+}反应，消耗掉Hg_2^{2+}。当水蒸气加热吸收液时，乙醇将$HgSO_4$还原生成Hg_2SO_4，可以源源不断地捕充溶液中的Hg_2^{2+}，保证定量地捕集RuO_4。这组吸收液分离锇、钌的效果很好，而且吸收以后，不经任何处理，可直接用于钌的催化比色。但是汞盐会污染环境，是其缺点。

2. 蒸馏锇、钌用的氧化剂

Os^{8+}/Os^{4+}的氧化还原电位为1.00伏，Ru^{8+}/Ru^{4+}为1.4伏。一般地说凡是氧化还原

（1）张家口中心实验室，《矿物原料分析方法》，1969，338。

电位高于1.4伏的氧化剂均有可能将锇、钌从溶液中同时蒸馏出来，凡是氧化还原电位高于1.0伏低于1.4伏的氧化剂，能选择性地蒸馏锇。蒸馏锇、钌用的有效的氧化剂有表4-19所列几种。

表 4-19 蒸馏锇、钌用的有效的氧化剂一览表

蒸馏钌（或钌+锇）的氧化剂	参考文献	蒸馏锇的氧化剂	参考文献
$HClO_4$	(1)	$H_2O_2+Ag_2O_3$	(1)
$HClO_4+NaBiO_3$	[125]	Ce^{4+} + 缩水磷酸	[123]
$NaBrO_3$	(1)	H_2O_2+HCl	[131]
Cl_2+NaOH	[128]		
$KMnO_4+NaCl$	[127]		
$PbO_2+NaBrO_3+NaCl$	[129]		
$NaBiO_3+KMnO_4+NaBrO_3+NaCl$	[127]		
$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$	[125]		
$K_2Cr_2O_7$ + 缩水磷酸	[123]		
$KIO_4+NaBrO_3+NaCl$	(2),[124]		

（1）张家口中心实验室，岩石中锇、钌、铑、铱的测定，1968。

（2）张家口中心实验室，矿物原料分析方法，338，1969。

$Os(Ru)O_4/Os^{4+}(Ru)$ 的氧化还原电位因络合物的配位体不同而改变，氧化剂的氧化还原电位也受溶液中的酸度和其它物质的影响而改变。因此当锇、钌络合物的形态改变时，会影响锇、钌的分离效果。例如钌形成亚硝酰络合物后，应用上述氧化剂也难以将钌蒸馏出来[128]。

蒸馏器必须是全部磨口玻璃连接，保持干净，任何有机物都会还原四氧化钌，成为不挥发的钌的低价化合物而沉积在器皿上、导管的壁上。连接处不能涂油脂类的润滑剂，可用硫酸或高氯酸代替之。

四氧化钌易分解成低价氧化物，分解产物牢固地粘结在管壁上，不易被水冲下[127]。挥发性的氧化剂(如氯气)可以阻止四氧化钌的分解或者将钌沉积物再次氧化成四氧化钌。但是大量的挥发性氧化剂进入吸收管，带来了氧化掉吸收液中还原剂的缺点。在上述的氧化剂中加入毫克量的氯化钠，与氧化剂作用生成少量的氯气（或溴），既可避免钌的低价氧化物的沉积，又可控制吸收液中少量还原剂的氧化。实验证明，加入10毫克氯化钠，蒸馏10微克钌，在管壁上沉积的钌小于0.1%。

采用无冷凝管的快速蒸馏，大量的水蒸气把 RuO_4 很快地携带到吸收液中，缩短了 RuO_4 在管道中停留的时间，减少了与管壁的接触机会，这对钌的蒸馏也有好处。

3．锇钌的蒸馏温度

锇钌的蒸馏温度不宜太高，在105～110°C时微克量四氧化锇和四氧化钌可以蒸馏出来[125]。在更高的温度蒸馏，某些元素可能挥发，玷污锇钌的蒸馏液。在150°C时铁会蒸出，到200°C时铱、铼、铬、硒、碲会被蒸出[125]。所以有些人提出在饱和的氯化钙浴上蒸馏。

4．蒸馏方法

（1）高锰酸钾—氯化钠法（同时蒸馏锇、钌）

高锰酸钾是价廉易得的试剂，能够很快地将溶液中锇、钌定量地蒸馏出来，而且锰盐的引入不会影响到蒸馏残渣中铂、钯、铑、铱的富集和测定。某些文献[132]提及高锰酸钾

不能用于微量锇、钌的蒸馏，因为形成的二氧化锰沉淀会捕集溶液中的锇。在大量生产实践中虽然发现有大量二氧化锰沉淀析出，但尚未发现锇结果偏低的现象。

蒸馏手续简述如下：将含锇钌的试液置于蒸馏瓶中（蒸馏器见图4-4)。溶液的酸度约为10%硫酸。第一个吸收瓶中放25毫升0.2%盐酸—4%乙醇—2*M*硫酸溶液，第二个吸收管中放25毫升1%As_2O_3—2*M*硫酸。往蒸馏瓶中加入75毫升2%高锰酸钾溶液和4～5滴20%氯化钠溶液。加热进行蒸馏，溶液沸腾后，RuO_4和OsO_4随水蒸气进入第一吸收管，2～3分钟后，第一吸收管的溶液沸腾，四氧化锇挥发随水蒸气进入第二个吸收管中，被三氧化二砷还原吸收，继续蒸馏直至第二吸收管内溶液体积增加到37毫升左右，停止蒸馏。取下吸收管，冷却后用水稀释到50毫升，摇匀。分别从第一个和第二个吸收管中取出部分溶液，用催化比色法测定钌和锇。

（2）铋酸钠—溴酸钠—高锰酸钾—氯化钠法（同时蒸馏锇、钌)[127]

铋酸钠氧化锇成四氧化锇很有效，无水铋酸钠（过氧化钠与氧化铋熔融[133]）的效果尤为显著。铋酸钠或者它的还原产物硫酸氧铋均以细小的颗粒存在于溶液中，它们在溶液中可使溶液平稳地沸腾。溴酸钠在蒸馏过程中慢慢地分解，析出一部分Br_2能防止四氧化钌的分解以及把沉积的钌溶解下来，因此溴酸钠对钌的蒸馏较好。使用溴酸钠时，蒸馏液中硫酸浓度以9～10%为宜，酸度过大，溴酸钠分解太快，大量的Br_2析出进入吸收液中，消耗吸收液中的还原剂过多，致使吸收四氧化钌不完全。酸度太小，放出的Br_2太少，影响钌的蒸馏。可以加入少量的氯化钠来控制Br_2的析出量。当铋酸钠、溴酸钠、高锰酸钾和氯化钠同时存在时，锇、钌的蒸馏稳定可靠。但是使用铋酸钠后，在蒸馏残液中带进了铋盐，给以后铂、钯、铑、铱的富集和测定带来困难。

蒸馏手续[127]简述如下：在1000毫升蒸馏瓶中，试液的硫酸酸度为10%，第一个吸收管放入25毫升$HgSO_4$—Hg_2SO_4溶液（称150毫克亚硫酸钠于1000毫升容量瓶中，加600毫升水溶解，加100毫升含10%硫酸汞的1*M*硫酸溶液，210毫升硫酸（1:1），稀释到刻度）和2毫升无水乙醇，用来吸收四氧化钌，第二个吸收管中放含1%As_2O_3的2*M*硫酸溶液，吸收管浸在冷水中用来吸收四氧化锇。接好仪器，往蒸馏瓶中加入10毫升饱和的高锰酸钾溶液，2克铋酸钠和10毫升溴酸钠—氯化钠溶液（15～0.1%)。加热蒸馏瓶，沸腾后降低蒸馏温度，直至第二吸收管的体积增至35毫升为止，停止蒸馏，取下吸收管、冷却、稀释到50毫升。取部分溶液用Ce^{4+}—As^{3+}体系的催化比色测定锇、钌[124]。

（3）高碘酸钾-溴酸钠-氯化钠法（同时蒸馏锇钌)[124]

用10毫升5%KIO_4和10毫升$NaBrO_3$-NaCl（15～0.1%）同时蒸馏锇、钌，效果很好，加入各1微克锇、钌，回收率分别达到100.5%和99.5%[127]。应用这组氧化剂，除了Na^+和K^+外，没有引入其它金属离子，不影响以后蒸馏残渣中铂、钯、铑、铱的富集和测定。由于溶液中存在碘离子，对硫脲富集铱有好处(1)蒸馏手续、蒸馏液的酸度和所用的吸收液同上法。

（4）二氧化铅-溴化钠-氯化钠法（同时蒸馏锇钌)[129]

二氧化铅在硫酸介质中的氧化还原电位很高，达1.685伏，有很强的氧化力，足以将溶液中的锇、钌氧化成四氧化物。在10%硫酸介质中，加入1小匙(约1～2克）PbO_2和5

（1）郭炳北，关于硫脲富集铬铁矿中痕量铱的若干技术问题，1980。

毫升 $NaBrO_3$—NaCl（15～0.1%）蒸馏锇、钌，效果很好，钌的回收率为100%、锇为101%。操作手续同上。

（5）H_2O_2—Ag_2O_3、$NaBrO_3$蒸馏法（选择性蒸馏锇、钌） 曾有资料报导(1)，用H_2O_2可以选择性的蒸馏锇，在所述的条件下是可行的。但是样品中微克量的锇经过氧化钠熔融之后，再用H_2O_2蒸馏锇，要达到定量的分离，是困难的，这已被Os^{193}示踪试验所证实[125]。如果在酸性试液中先加入 Ag_2O_3，把锇（或钌）氧化成四氧化锇，然后加入H_2O_2分解过量的Ag_2O_3并还原四氧化钌，再加热蒸馏，通回流冷凝水及抽气，溶液煮沸后，不断地滴入H_2O_2，蒸馏45分钟，可以定量地将锇蒸出，停止加热，卸下锇的吸收管（吸收液为含As_2O_3的硫酸溶液），换上钌的吸收管（含有H_2O_2—H_2SO_4）。加入 $NaBrO_3$溶液后，加热蒸馏瓶，抽气蒸馏75分钟，蒸馏完毕，卸下吸收管，抽气除去吸收液中过量的Br_2，将吸收液倒入100毫升烧杯中，加1.5克亚硫酸钠，通气至无SO_2气味放出，转入25毫升容量瓶，用以测定钌。

（6）Ce^{4+}、$K_2Cr_2O_7$蒸馏法（选择性蒸馏锇、钌)[123] 磷酸经过加热脱水后，生成缩水磷酸。缩水磷酸分解样品的能力很强，不但能分解不溶性的硅酸盐，也能溶解金属钌、硫化钌、金属锇和硫化锇等锇、钌的化合物。所以在锇、钌的蒸馏过程中，也是样品的分解过程。用缩水磷酸和氧化剂蒸馏锇、钌，可以省去样品的碱融，用水浸取等手续。粉末样品直接放在密闭的容器内用缩水磷酸分解，可以避免锇、钌在熔融过程中的损失[125]。缩水磷酸中有Ce^{4+}存在时，选择性的蒸馏锇、钌不被蒸馏出来。锇蒸馏完毕后，加入重铬酸钾蒸馏钌。三价铬与磷酸根形成稳定的络合物。因此，重铬酸钾在缩水磷酸中的氧化还原电位要比在硫酸溶液中的电位高得多，所以能将钌氧化成为挥发性的四氧化钌。当锇的蒸馏温度达280～285°C时，回收率为98～99%，当钌的蒸馏温度达210～240°C时，回收率达99～100%。蒸馏温度不能超过300°C，否则缩水磷酸会固化。此法的蒸馏温度较高，约有 30～40%的硒（Ⅳ），10～20%的汞（Ⅰ或Ⅱ），0～2%的砷（Ⅲ）也被蒸出，玷污锇、钌的蒸馏溶液。此法用于海相沉积物中钌的蒸馏和测定[123]。

蒸馏手续简述如下：1克海相沉积物于蒸馏瓶中，加入约20克缩水磷酸和1～4克硫酸铈（Ⅳ）。两个吸收管中各放10毫升吸收液〔9毫升6*M*盐酸和乙醇（1:1*V*/*V*）的混合液和1毫升10%硫脲溶液〕。蒸馏器的所有接头连接好后，用抽气泵慢慢地抽气，由电炉加热蒸馏瓶（瓶内开始反应），一直加热到瓶内缩水磷酸的温度升到 280～285°C，也就是锇的氧化和蒸馏完成之时，停止加热，卸开所有的接头。吸收液和洗涤液一起合并于25或50毫升容量瓶中，并且1:1（*V*/*V*）的6*M*盐酸和乙醇的混合溶液稀释至刻度，在 480 毫微米处测量红色的锇—硫脲络合物的吸光度。

蒸完锇后的蒸馏瓶，冷却到100°C以下，加入 2 克重铬酸钾（分 2～3 次加入）于蒸馏瓶中，试剂加入后，阵阵地加热蒸馏瓶，以促使试剂均匀地溶解在缩水磷酸中。蒸馏钌时，加热到蒸馏瓶内缩水磷酸的温度达到240°C。钌的吸收液是 1:1（*V*/*V*）6*M*盐酸和乙醇的混合溶液。蒸馏完后，吸收液连同洗涤液一起转移到容量瓶中，并稀释到刻度。用硫脲法分光光度测定钌。

（7）锇、钌的多次蒸馏 用高氯酸蒸馏出锇、钌后，再用过氧化氢选择性蒸馏锇，

（1）张家口中心实验室，岩石中锇、钌、铑、铱的测定，1968。

用溴酸蒸馏钌(1)。

此法属于多次蒸馏法，适用于合金中锇、钌的蒸馏。合金不宜用过氧化钠熔融，但能溶解在高氯酸中，溶解过程中同时将锇、钌蒸馏出来。此法用于铜铁镍扣中锇、钌的蒸馏。

蒸馏手续(2)简述如下：铜铁镍扣（30克）置于蒸馏瓶中，加250～300毫升高氯酸，在通气的条件下加热溶解和蒸馏RuO_4和OsO_4。用冰冷的H_2O_2吸收。高氯酸蒸馏后，用5％硫酸溶液将含有锇、钌的H_2O_2吸收液移入蒸馏瓶，加8毫升硫酸（1:1），在通水回流和通气下蒸馏30分钟，在蒸馏10分钟后，均匀地滴入20毫升6％H_2O_2，用15毫升0.3N NaOH溶液分四个小管吸收OsO_4（冰冷），吸收液合并，并稀释到25毫升。分取部分溶液，用Ce^{4+}-As^{3+}催化比色法测定锇。

蒸馏锇后，小心滴加1.7M $HBrO_3$到蒸馏瓶中，并过量15毫升。在水回流和通气下蒸馏45分钟，用45毫升浓盐酸分四个管吸收四氧化钌（冰冷）。在密闭下将吸收液加热到100°C，然后蒸发至干（加入10毫克氯化钾），用0.1N盐酸溶解并稀释到25毫升。取部分溶液用Ce^{4+}-As^{3+}催化比色法测定钌。

二、萃取分离锇、钌

OsO_4和RuO_4可以同时被四氯化碳或氯仿选择性地萃取，作为富集锇、钌与贱金属分离的手段。

OsO_4在酸性溶液中，当离子强度为零时，在水相和四氯化碳中的分配系数为13.0；当锇的浓度很稀，在痕量分析中离子强度为1时，分配系数为14.8。如用氯仿萃取时，分配系数为19.1[101]。在碱性溶液中不易萃取。

RuO_4也被四氯化碳或三氯甲烷萃取，分配系数〔RuO_4〕CCl/〔RuO_4〕H_2O＝58.4[101]因此OsO_4和RuO_4可被有机溶剂同时萃取，选择性很好，能同时萃取到四氯化碳和三氯甲烷中的只有极少数的无机物质（如I_2，$GeCl_4$）。

通过加入适当的还原剂和氧化剂，可将锇与钌彼此分离。在含RuO_4和OsO_4的溶液中，加入Fe^{2+}，把锇和钌还原到低价，Ru^{8+}很快地被还原，Os^{8+}的还原速度较慢。加入20毫克Fe^{2+}后在5分钟内用四氯化碳萃取，90％左右的OsO_4仍能萃取入有机溶剂中。隔半小时后萃取，13％OsO_4被萃取。加入Fe^{2+}之后，再加硝酸到溶液的浓度为5～6M，可以选择性地将锇氧化到8价，钌不被氧化，可以用四氯化碳或氯仿萃取OsO_4，钌留在水相中。加入足够的Ag_2O_3，把钌氧化到8价后，再用四氯化碳萃取RuO_4，达到锇、钌的分离。

RuO_4和OsO_4同时萃取到有机溶剂中，先后通过不同的还原剂反萃取，也可使锇、钌分离(1)。先加入H_2O_2的稀盐酸（0.5～1.0N）摇荡，RuO_4被还原进入水相中。钌分离后，用As_2O_3的硫酸溶液反萃取，OsO_4被还原，进入水相，水相中的钌或锇，可以用催化比色法或其他方法测定。

参考文献

[1] Peamish, F. E., Analytical Chemistry of the Noble metals, Pergamon press, 1966.

[2] 王震耀等，云南冶金，1979，(1-2)，53-58.

（1）林玉南等，全国测试基地年会报告集（下集），1964，171。

（2）林玉南等，全国测试基地年会报告集，1964，171。

[3] Das, N. R., *Talanta* 1976, 23(7), 535-40.
[4] Lener, V., *J. Phys. Chem.* 1926, 30, 126.
[5] 山东招远金矿化验室 分析化学 1976, 4(6), 445 46.
[6] Погребняк, Ю. Ф., *Ж. А. Х.* 1979, 34(1), 91-93.
[7] Crocket, J. H., *J. Radioanal. Chem.* 1968, (1), 487.
[8] Тараян, В. М., *Зав. Лаб.* 1968, 34(11), 1281 84.
[9] Schweitzer, G. K., *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75(24), 6330-32.
[10] Bock, R., *Z. Anorg. Chem.* 1950, 263.
[11] Norio Ichinose *Talanta* 1971, 18 (1), 105-08.
[12] Strelow, F. W. E., *Anal. Chem.* 1966, 38(1), 115-17.
[13] Boswell, C. R., *Mikrochim. Acta* 1965, (5-6), 814-21.
[14] Greaves, M. C., *Nature* 1963, 199, 552.
[15] Nityaranjan Das, *Talanta* 1974, 21(8), 894-96.
[16] Patil, S. P., *Sepn. Sci.* 1975, 10(3), 323-29.
[17] Bruce, F. Rimmer, *Chem. and Ind.* 1974, (2), 63-66.
[18] Morris, D. F. C., *Talanta* 1968, 15(11), 1301-05.
[19] Tocher, M. I., *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 368.
[20] Berg, E. W., *Anal. Chim. Acta* 1958, 19(2), 109.
[21] Pohlandt, C., Talanta 1972, 19(7), 839-50.
[22] Koch, O. G., Handbuch der Spurenanalyse, 284,1974.
[23] Wayne B. Holbrook, *Anal. Chem.* 1964, 36(13), 2451-53.
[24] Пронин, В. А., *Ж. Неорг. Хим.* 1973, 18 (7), 1921-24.
[25] Mojski, M., *Talanta* 1978, 25(3), 163-65.
[26] 叶率宫, 黄金, 1980, (1), 53-59.
[27] Rubeska, I., *At. Absorpt. Newsl.* 1977, 16(1), 1-3.
[28] Mattson, J. S., *Activated Carbon* Marcel Dekke Inc. 1971.
[29] 马荣骏, 溶剂萃取在湿法冶金中的应用, 冶金出版社, 1979,368.
[30] Раковский, Э. Е., *Ж. А. Х.* 1974, 29(11), 2094-96.
[31] Тортов, В. Г., *Ж. А. Х.* 1978, 33(12), 2341-49.
[32] Elliott, D. E., *Anal. Chim. Acta* 1965, 33, 237.
[33] Ласкорин, Б. Н., *Докл. АНСССР* 1967, 177(6), 1400 03.
[34] Шиврин, Г. Н., *Цветные металлы* 1966, 12, 15-17.
[35] 冶金读本编写组, 铜、铅、锌冶金分折, 湖南人民出版社, 1973.
[36] Бажов, А. С., *Ж. А. Х.* 1972, 27(12), 2442-48.
[37] Ласкорин, Б. Н., *Докл. АНСССР* 1961, 139, 1170.
[38] Звягинцев, О. Е., *Ж. Неорг. Хим.* 1961, 6(8), 1978-79.
[39] Mirza, M. Y., *Anal. Chim. Acta* 1967, 37(3), 402-04.
[40] Mirza, M. Y., *Talanta* 1980, 27(2), 101-06.
[41] Jiri Adam, *Talanta* 1971, 18(4), 405-09.
[42] William, J. Maeck, *Anal. Chem.* 1961, 33(12), 1775-80.
[43] Gans, R., Deutsch Pat. №197111 1960.
[44] Kuyt, A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* 1954, 76(4), 984-87.
[45] James, S. Fritz, *Talanta* 1971, 18(3), 323-27.
[46] Sukiman, S., *Anal. Chim. Acta* 1976, 84(2), 419-22.
[47] Khristova, R., *C. A.* 1972, 77: 121715k.
[48] Kocheva, L. L., *Talanta* 1973, 20(9), 910-13.
[49] Neirinchx, R. D., *Analyt. Abstr.* 1972, 22(6), 387.
[50] Rokuro Kuroda, *Mikrochim. Acta* 1974, (4), 653-62.
[51] 河渊计明 分折化学 (日) 1976, 25(2), 137-39.
[52] Fridman, J. D., *C. A.* 1972, 76: 156957x.
[53] Фридман, И. Д., *Цвет. Метал.* 1972, 45 2, 82-84.
[54] Раскорин, Б. Н., *Ж. Прикл. Хим.* 1974, 47(8), 1747.
[55] Мясоедова, Г. В., *Ж. А. Х.* 1972, 27(10), 2004-08.
[56] Мясоедова, Г. В., *Ж. А. Х.*, 1974, 29 11, 2104-08.
[57] Myasoedova, G. V., *Talanta* 1976, 23(11-12), 866-68.
[58] Антокольская, И. И., *Ж. А. Х.* 1976, 31(4), 742-45.
[59] Sundberg, L. L., *Anal. Chem.* 1975, 47(12), 2037-40.
[60] Маслей, Н. Н., *Зав. Лаб.* 1976, 42(10), 1156-66.

http://bbs.3s001.com/

[61] 《矿物岩石分析》编写小组，矿物原料分析，1974. 624.
[62] 南开大学化学系分析教研室，分析化学，1977, 6(6), 470-477.
[63] Marinenko, J., *Anal. Chem.* 1968, 40(7), 1137-38.
[64] 谢德尔著，微迹金属比色测定 地质出版社，1954, 467.
[65] Van loon, J. C., *Anal. Chem.* 1964, 36(9), 1771-73.
[66] Пятницкий, И. В., «Аналитическая химия серебра» 1975.
[67] 《岩石矿物分析》编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1974.
[68] Серякова, И. В., *Ж. А. Х.* 1972, 27(10), 1910-1915.
[69] Yadav, A. A., *Mikrochim. Acta* 1971, 464.
[70] Alian, A., *Talanta* 1967, 14, 1109.
[71] Alian, A., *Talanta* 1968, 15, 249.
[72] Alian, A., *Microchem. J.* 1967, 12, 418-27.
[73] Sevdic, D., *Mikrochim. Acta* 1975, 11(2), 235-42.
[74] Pohlandt, C., *Talanta* 1979, 26(3), 199-206.
[75] Vasilyeva, A. A., *Talanta* 1975, 22(9), 745-49.
[76] Зеленцова, П. В., *Изв, Сиб. Отд. АНСССР Сер Хим. Наук* 1978, (2), 27-30.
[77] Воробьева, Г. А., *Ж. А. Х.* 1974, 29(3), 497-505.
[78] Zolotov, Yu. A., *Anal. Chim. Acta* 1978, 100, 613-18.
[79] Валл, Г. А., *Ж. А. Х.* 1976, 31 (1), 27-32.
[80] Бажов, А. С., *Ж. А. Х.* 1977, 32(1), 65-69.
[81] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1977, 91 (2), 287-94.
[82] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1973, 66(1), 147-51.
[83] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1976, 86, 169-74.
[84] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1973, 67(2), 317-23.
[85] Pohlandt, C., *Talanta* 1979, 26(5), 395-99.
[86] Faye, G. H., *Anal. Chem* 1963, 35 (8), 985-88.
[87] 桂林冶金地质研究所，分析化学1973, 1(1), 11-15.
[88] Kirkland, J., *Anal. Chem.* 1954, 26(8), 1335-40.
[89] Kanert, G. A., *Anal. Chim. Acta* 1974, 69(2), 355-61.
[90] Dupuis, L. T., *Mikrochim. Acta* 1977, 1(5-6), 483-87.
[91] Dupuis, L. T., Mikrochim. Acta 1978, 11(1-2), 83-88.
[92] Борщ, Н. А., *Ж. А. Х.* 1978, 33(11), 2181-90.
[93] Fraser, J. G., *Anal. Chem.* 1954, 26(3), 495-98.
[94] Пшеницый, Н. К., *Ж. Неорг. Хим.* 1957, 2 (5), 1057-68.
[95] Стрельникова, Н. П., *Зав. Лаб.* 1960, 26 (2), 142-44.
[96] Coburn, H. G., *Anal, Chem.* 1956, 28(8), 1297-1300.
[97] Marks, A. G., *Anal. Chem.* 1958, 30(9), 1464-1466.
[98] Faye, G. H., *Talanta* 1972, 19(3), 269-84.
[99] 《岩石矿物分析》编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1974.
[100] Pohlandt, C., *J. Chromatogr.* 1979, 176(2). 189-97.
[101] Sandell. E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals» 3th 701 1959.
[102] Пшеницын, Н. К., *Ж. Неорг. Хим.* 1958, 3 (4), 996-1001.
[103] Ginzburg, S. I., Analytical Chemistry of Platinum metals, 498-99 John Wiley & Sons 1975.
[104] Давыдова, И. Ю., *Ж. А. Х.* 1979, 34 (6), 1145-49.
[105] Кузнецова, Л. Н., *Ж. А. Х.* 1976, 31 (6), 1355-60.
[106] Прокофьева, И. В., *Ж. А. Х.* 1971, 26 (2), 348-53.
[107] 蔡树型等分析化学 1977, 5 (3), 213-214.
[108] Кукушкин, Ю. Н., *Ж. Прикл. Хим.* 1971, 44 (7), 1640-42.
[109] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1977, 92 (1), 171-81.
[110] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta* 1978, 98 (2), 315-21.
[111] Мясоедова, Г. В., *Ж. А. Х.* 1977, 32 (4), 645-49.
[112] Maltofeeva, G. I., *Mikrochim. Acta* 1978, 1 (3-4), 391-98.
[113] Шленская, В. И., *Ж. А. Х.* 1974, 29 (2), 314-22.
[114] Bowditch, D. C., *amdel Bulletin* 1973, (15), 71-79.
[115] Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals» 3th. 767 1959.
[116] Jackwerth, E., Z. *Anal. Chem.* 1969, 247 (3-4), 149-54.
[117] Gijbels, R., *Anal. Chim. Acta* 1966, 36 (2), 230-33.

http://bbs.3s001.com/

[118] Young, R. S., *Analyst (London)* 1951, 76, 49-52.
[119] Савельва, А. Н., *Ж. А. Х.* 1978, 33 (7), 1380-85.
[120] 北京大学地质地理系地球化学分析室，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976.
[121] 叶率官，化学试剂，1980, (4) 7-13.
[122] Zachariasen, H., *Anal. Chem.* 1962, 34 (8), 964-66.
[123] Toshiyasu Kiba *Talanta* 1972, 19 (4), 451-58.
[124] «岩石矿物分析»编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1974.
[125] Алимарин, И. П., *Ж. А. Х.* 1970, 25 11, 2167-76.
[126] Schoeller, W. R., Analysis of Minerals and Ores of the Rare Elements 3th. 1956.
[127] 地质技术革新展览会资料组编，地质技术革新展览会技术资料选编，中国工业出版社，1971.
[128] Thiers, R. W., *Anal. Chem.* 1948, 20, 831.
[129] 冶金部北京矿冶研究院，矿石及有色金属分析法，科学出版社，1973.
[130] Кадырова, Г. И., *Ж. А. Х.* 1974, 29 (7), 1389-92.
[131] Faye, G. H., *J. S. Afr. Chem. Inst.* 1972, 25 (3), 166-78.
[132] Geilmann, W., *Z. Anal. Chem.* 1957, 156 (6), 411-20.
[133] 何泽人译，无机制备化学手册（增订第二版），燃料化学工业出版社，1972.
[134] Geilmann, W., *Z. Anal. Chem.* 1957, 156 (6), 420-26.
[135] Meier, H., *Mikrochim. Acta* 1969, (3), 557-72.
[136] Berg, E.W., *Anal. Chim. Acta* 1969, 47 (2), 360-63.

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第五章　贵金属的测定方法

第一节　贵金属矿物岩石分析物料的取样、加工和试样的分解

一、贵金属矿物岩石分析物料的取样和加工

矿物岩石分析物料中的取样和加工的问题，在分析工作中有着十分重要的意义。尤其对于黄金和其它贵金属矿样的取样和加工的问题，是关系到能否取得正确的分析结果的一个重要环节。

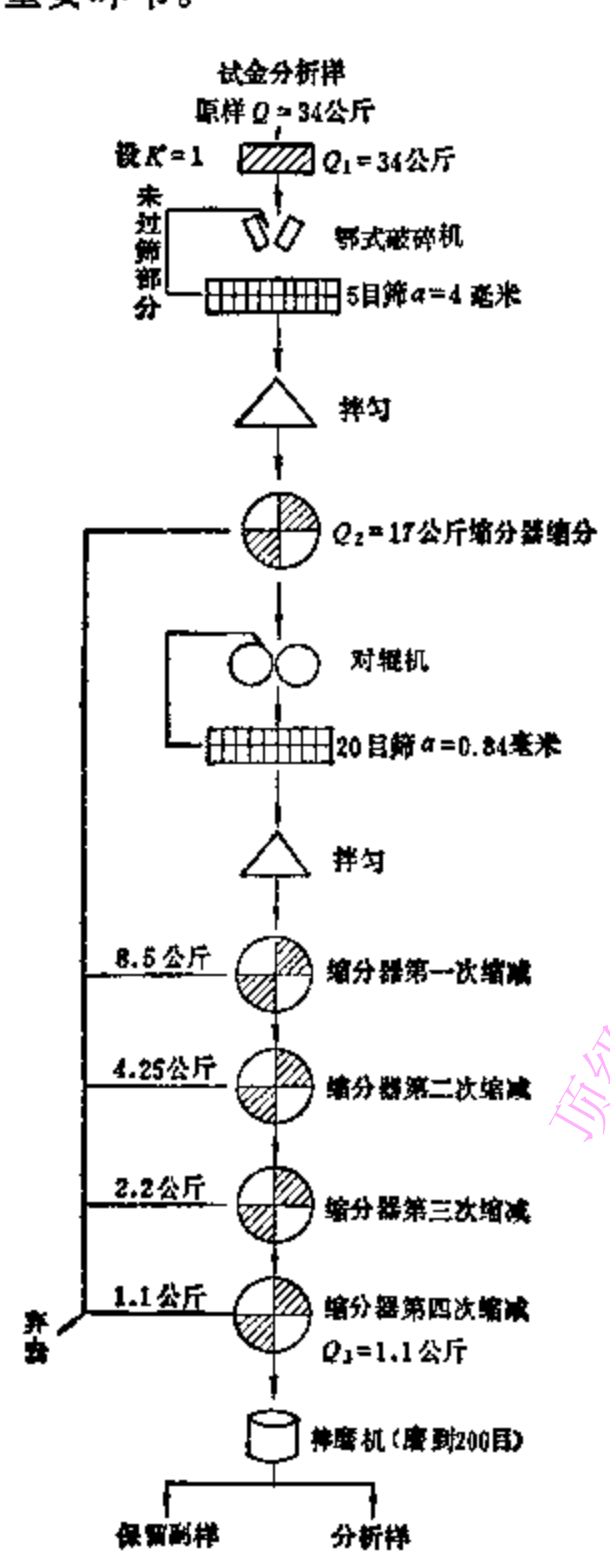


图 5-1　试金加工工艺流程图

自然界中的金分布很分散，金常常以自然金的状态出现，分布极不均匀，在地壳中其富集程度差别可达亿万倍。自然金的粒度变化很大，小至肉眼难辨的显微或超显微颗粒，大至几十公斤的巨块。一般与硫化矿物共生的金，颗粒较细，在石英脉金矿中，金的颗粒变化较大。而且由于自然金有良好的延展性，给加工也带来一定的困难。因此，取样和加工的问题一直受到人们的重视[10～12]。

1．金矿样品的缩分公式和加工

取样的任务，要求以少量样品对被采取的物料对象在性质和组成上具有足够的代表性。采取的样品最低可靠重量，则和矿床中有用矿物的分布情况和矿石结构特点有关，如果有用矿物颗粒的粒度大、比重大、颗粒数少、品位亦低、显然其不均匀程度就比较大。如果具体到某一矿区来说，嵌布特征、品位、矿物比重等因素大体固定，样品的均匀性和代表性则主要与在矿石破碎过程中的粒度有关。每一原始样品代表矿体某一地段的组成，因此，原始地质样品较大，可能是数公斤或数十公斤，而试金分析所需的样品仅数十克到数百克，所以必须进行粉碎和缩分。为了保持最后分析试料仍能代表原始试样的组成，目前人们通常采用切乔特取样缩分公式（$Q=Kd^2$）控制试样的缩分流程。

公式中Q为样品最低可靠重量（公斤），d为样品中最大颗粒直径（毫米），K为矿石特性参数。此缩分公式在控制有色金属地质样品的缩分和加工中，得到普遍使用。也有被用于控制金矿样品的缩分加工流程。

$Q=Kd^2$是一个经验公式，按照这一公式破碎到最大颗粒直径为d（毫米）的样品，其缩分后的重量不允许小于Kd^2。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

图5-1为某试金样加工工艺流程图(1)：

K值一般由地质部门通过沿用文献上的经验数字，填写在送样单上。重点矿区的K值可以通过试验求出。一般金矿的K值用0.6～1.5。

2．试料加工过程中自然金的可碎性

自然界中的金一般以自然金存在，而且由于金的延展性较好，因此在加工过程中，样品中的金粒是否能被破碎而均匀地分布在样品中，这是历来引起人们注意的问题。有人(2)对此作了较深入的研究，研究了试料中的明金是否具有可碎性和可碎程度如何。

将含金试料经过粗碎后，重选矿物在显微镜下，挑选出大颗粒的自然金粒。然后以空白石英脉试料或纯石英砂作为基质，进行投金破碎试验。样品经全部破碎至200目，然后平行取样进行试金分析，其结果见表5-1。

表 5-1　试金试样加工过程中自然金的可碎性

试　料　序　号	1	2	3	4
投入自然金的粒度（网目）	+40	+40	+40	+40
投入自然金的总重量（毫克）	15.00	50.00	14.90	24.90
投入自然金后试样理论品位(克/吨)	30.00	100.00	32.00	52.21
合成试样破碎至200网目后	27.50；28.25	94.25；93.00	29.62；29.82	48.37；48.75
试金分析结果	27.25；27.50	93.00；91.75	28.75；29.00	48.75；46.75
	28.26；28.75	93.50；93.00	27.00；28.75	46.00；46.75
	28.25；28.75	92.50；94.50		46.00；47.00
	28.75	93.50		47.00
试金分析平均结果(克/吨)	28.14	93.22	28.82	47.26
标准偏差(克/吨)	0.59	0.84	1.00	1.09

注：1）试料序号中的1、2合成试样以石英砂为原料；3、4合成试样以空白石英脉试样为基准。

2）矿区自然金的成色一般为850～950。

纯金的延展性很好，它的硬度为2.8。由于自然金中渗杂有其它铜、银等金属，其延展性也就相应变差了一点，而且在加工破碎过程中，由于试料中伴有大量的脉石，它的硬度比较大（如硬度为7.0石英），从显微镜下可以看到在破碎过程中脉石颗粒表面不时出现锐利的棱角，它像锋利的尖刀一样，不断地将自然金粒切辗成细小的微粒而均匀地分布在试料之中。据资料报导：在圆磨盘细磨机上，只要将含金试料三次反复磨至200目，拌匀，金粒就能均匀地分布在试料中。如果使用棒磨机，装入500克试样于棒磨筒中棒磨2小时也能达到同样的目的。

3．贵金属分析试样的取样重量

从分析试料袋中取出少量的样品进行测定，其分析结果是否能代表样品总体的含量，即通常所说的有没有代表性，这是分析化学中的一个普遍而重要的问题。在贵金属分析中，这个问题尤为突出。通常样品中贵金属的品位很低，而且高度集中在为数不多的贵金属矿物中，如果取样重量选择不当，常常会造成试样测定的结果与样品总体的平均品位有很大差别，不能真实反映样品中被测元素的含量，也就失去分析意义。

当一部分试样从被分析物料的总体取出时，试样与总体之间存在一定的差异，有的甚至差异很大，这就引出了取样误差这一技术名词。通常所说的取样具有代表性，是指取样

（1）　张肇宏，河北地质实验，1976，6，23—31。

（2）　湖南冶金地质研究所，湖南冷家溪金矿含明金石英脉型试金试料制备试验，1964。

误差在允许的范围以内，能代表样品的总体，并不意味分析试样与样品总体之间没有差异。取样重量越大，取样误差越小，反之，取样误差大，取样重量要根据取样误差、样品的特征（如原生矿床的金属赋存状态、粒度等）而决定。合理的取样重量应是称取最小重量的试样，取样误差不致于超越允许范围，最后能得到准确的分析结果。

贵金属元素在岩石矿物中常呈独立的矿物存在，矿物的粒度有粗细之别，粗的矿物颗粒在加工过程中不可能破碎得太细，一般的加工能力以－200目为限度。为了使取样误差在允许范围之内，往往称取大量的试样进行分析。以下面列举的例子[11]说明取样重量与贵金属矿物颗粒的粗细有极大的关系。

例一：某铜镍矿中含的铂，主要是砷铂矿，颗粒较粗，将试样破碎至通过200目筛(孔径0.0074厘米)。假设过筛后砷铂矿颗粒为立方体，其平均边长为筛孔孔径的1/2，砷铂矿的比重为10，含铂为50%，试样中铂的品位为0.1克/吨，则每颗砷铂矿中含有铂为：

$$\left(\frac{1}{2}\times 0.0074\text{厘米}\right)^3\times 10\text{克/厘米}^3\times 50\%=2.5\times 10^{-7}\text{克}$$

对此试样如要取上一颗砷铂矿粒，则必须平均称取试样：

$$2.5\times 10^{-7}/0.1\times 10^{-5}=2.5\text{克}$$

根据公式 $C=\frac{1}{\sqrt{n}}$ [13]（式中：n 为每份取样中平均含有待测矿物的颗粒数，C 为单位取样对平均值的标准偏差、即标准偏差系数，亦称变差系数），为使单份取样的标准偏差系数不大于10%，则每份取样中必须平均含有砷铂矿的颗粒数 n 为：

$$0.1=\frac{1}{\sqrt{n}},\qquad 0.01=\frac{1}{n},\qquad n=\frac{1}{0.01}=100$$

这就是说，所取的样品中必须平均含有100颗砷铂矿粒，才能使标准偏差系数不大于10%。即必须称取样品：$2.5\times 100=250$克

如按常规取样，称样重量为40克，取出的样品中平均含砷铂矿粒只有16颗，则取样误差就达到25%（标准偏差系数）。

与此相反，假如另一样品中砷铂矿的颗粒较细，平均边长为0.0005厘米，其余条件相同，则只需称取0.625克试样，亦可达到同样的取样精度：

$$(0.0005\text{厘米})^3\times 10\text{克/厘米}^3\times 50\%=6.25\times 10^{-10}\text{克}$$

对此试样要取上一颗砷铂矿粒，则平均取试样：

$$6.25\times 10^{-10}/0.1\times 10^{-5}=0.00625\text{克}$$

如果要求取样的误差（标准偏差系数）不大于0.1时，则只要称取样品：

$$100\times 0.00625\text{克}=0.625\text{克}$$

在自然界中，金和铂族金属矿物的赋存状态很复杂，可呈现粗颗粒矿物，亦可呈微细颗粒矿物，也可以成类质同象形式存在，分布在其它矿物中。在同一试样中常常是一种矿物既有细粒又有粗粒，也有可能几种情况同时存在。虽然在研究取样公式的时候，希望通过各种参数计算出合理的取样量，但是可变的参数很多，如上所述，金和铂族金属矿物的赋存状态往往不同、粗粒矿物经破碎后粒度大小也不一，形状各异，如展性较大的金矿物成扁平状，砷铂矿粉碎后成不规则的颗粒状，同一试样中还常常存有多种矿物，(如铜镍矿中除含砷铂矿外，还含有自然铂等其它矿物)，它们的颗粒大小，比重都不可能一致，所以企图通过公式求出取样量是比较困难的，合理的取样量应当针对具体情况通过实验求出。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

通过经发表了的取样公式[10,11],(1)可以了解取样量与各种参数的关系，对合理处理样品及选择取样量是有所帮助的。

现将上述计算方法合并成为：

$$W \propto \frac{\left(\frac{1}{2}D\right)^3 SB}{AC^2}$$

$$W = nG \qquad C \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \qquad n = \frac{1}{C^2}$$

$$G = \frac{\left(\frac{1}{2}D\right)^3 SB}{A}$$

式中 W——取样重量（克）；

B——单矿物贵金属的含量（如50%即0.50）；

S——单矿物中的密度（克/厘米^3）；

A——矿样中贵金属的平均品位（1克矿样中含有金或其它铂族金属的克数）；

C——标准偏差系数。

上述计算式与其它记载的公式相似，只是缺少个系数(1)。

从上述公式中了解到取样量与各种因素有如下关系：1）它与贵金属矿物颗粒的直径的立方成正比，如果粉碎后的颗粒呈扁平形（如自然金），则它与直径的平方成正比；2）它与取样误差的平方成反比；3）它与单矿物中贵金属含量B成正比，与矿样中贵金属的平均品位A成反比，或与B/A成正比；4）它与金属单矿物的比重成正比。现将四个因素分述如下：

1）取样量与单矿物颗粒直径的立方成正比。试样中贵金属矿物颗粒的粗细，对取样量影响极大，从上述举例可知，直径分别为0.0037厘米和0.0005厘米的两种砷铂矿物的平均直径相差7倍，而取样量则相差400倍。

分析某一个矿区的贵金属样品前，应向地质、岩矿鉴定人员了解该矿区中贵金属颗粒的大小，经显微镜观察，在人工重砂中或光片上知道贵金属矿物的颗粒很细，那么取样量可以适当减少一些。如发现该矿区贵金属中矿物很多，贵金属的颗粒一般又较粗大，则在加工或破碎中均要特别小心。应当尽磨矿设备的能力，磨得越细越好。

2）取样量与取样误差的平方成反比。取样误差的大小对取样量的影响也很大。取样误差的选择应根据允许的分析误差来决定，在分析误差允许大时，取样误差也可以增大些，则取样重量可以减少。当要求的分析误差严时，取样误差也要选小些，取样量必须相应增加。

3）与矿样中的贵金属平均品位成反比。如果对高品位和低品位样品的允许误差相同时，则高品位样品的取样量可以少些，低品位样品的取样量要大。在分析选矿样品时，尾矿中贵金属的品位很低，但对尾矿的分析误差要求很严，因此要取大量尾矿样品，有时达100克以上，以便减小取样误差，提高尾矿的分析精密度，达到选矿上的要求。对于地质样品则不然，低品位样品的允许误差大，则取样误差也可以大些，取样量与取样误差的平方成反比，取样量可以少些。

（1）戈润滔，黄金分析中称样量与分析结果可靠性的关系，1964。

一个试样中常常含有几个贵金属，有的样品甚至多达8个。它们的矿物颗粒大小，比重均会有差异，因此，测定同一试样中各个贵金属时的取样量要分别对待。例如：某一铜镍矿床中含有8个贵金属，其中铂以砷铂矿为主，粒度范围为1.0～0.042毫米，最常见的粒度为0.3～0.1毫米。颗粒较粗，在测定铂时，要求试样过200目筛，取样在40克以上，才能保证有足够的准确性和重现性。该矿区中钯的品位与铂的品位接近，但钯的矿物较细，测定钯时，取样量与测定铂时相同，但其取样误差只有铂的一半。该矿区中的铑、铱、锇、钌四个金属的品位较钯、铂低一个数量级。理应取样量要大，但因为这四个金属在试样中分布均匀，取5克样品，甚至取一克样品来测定，已能达到要求的精密度。

取样误差是决定取样量的因素之一，但取样误差仅是整个分析误差中的一个部分，所以取样量不能仅以取样误差这一因素决定，要从整个分析过程来考虑。有的试样中贵金属矿物颗粒很细，可以少取样品，但是方法的灵敏度不高，当少取样品时，富集后的绝对量减少，接近测定方法的下限，造成测定误差的增大。例如，某一含钯为0.20克/吨的铜镍矿，已知试样中钯矿物分布较均匀，从取样误差来考虑，称取5克样品已有足够的代表性，但5克试料中钯的绝对量仅1.0微克，用DDO法测定时，吸光度为0.043，测量误差较大，如称30克样品，钯的绝对量达6.0微克，吸光度为0.250，此时测量误差减少，有利于减少分析结果的误差。

试样中贵金属矿物的颗粒很细，测定方法的灵敏度也很高，还要考虑到空白值等问题。在贵金属分析中，常加入捕集剂（如PbO、Ni_2O_3）和灰吹保护剂(如Ag、Au、Pt)，这些材料中都含有一定量与测定元素相同的贵金属。当称样量小时，欲测的贵金属的绝对量减小，相对空白值增加，影响分析结果的精密度。

在实际工作中，取样量应从取样误差、测定方法的灵敏度、试样空白以及操作中的难易全面衡量，一般称取通过200目筛的试样几克至几十克，对特别要求的样品有时可取100克甚至更多一些。

（4）单矿物的比重与取样量成正比。分析样品中单矿物的比重越大，则取样重量要相应的增加。例如，在自然界中，金、铂等元素常常以金属状态存在，它们的比重较大，矿物的粒度也往往大小不一，因此，在分析这类样品时，取样的重量通常达几十克，甚至100克或更多一些。

二、待测试样的熔烧与分解

试料的分解是测定方法的第一个操作步骤。试样分解得是否完全，常常直接影响到整个分析过程的成败。因此，样品的分解在测定方法中占有重要的地位，贵金属分析的一个特点就是试样的取样量很大，一般几克或几十克，多的甚至100克以上，所以贵金属样品的分解方法也别具一格。

1．分解前的焙烧

在自然界中，贵金属元素除以单体元素状态存在于矿石中外，还常常与硫化矿物伴生，铂族元素通常与铬铁矿和硫化铜镍矿伴生。因此，一些非金属元素如硫、砷等常常大量或少量存在于试样中，不论采用湿法分解还是火试金法分解，这些元素的存在，都会给分析带来困难。采用焙烧的方法来消除这些元素，是比较普遍的。

文献[1]报导，硫化矿试样不经过预先焙烧，往往会使金的分析结果偏低。这是由于用王水溶解样品时，不能将硫全部氧化为硫酸盐，部分析出新生态的硫对金有吸附作用，使

金受到包裹，使金不能被酸溶解，如果试样经焙烧将硫除去，就可以得到克服。但是焙烧的温度对金的测定结果又是很有影响的，焙烧硫化矿的适宜温度为600°C，高于此温度焙烧，致使某些样品的分析结果偏低，或焙烧后样品结块（铅矿、锑矿的焙烧特别容易结块），给下步分解造成困难。如含砷样品焙烧温度过高，可能是金和砷形成化合物部分挥发而造成的[1]。曾做了以下一个实验：取二组样品灼烧，一组是矿石，另一组是精矿，采用同样的方法灼烧2小时，温度范围从500～800°C，间隔50°C，每个温度做四个样品，结果发现，500、550°C焙烧的结果偏低，可能是硫化物没有全部除尽，致使酸处理时析出硫，对金产生吸附，包裹，而使金未被溶解。在700～800°C焙烧样品时，结果又偏低。而精矿样品仍未见有损失。认为这是由于矿石中存在砷，其比例约为：As：Au＝800：1，砷与金可形成低沸点的As—Au合金，所以，当焙烧温度高于600°C时，As—Au合金由于挥发而损失，导致金的结果明显偏低，而精矿则不同，经过选矿后，砷作为有害元素已大部分被除去，其比例约为As：Au＝15：1，金与砷形成合金的可能性很少。所以，尽管在高温焙烧，金也不损失。但当温度升高得很快时，金的损失很大，如将样品慢慢升高到480°C，保持2小时，这时砷黄铁矿（FeAsS）分解，砷挥发，然后升到700°C，则金几乎没有损失[1]。资料[2]也报导了同样的结果，指出必须严格控制温度，把硫、砷焙烧除去，特别是砷的含量高（>0.2%），As：Au的比例大（>800），金的含量又较高时更要特别注意。原则上不能高于650°C，以免生成As—Au低沸点合金而挥发损失，为了保险起见，最先从低温开始，缓慢升温焙烧，在400°C下维持2小时，让砷化物先分解挥发，然后再升至600°C把硫和残留少量砷除干净。

一般测定金的样品取样量很大，因而焙烧除硫的时间也较长。为了缩短焙烧时间，防止样品烧结成块，文献[6]介绍每10克样品加1毫升助燃剂（即20%硝酸镁的水溶液），烘干后在700°C下焙烧40～60分钟。

含银的试样，不能焙烧，如经高温焙烧再用硝酸或王水溶解，银的结果常会偏低。这是由于矿样中的银在焙烧后部分银由硫化物分解为金属银，与矿样中的或坩埚上的二氧化硅生成黄色的硅酸银，不被酸所溶解[3]。含银试样经过400°C以上高温灼烧后，难溶于硝酸或王水，温度越高，时间越长，银的结果偏低越严重。但焙烧过的矿样中的银可溶于氯化钠、碳酸钠、过氧化钠中或被氢氟酸分解。

另有资料也报导了同样的情况[3]，焙烧过的样品，如用HCl和HNO_3混酸分解，Ag损失40%。在同样情况下用$HF+HClO_4+HNO_3+HCl$分解，未发现银有损失。银不是损失在焙烧过程中，而是转变成难被王水分解的化合物。资料中还提出了在同一样品能同时测定金、银的方法：5～10克200目的试样在500～600°C马弗炉中焙烧1～2小时，转移到氟塑料皿中，用水润湿。加入10毫升HNO_3和25～40毫升氢氟酸，开始中温加热1～2小时，然后升温加热，并蒸发到湿盐状。待冷却后加入20～30毫升新配的王水，在80～100°C蒸发到湿盐状，为了消除HNO_3，样品用盐酸处理两次，并蒸发到湿盐状。盐类溶于10毫升

（1） 俞祖根，测定矿石中金、锑时试样的焙烧问题，1977。

（2） 梁巨发，测定矿石中的金时，试样的焙烧，分解以及在王水中直接萃取硫代米蚩酮快速比色测定的一些问题，1978。

（3） 辽宁地质局中心实验室，金、银的湿法测定，1976。

盐酸中（加热），转入100毫升容量瓶用6%HCl稀到刻度。

对于铂族金属的矿物如砷铂矿、硫铂矿以及碲铂矿不溶于王水，这些矿物经灼烧分解成海绵铂后，才能溶于王水中。溶解硫化矿物或含碳试样中的铂、钯也常常经焙烧除去硫或碳，然后用王水分解，否则析出的硫或存在样品中的碳会对金、铂、钯的离子吸附，使结果偏低。

文献[4]详细介绍了焙烧硫化精矿时锇的损失情况，并提出了通氢气使硫成 H_2S 而被除去的办法，使锇在焙烧时减少损失。

文献[5]介绍用示踪原子法检查了矿物在各种不同条件下焙烧时，锇的损失情况，发现锇的焙烧损失随时间的增长而增加，而焙烧除硫的效率不但与焙烧时间、温度有关，还与试样中钙、镁的含量有关。当钙、镁的含量高时，除硫较困难。但是，当加入10%NH_4Cl、10%$(NH_4)_2CO_3$、10%碳与试样一起混匀焙烧时，除硫的效率可以提高，而锇的损失也大大减少。这可能是混合溶剂与锇生成了某种难挥发的化合物，因而保护了锇的挥发损失。采用的焙烧方法是切实易行的。有关资料[1]的介绍也进一步证实这种方法是可行的。

2．干法分解

金和其它贵金属的干法分解，也就是火试金熔炼分解法。有关铅试金、锡试金、锍试金、锑试金、铋试金等方法原理详见第三章。

在干法分解方法中值得一提的是铵盐熔矿。文献[2]在银的分析中成功使用铵盐来分解试样，0.5～1.0克试样与10克氯化铵混合，在小电炉上熔矿，用6%HCl浸出，即可用原子吸收法或双硫腙法测定银。

资料[3]介绍，用NH_4Cl—NaCl混合熔剂分解样品，然后以酸性氯化钠浸取，用双硫腙比色法测定银。

3．湿法分解

湿法分解中常用的是酸分解法。酸分解法又分常压法和高压法两种。常压法能分解大量的样品，在常规分析中应用最广泛。高压法只能分解1.0克以下的样品，经常分解毫克量的样品，最合适是用在单矿物的分解上。

（1）常压法

常压法是指一般条件下的酸分解法，其中王水是常用的溶剂，王水能溶解银、金、钯和铂的某些矿物。金及金矿物的溶解要数王水最好，王水的溶解力要比碘、氯等溶剂强，一般是要经过焙烧硫化物才进行王水分解。

自然金较钯、铂的矿物易溶于王水之中，因此，分解测定金的样品可用稀王水在室温时浸泡，这就是所谓的冷溶，也可以加热溶解。测定钯、铂的样品用浓王水加热分解较好。锇、铱、钌矿物中的铂、钯以及铬铁矿中被包裹的铂、钯不能被王水溶解。

资料[4]介绍了使用盐酸——双氧水溶解化探分析矿样中的金。其方法基于盐酸和过

（1） 俞祖根，测定矿石中金、锇时试样的焙烧问题，1977。

（2） 湖南冶金地质研究所，矿物岩石分析，1974。

（3） 内蒙古地质勘探公司中心试验室，银的分析，1977。

（4） 湖北省地质局鄂西地质实验室，湖北地质实验，1976。

氧化氢作用，生成新生态的氯使金溶解：取2克样品于50毫升烧杯中，加入10毫升盐酸、1毫升过氧化氢、摇匀，冷浸约40分钟。加水至满烧杯，搅拌，待样品下沉后，用倾泻法倒出，如此反复二次，往烧杯中加入2.5毫升盐酸及1毫升过氧化氢、浸取1小时，取下测定金。

Br_2—乙醚、KI—I_2都能很好分解样品中的金。

文献(1)报导称取30克试样，于550～600°C焙烧，除去硫及有机物，冷却后，分别用下面这些溶剂溶解：

1）溴——乙醚。将焙烧后的试样移入250毫升干的容量瓶中，准确地加入45毫升水、4毫升乙醚和5毫升液溴，在震荡机上震荡2小时后，再准确地加入100毫升水，混匀，干漏斗及干滤纸过滤。取100毫升滤液供测定金用。

溴——乙醚溶解金的能力很强，以纯金作试验，在上述条件下，金的溶解率达99%。

2）溴——乙醇。溶解金的原理和条件与溴——乙醚相同。

3）碘化钾——碘分解。将焙烧后的试样移入250毫升的容量瓶中，准确地加入50毫升KI＋I_2溶液(50克KI和50克I_2，用少许水溶解，加83毫升盐酸，稀释至1升)盖上塞子，振荡2小时，准确地加入120毫升5%KI溶液，干过滤，取100毫升滤液，作金的富集和测定用。

溴化铵＋溴＋冰醋酸也可以做为金的溶剂[6]。

在分解样品时溶剂的选择，除考虑溶剂对金的溶解能力这个主要因素外，也要与富集分离、测定手段相结合。如果考虑采用碲共沉淀法作为富集手段时，一般采用溴类或碘化钾类作溶剂，不宜用王水分解样品，因为分解矿样后溶液中留有硝酸，要用盐酸反复蒸干的方法除去。否则影响碲的沉淀[7]。

（2）高压法

高压法也即所谓封管法和焖罐法，在玻璃管内或内衬聚四氟乙烯的焖罐中，加入试样和酸后（王水、HCl＋H_2O_2），密封在烘箱中加热，酸受热而气化，气体受热膨胀而产生高压。在常压下一些酸、王水不能溶解的物质，如金属铱、铑、在高温高压下能较快地溶解，此法适用子少量样品的分解。高压法可分解火试金后的合粒、单矿物，镍冰铜浸出残渣、纯的铂族金属。这些难溶于酸和王水的物质，虽然也能被过氧化钠熔融所分解，但熔融过程中所用的坩埚也被侵蚀，引进大量的坩埚材料。应用高压法分解除加入可挥发性的酸外，不引进其它离于。同时，试样中某些易挥发性的元素如Te、Se、As、Sn、Sb、S等，在敞开烧杯中用酸分解时，有损失的危险，不利于进行贵金属单矿物组分分析。用封管高压分解这些试样时可消除这种弊病。

（3）碱熔法

用得最多的是过氧化钠，它对所有的贵金属或贵金属矿物都能分解，很有成效，因此被广泛应用于例行的贵金属分析方法中。但是应该注意所用的坩埚材料中贵金属的空白。镍坩埚中有铂族元素，有时甚至锇的含量在0.004～0.012克/吨，钌在0.005～0.026克/吨。银坩埚中也发现有锇。常用的铁坩埚中，锇、钌空白值很低，高铝坩埚、刚玉坩埚中锇、钌的空白也很微。

（1） 广西地质勘探公司研究室，湿法分解金矿石，1966。

在分解大量样品时（5～10克），过氧化钠用量为样品量的3.0～3.5倍已能保证样品的分解完全。

硫化矿物用过氧化钠熔融时，会引起“爆炸”。为了测定硫化矿样中的锇、钌，可采取下列办法用过氧化钠分解样品：称取3克硫化矿物于25毫升瓷坩埚中，加入10克Na_2CO_3和MgO的混合熔剂（3：1），混匀，盖上坩埚盖，放入冷的马弗炉中，慢慢升温到达500～550°C，取出，冷却后将矿样和熔剂转移入50毫升铁坩埚中，加20克过氧化钠，混匀，在700°C熔融，熔融物用水浸取，移入1000毫升蒸馏瓶中，用硫酸（1：1）慢慢酸化，防止二氧化碳猛烈逸出。随后蒸馏分离富集和测定。

（4）氯化

试样与氯化钠混合，放在600～850°C的石英管中通入氯气，使铂族金属成为可溶于盐酸(或水)的氯络酸盐。在氯化过程中，部分Au、Os、Ru会挥发，滞留在石英管的末端或进入吸收液中。

此法的优点，除了加入氯化钠外，不再引入其它离子，但装置较复杂。通氯气的时间也较长。以前仅局限于氯化纯金属铱、铑来配制标准溶液。近些年来有了发展，将此法初步用在样品的分解中。

氯化分解法可应用于自然铂、锇铱矿单矿物分解[8]。

称取锇铱矿10毫克于石英舟中，盖上纯而细的氯化钠100毫克，石英舟置于180毫米长的石英管中，加热至700°C，通氯气7小时，从管中析出的气体，通入分别装有10、30、10毫升水和经用SO_2预先饱和的10毫升6 *N*盐酸的四个玻璃瓶中。冷却后，管子用10毫升1 *N*盐酸洗涤。吸收液、洗涤液和管中的氯化产物合并于蒸馏瓶中，用高氯酸蒸馏分离锇、钌。蒸馏液用原子吸收光谱法测定锇、钌。蒸馏瓶中的残留液，作测定Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Fe、Ni和Cu用。用氯化法分解试样的优点在于在分解样品过程中锇、钌不会损失，也不会引进杂质，因此测定项目可以有所增加。

此法也用于大量样品的分解[9]，称取25克（或精矿10克）加2.5克的氯化钠、混匀、在600°C高温炉中焙烧1小时，然后移到石英管中，在550°C通氯气1小时，氯气流速为1～2气泡/秒，氯化后的试样，移入烧杯中，在沸水浴上（92°C）用6 *N*HCl浸出4小时。浸取液过滤，滤液用碲和氯化亚锡共沉淀，富集铂、钯、铑与贱金属分离。碲和铂族金属的沉淀用王水溶解后，溶液用原子吸收光谱法或分光光度法测定铂、钯、铑。回收率铂为96%、钯为96%、铑为98%。此法用于矿样分析中，铂、钯、铑的分析结果与铅试金、镍锍试金的结果一致。

如果有氯化设备，用此法分解样品较为简单、快速。对于含铑的样品来说，铑可以完全被浸出，这是与其它分解方法相比，更有其特别的优点。氯化法在未来的分析化学上是很有前途的。

第二节 光 度 法

光度法是贵金属分析中广泛应用的一种手段。它具有灵敏度高、选择性好、测定范围宽、快速等优点。目前用于光度法的试剂主要是有机试剂，无论在灵敏度和选择性方面都要比无机试剂优越，现在仅有可数的几种无机试剂还用于贵金属的光度法测定中。作为显色试剂用的有机化合物，大都含有一个或一个以上的能给出电子的含硫、氮或氧原子的官

能团，这些有机化合物中的硫、氮或氧原子与贵金属离子结合，形成稳定的具有很深颜色的螯合物或络合物。贵金属属于过渡元素，d电子轨道未充满，易于与能给出电子的官能团反应，因此能与贵金属产生颜色反应的试剂很多。

矿物原料的成分复杂，其中贵金属的含量很低，要求测定的方法具有很高的灵敏度和选择性。现仅将一些灵敏度高或选择性好的有代表性的方法和试剂加以叙述。

一、金

光度法测定物料中的金，目前在国内外仍然是主要的测试手段。所用的有机试剂的种类繁多，其中应用最广泛，实用价值最大的可数碱性染料。早在1946年，就有人报导了[14,15]金(Ⅲ)离子同甲基紫的相互作用，还指出这种作用是金以阴离子的形式同染料的阳离子所形成的难溶化合物。自1955年应用异丙醚萃取$AuCl_4^-$——罗丹明B的光度法测定金以来，用碱性染料测定金已非常流行，在近二十年中象雨后春笋一样得到迅速的发展，其中又以三芳甲烷类染料和罗丹明类染料应用和研究得最多。新的碱性染料如噻嗪（如亚甲蓝、亚甲绿、甲苯胺蓝）、噁嗪（如尼尔蓝、麦尔多拉蓝），吡嗪（如藏红T）、吖啶类（吖啶橙）、氮杂蒽类（如罗丹明S、乙基罗丹明S）等都有所发展[17]。有人较系统地评述碱性染料在金的萃取分光光度分析中的应用，并对应用碱性染料和不同萃取剂的萃取光度法测定金的灵敏度作了比较，研究了18种碱性染料和73种萃取体系，指出下列萃取体系可以达到较高的测定灵敏度；罗丹明B—异丙醇、结晶紫—乙酸丁酯以及甲基紫—乙酸丁酯（三氯乙烷）。在研究了14种碱性染料和54种萃取体系中[41]指出，最适宜的染料和萃取溶剂混合物分别为：结晶紫—四氯化碳和磷酸三丁酯（2：1）；甲基紫—四氯化碳和磷酸三丁酯(2：1)。最低检出限为0.12～0.16微克Au(Ⅲ)/6毫升萃取液。对测定金的几种碱性有机染料作了比较试验(1)，研究了有机染料和金(Ⅲ)形成离子缔合物的基本条件，检查了它们克分子吸光系数和灵敏度。

1．灿烂绿法

灿烂绿（亮绿）是用于萃取光度法测定微量金的一种常见的碱性染料。文献(2)，[18]详细报导了灿烂绿萃取光度法测定微量金的测定条件（如介质酸度、萃取剂、摩尔吸光系数等）。对灿烂绿与金形成的离子缔合物进行了可萃性试验；在12.5毫升0.5*N*盐酸中加入10微克金，然后加10毫升各种溶剂及0.2毫升1%的灿烂绿溶液，振荡一分半钟，取出有机相，在分光光度计上测定其吸光度。结果表明：试剂与金形成的离子缔合物可被甲苯、苯、醋酸丁酯萃取，其灵敏度有如下的顺序：甲苯＞苯＞醋酸丁酯。萃取剂空白的颜色强度有如下顺序：醋酸丁酯＞甲苯＞苯；其灵敏度最高是甲苯，空白最小的是苯。在萃取后有机相中可能出现浑浊，然而加入少量无水硫酸钠可以消除。金与灿烂绿的络合物在630纳米处有一最大的吸收峰；在430纳米处有一较小的吸收峰。灿烂绿的水溶液为绿色，在酸性介质中，由于试剂质子化的结果变为黄色，试剂在酸性介质中具有不稳定性。当试剂直接加入到酸性溶液中，颜色迅速退去，对萃取有很大影响。但只要试剂溶解在有机相中不与酸接触，可稳定较长的时间。为此可将灿烂绿配成乙醇溶液，用苯稀释，或将试剂的酒精溶液加到萃取溶剂中。这两种方法均可得到较好的重现性。酸度对萃取的影响很大，

（1）田锡超，毛怀定，胡皓英，金矿分析专刊，1964。

（2）许文，段文新，新疆实验通讯，1975，第一期。

随着萃取酸度增加，颜色减弱，用苯作萃取剂时，在0.3～1.0*N*盐酸介质中变化不显著。萃取后分出水相，有机相单独放置，有色络合物可以稳定24小时以上，如果有机相与水相不分离，在20分钟内颜色保持稳定。随着放置时间的增长，颜色减弱，80分钟后颜色减弱8～10%。因此，在萃取后务必将水相分出。对干扰离子影响也作了研究，在下述数量离子存在下测定金时，引起的相对误差不超过8%；10毫克Pb^{2+}；0.5毫克Bi^{3+}；1毫克Ag^{+}；100微克Pt^{4+}、Pd^{2+}；2毫克Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}；5毫克Se^{4+}、Te^{4+}、Sn^{4+}；100微克Mo^{6+}；1毫克V^{5+}；50微克Ga^{3+}；100毫克SO_4^{2-}；Fe_2O_3的允许量小于1毫克。W^{6+}产生污绿色沉淀。As^{3+}、NO_3^-、Sb^{5+}、和大于1毫克的Fe_2O_3以及氧化剂均有严重干扰，必须除去。其中铁的影响是较为复杂的，在0.5*N*盐酸中用苯萃取金与灿烂绿的络合物时，铁呈正干扰。在6*N*盐酸中用醋酸丁酯萃取金时，铁也被萃取，再加入0.5*N*盐酸及灿烂绿溶液振荡萃取，将未作用的试剂洗入水相，这时含铁的空白溶液也被着色。当溶液中含有铁时，又会使金与灿烂绿的络合物颜色减弱，为负干扰。消除方法：用0.5*N*硫酸洗涤，一次可将空白中铁的着色物全部洗去，而用0.5*N*盐酸洗涤时则需要二次。在0.5*N*硫酸中显色时，Fe_2O_3＜1毫克无影响，等于2.5毫克时使吸光减弱2～5%。有趣的是：当Fe_2O_3＜5毫克时，铁的干扰作用趋于恒定，金络合物的吸光度不再随铁量而改变。

分析手续简述：矿样中的金经富集后，用王水分解，制备成6*N*盐酸溶液后移入分液漏斗中，以10毫升醋酸丁酯萃取1分钟，分去水相，在有机相中加10毫升0.5*N*的硫酸及0.2毫升1%的灿烂绿酒精溶液，振荡1分钟，分出水相，有机相移至5毫升比色管内，加入少许无水硫酸钠，在波长630纳米或420纳米处测定其吸光度。

Au(Ⅲ)与灿烂绿的离子缔合物摩尔吸光系数分别为1.07×10^5(630纳米处)、1.75×10^4（420纳米处）。金在0～20微克Au^{3+}/10毫升（在630纳米处测量）和0～100微克Au^{3+}/10毫升（在420纳米处测量）的含量范围内符合比尔定律。

减少萃取溶液的体积可以使检测限降低1.5～2个数量级[47]；有机溶剂的最小体积为0.2毫升并用微量比色皿测量小体积溶液的吸光度。

将制得的含金(Ⅲ)的干盐，用0.1毫升H_2O润湿，并溶于9毫升0.1*M*的盐酸中，向溶液加入1毫升0.01%的灿烂绿溶液，用0.3毫升醋酸丁酯萃取1分钟，用吸移管将有机相转入高6厘米、直径0.5厘米的离心管中，以4000转/分的速度离心2分钟，在波长为630纳米处，用厚为2厘米微量比色皿，以相应的萃取剂空白溶液作参比，测量其吸光度，并同时绘制0～0.15微克金的标准曲线。

2．结晶紫法

用结晶紫比色测定金，也是一个常用的分析方法，在国内外将此方法用于多种物料中金的测定。诸如：矿物岩石(1)，尿、空气、蔬菜、水、土壤、岩石沉积物以及贫矿和有色金属中的金[21]。结晶紫一金（Ⅲ）的离子缔合物可用苯、甲苯或乙酸丁酯等溶剂萃取，紫色有机相的最大吸收峰在波长为600毫微米处，摩尔吸光系数可达8.89×10^4[17]，如改用波长为500毫微米处测量吸光度，则可扩大测定范围[19]。显色的适宜酸度为1%盐酸，酸度增加到4%也影响不大。由于结晶紫在盐酸中不很稳定，加入显色剂后应立即萃取。当有足够量结晶紫存在时，有机溶剂中的色泽可以稳定1小时，若将显色后的有机相转入

（1）冶金部地质化验进修班，贵金属分析，1975。

氯化钠溶液可使其色泽更加稳定。在用结晶紫测定金时，主要干扰元素有铊(Ⅲ)、锑(Ⅴ)和汞(Ⅱ)。铊(Ⅲ)的灵敏度比金高。锑有干扰，消除干扰的方法已有报导(1)；在盐酸介质中Sb^{5+}不易水解完全，在磷酸介质中煮沸溶液，可使Sb^{5+}完全水解，高至20毫克的锑也不干扰金的测定。Sb^{5+}容易分解为Sb^{3+}，当锑浓度较大，而溶液酸度较低时，Sb^{3+}水解生成SbOCl白色沉淀，此沉淀在双氧水煮沸时不溶解，难以转变成锑酸沉淀，对金仍产生干扰。遇此情况先加磷酸，提高溶液酸度，并加热近沸，使SbOCl溶解，然后在Fe^{3+}-H_2O_2存在下煮沸，锑即全部转化为锑酸沉淀，不干扰金的测定。Fe^{3+}不与结晶紫反应。在盐酸介质中加入磷酸氢二钠仍不能完全消除铁的干扰。而在磷酸介质中铁的干扰可完全消除，因此在比色介质中，用磷酸介质优于用盐酸介质。

分析手续简述如下：

取含金溶液于50毫升比色管中，加入1：3盐酸2.5毫升，混合液1.6毫升，(1：1磷酸——20%NaCl——15%NaOH——25%$FeCl_3$——双氧水=5：5：4：1：0.2)摇匀，于水浴上加热至沸，取出冷却后，加水40毫升。准确加入苯6毫升，加1毫升结晶紫，振荡萃取，有机相在波长为605纳米处，以水作参比，测定其吸光度。

分析手续（不含锑的矿样）简述如下：

含金溶液置于50毫升具塞比色管中，加1：3盐酸2.5毫升、2.0毫升混合试剂（50毫升盐酸与50毫升5%三氯化铁溶液混合，加入1～2毫升30%的过氧化氢及100毫升水，摇匀)、30%的过氧化氢3滴，充分摇匀。放置片刻，用水稀释至20毫升，加入0.2%结晶紫溶液，摇匀。准确加入6毫升苯，萃取1分钟。于暗处避光静置分层，吸取澄清苯层，用1厘米比色皿于波长为600纳米处测量吸光度。如需测定更高含量的金，可将标准配至35微克，加1毫升结晶紫溶液，在500纳米处测量吸光度。

3．孔雀绿法

在弱酸性溶液中，孔雀绿与金的卤络阴离子形成离子缔合物，可被苯及甲苯等有机溶剂萃取。是比色测定金的较灵敏方法[22],(2~5)摩尔吸光系数为7×10^4，用目视比色可测至0.1微克Au^{3+}/10毫升。孔雀绿在水溶液中最大吸收峰在波长620纳米处，用苯萃取后，在孔雀绿不进入苯层，空白值很小。孔雀绿与Au(Ⅲ)的有色化合物在苯层中的最大吸收峰在波长为640纳米处，在氢溴酸和盐酸介质中均可以进行比色，但盐酸介质的稳定性稍差，选用氢溴酸介质比较优越。在氢溴酸溶液中显色酸度范围在0.4～1.4N，酸度过大吸光度稍有下降。文献[22]介绍了在稀王水中萃取光度测定金，提出用萃洗法消除干扰元素和避免除去硝酸的麻烦，从而缩短分析时间，萃取时采用盐酸（1.5N)：硝酸（1.5N)=3：1的混合酸介质。但是，Tl^{3+}的干扰仍不能被消除。

资料介绍[6],在8N盐酸介质中，可用甲基异丁基甲酮—甲苯的混合溶剂萃取金，然后在0.5N酸度下用混合溶剂萃取金—孔雀绿络合物较单用甲苯作萃取溶剂灵敏，其摩尔吸光

（1）辽宁地质局中心实验室，结晶紫比色法测定金的改进，1976。

（2）湖北省地质局鄂西地质实验站，矿石中金的湿法分析，1975。

（3）张惠莲、梁育英，矿石中金的比色测定——酸溶孔雀绿比色法，1965。

（4）刘少奎、龚心若，孔雀绿比色法测定金的改进试验，1965。

（5）张石林、蔡树型，矿石中金、铂、钯的连续测定，1965。

（6）张石林、蔡树型，矿石中金、铂、钯的连续测定，1965。

系数可达9.3×10^4。

由于孔雀绿在酸性溶液中容易分解，因此，在显色过程中一般采用先加入有机溶剂，后加孔雀绿溶液，并立即萃取。若在萃取后将有机相分出于另一干燥的比色管中，则至少可稳定14小时。在波长为640纳米处，金的含量0～30微克符合比尔定律。

在显色过程中常引入磺基水杨酸，以消除铁和溴的影响。但随着磺基水扬酸的加入量增加，吸光度也略有降低。常选用1%的磺基水扬酸1毫升。

干扰元素情况同灿烂绿法和结晶紫法，无多大差异。干扰最严重的是铊(Ⅲ)、锑(Ⅴ)等元素。

分析手续(1)简述如下：含金试液加1～2毫升盐酸，再蒸干。取下，加入3毫升3*N*氢溴酸溶液，2滴饱和溴水，放置片刻，将溶液移入25毫升带塞比色管中，用水吹洗干净烧杯，并稀释至12毫升处。加入1毫升1%磺基水扬酸溶液，摇匀。加入10毫升苯及2毫升0.2%的孔雀绿溶液，立即振荡1分钟，分层后进行目视比色或吸出有机层，用72型分光光度计在波长为640纳米处，以水作参比，测量其吸光度。同时绘制标准曲线。

4．乙基紫法

资料报导(2),(23)，用乙基紫作试剂以萃取光度法测定金的灵敏度较甲基紫等碱性染料为高。络合物的最大吸收峰分别在近551及606毫微米处。试验用苯、甲苯、二甲苯、溴代苯、苯甲酸乙酯、异丙醚、四氯化碳、氯仿等有机溶剂进行萃取，认为苯作溶剂较适宜，测定灵敏度较高，试剂本身不致萃入有机相。当改变盐酸酸度进行萃取时，酸度降低至一定值，试剂本身亦萃取入苯层，以致空白值增高。随着盐酸介质浓度的增加，吸光度降低，在0.60～0.94*M*之间吸光度出现稳定。酸度更高时吸光度急剧下降。乙基紫与金形成离子缔合物的比例为1：1。其它离子干扰情况与结晶紫、孔雀绿、灿烂绿类似，其中铊(Ⅲ)、锑(Ⅴ)的干扰严重。

5．罗丹明类染料法

罗丹明类碱性染料在金的比色测定中应用很广(3,4),(24)。用罗丹明类染料光度法测定金，从稳定性来看，罗丹明类优子三苯甲烷类染料，而罗丹明类染料中又以罗丹明B较好，文献(5),(25～27)都推荐用罗丹明B作为金的光度测定试剂。在很宽的盐酸浓度范围内均可萃取，但酸度低时，空白高，酸度过高时，铁的干扰大，选择0.75*N*盐酸为最好。萃取剂以二甲苯+醋酸乙酯为最好，二者适宜的体积比为3：2。试验各种溶剂萃取罗丹明B和金的离子缔合物时，所测得的摩尔吸光系数及空白值如下：苯+醋酸乙酯；$\varepsilon=0.77\times10^5$，空白值的吸光度为0.295；二甲苯+醋酸异戊酯$\varepsilon=0.93\times10^5$，空白值为0.070；二甲苯+醋酸异戊酯$\varepsilon=0.93\times10^5$，空白值为0.105。使用二甲苯—醋酸乙酯（3：2）作萃取剂时，在565纳米处有一最大吸收峰。有效摩尔吸光系数为1.0×10^5，有色体系十分稳定，在不分离水相时稳定时间在120小时以内。主要干扰元素是铊(Ⅲ)，1微克铊(Ⅲ)相当于1微克金（Ⅲ）的吸光度。

（1）湖北省地质局鄂西地质实验站，矿石中金的湿法分析，1975。

（2）周慎乾、黄铜矿，黄铁矿单矿物中痕量金的乙基紫萃取光度法测定，1965。

（3）刘万昌，西南冶金地质，1979，2，7。

（4）福建地质局中心实验室，地质实验，1973，9（7）82-85；116-118。

（5）田锡超、毛怀定、胡腊英，金矿分析专刊，1964。

分析手续[1]简述如下：试样经分解后，试液中的金经萃取色谱富集，用7毫升0.2%硫脲—1%盐酸洗脱金，洗脱液中加入2毫升过氧化氢及5滴10%氯化钾，在沸水浴上蒸干。沿杯壁滴加1～2毫升盐酸—过氧化氢（5：1），再于水浴上蒸干。用少量水吹洗杯壁，加入5毫升混合溶液●，水浴上加热2分钟。转入25毫升比色管，滴加2%磺基水扬酸至溴的颜色退尽，过量2滴，水稀至10毫升，加0.1%罗丹明B水溶液0.5毫升，摇匀。加5毫升二甲苯——醋酸乙酯（3：2），摇荡30秒钟，半小时后于波长565纳米处测量吸光度。如用1厘米比色皿，并以空白作参比，可测至0.2微克量的金。

资料[2]推荐用乙基罗丹明S作为金的比色试剂。并给出试剂的合成方法。

在使用乙基罗丹明S测定金时，溶液的酸度有影响，当溶液中含有1：1盐酸1～1.5毫升时（12毫升溶液中）络合物的颜色最深，酸度过大，缔合物萃取不完全，酸度过小，颜色下降。由于金（Ⅲ）易被还原，故加入少量溴以保持其氧化状态，最后用磺基水扬酸除溴。萃取络合物在波长为530纳米处有一最大吸收峰。摩尔吸光系数 $\varepsilon=3.7\times10^4$，金在0～30微克范围内符合比尔定律。

共存离子中Fe(Ⅲ)的干扰可用磷酸掩蔽。铊(Ⅲ)、铬(Ⅵ)、锑(Ⅴ)、钨酸根等有干扰。

分析手续简述：吸取制备试液2～10毫升于具塞的比色管中，加水稀释至10毫升。加1：1盐酸1毫升、1：1磷酸1毫升和10%磺基水扬酸溶液2滴，摇匀，加0.05%乙基罗丹明S溶液0.50毫升，10毫升苯，振荡80次。分层后于波长530纳米处用1厘米比色皿，以苯为参比测定其吸光度。同时绘制1～30微克金的标准曲线。

6．碱性染料结构特点和显色基本原理

碱性染料是目前较为普遍应用的试剂，它被广泛用于金的比色测定中。

下面列出用于萃取光度法测定金的各种碱性染料及其结构式。

用碱性染料光度法测定金的一些规律：罗丹明类染料较三芳甲烷类染料稳定，由于罗丹明染料分子中引入了一个氧桥而使其牢固性增强，对抵抗酸和氧化剂、还原剂、光辐射、热等能力大大增强。一般来说，三芳甲烷类碱性染料的灵敏度高于罗丹明类染料。干扰元素大致相同，严重引起干扰的元素大都是能与卤素离子、氧离子或硫氰酸根离子形成一价阴离子络合物的铊 $TlCl_4^-$(Ⅲ)、$SbCl_6^-$(Ⅴ)、ReO_4^-等元素。用罗丹明染料测定金的时候，Fe^{3+}干扰较大，必须设法消除这些元素的影响。含有—COOH、—CH_2CH_2COOH、—NHR等弱亲水基的碱性染料如罗丹明B、罗丹明S、罗丹明6G和甲基紫等与金的阴离子生成离子缔合物一般不易被苯、甲苯等惰性溶剂所萃取完全，通常需配加含氧溶剂。而丁基罗丹明B、乙基罗丹明B、结晶紫、孔雀绿、灿烂绿等不含亲水基的碱性染料，它们的离子缔合物一般都易被甲苯、苯等溶剂所萃取。并且萃取效率很高，灵敏度也高。

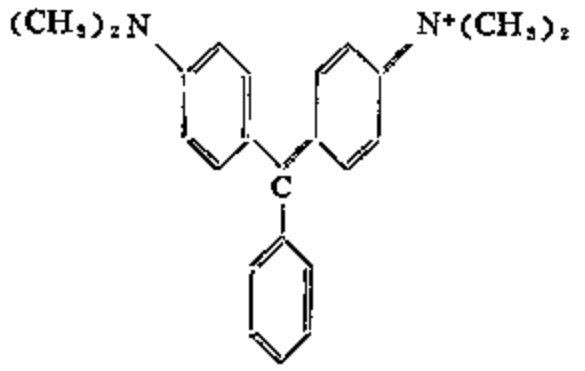
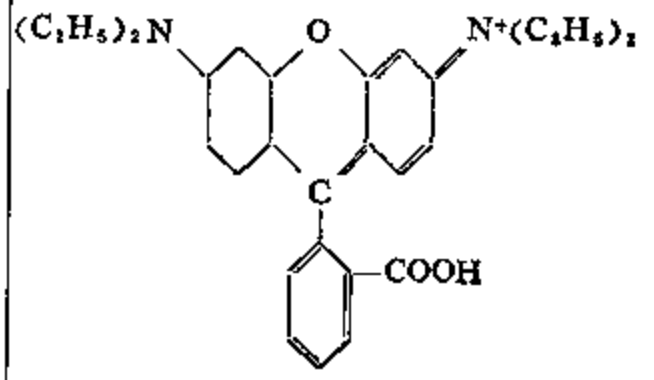
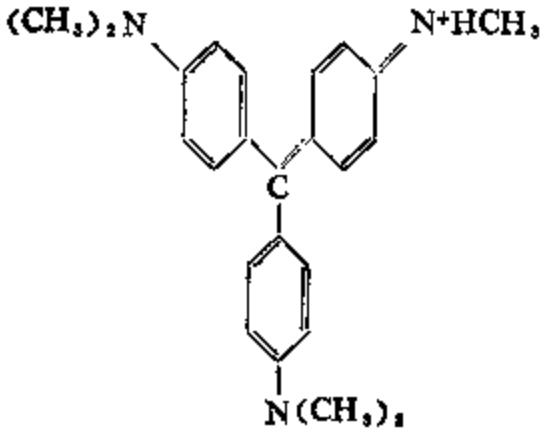
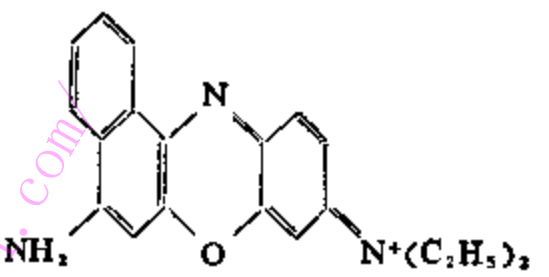
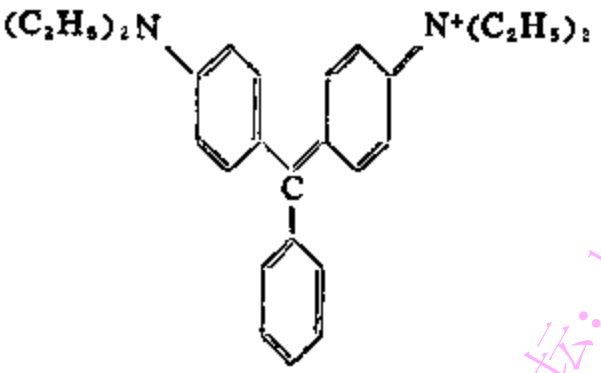
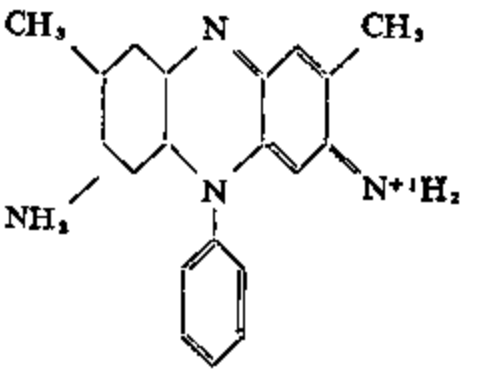
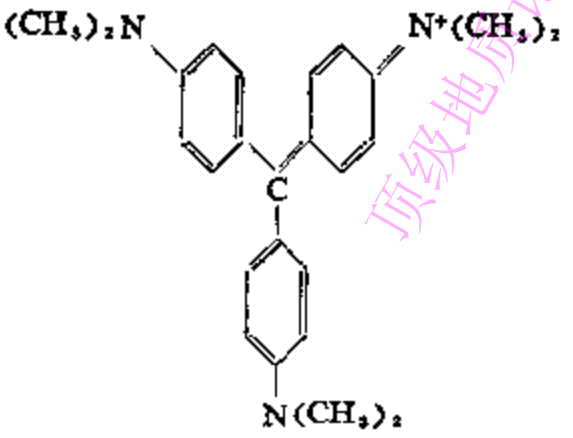
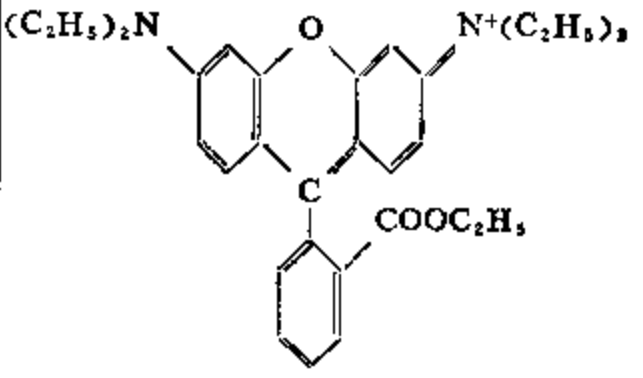
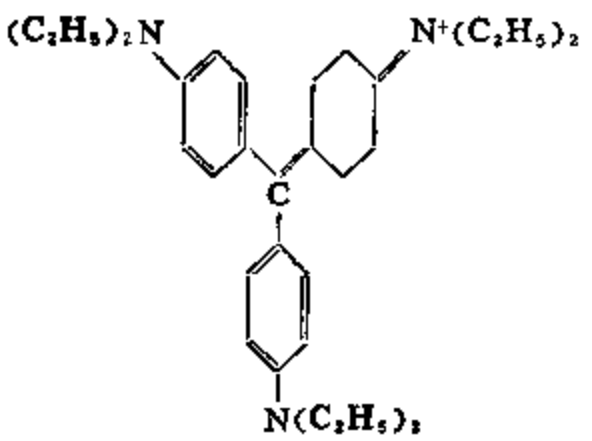
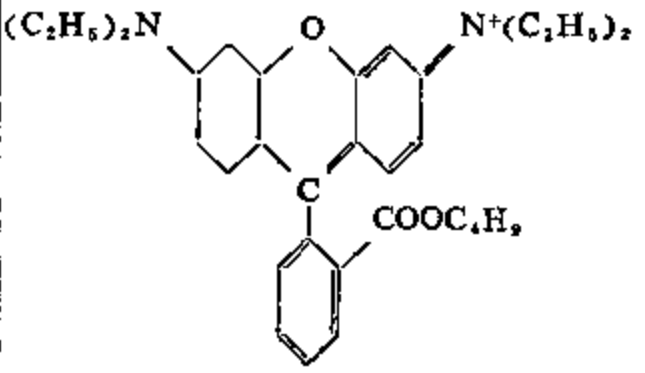
碱性染料如此广泛应用于金或其它元素的测定，这主要取决于碱性染料分子结构中的某些特点，对于碱性染料和金的反应机理以及在分析中的应用，这些年来引起国内分析工作者的关注。他们指出[3],[28]：碱性染料具有一个共同的特点，即其分子内的氮原子上具

（1）刘万昌，西南冶金地质，1979，2，2。

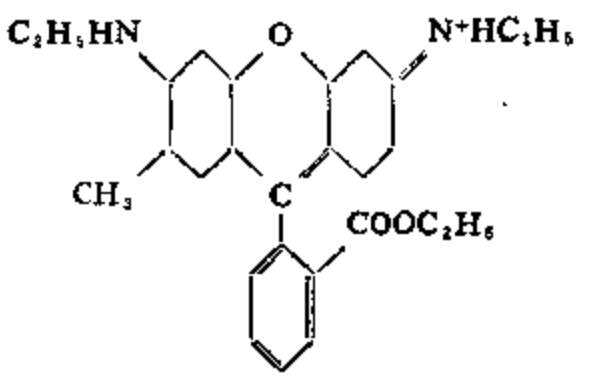
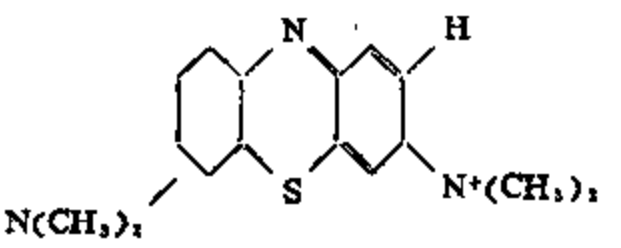
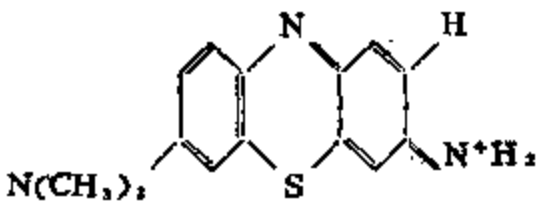
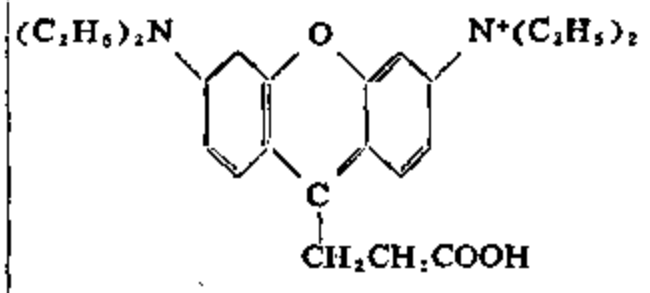
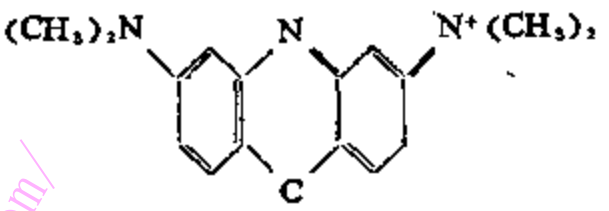
（2）福建地质局中心实验室，地质实验，1973，9，（7）82-85；116-118。

（3）杨丙雨，黄金技术，1975。

● 混合溶液：120克氯化铵溶于水，加200升磷酸和125毫升盐酸，混合后转入1000毫升量瓶，加5毫升液态溴，振荡使溶解。水稀至标线摇匀。所用试剂为分析纯。

碱性染料	结　　构　　式	碱性染料	结　　构　　式
孔雀绿		罗丹明B	
甲基紫		尼尔蓝	
亮　绿 (灿烂绿)		藏红T	
结晶紫		乙基罗 丹明B	
乙基紫		丁基罗丹明B	

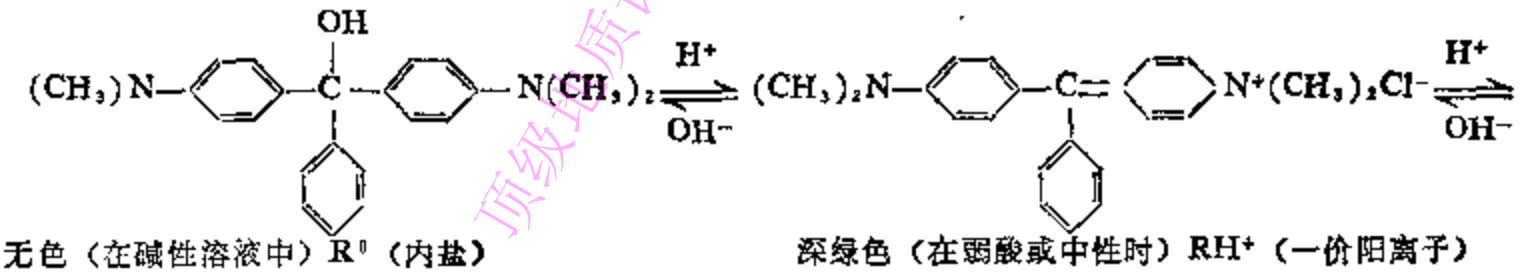
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

碱性染料	结　　构　　式	碱性染料	结　　构　　式
罗丹明6G (罗丹明6X)		亚甲蓝	
		天青 I	
罗丹明S		吖啶橙	

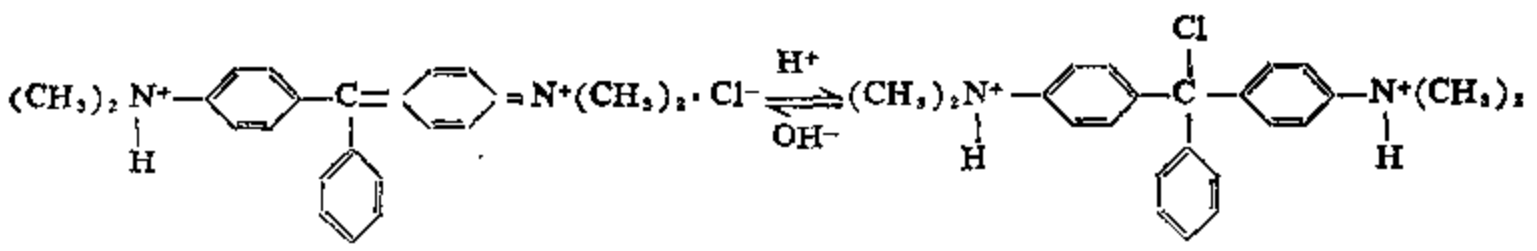
有自由的未共享的电子对，可与质子反应，而产生离子化作用，使碱性染料中性分子转变为一价阳离子，这种碱性染料一价阳离子，一般具有很深的颜色。摩尔吸光系数$\varepsilon=5\times10^5$—1.2×10^6[28]（$\lambda=530$—640），并且有很大的离子半径，它与负一价的金属络阴离子结合，成为可被有机溶剂萃取的离子缔合物。这种性质是碱性染料应用于金的比色分析中的基本原理。

在碱性染料同金的显色反应中，溶液的酸度条件是一个主要的研究对象。一般说来，显色介质要求较低酸度。这可以从碱性染料的性质着手，用离子缔合的理论加以解释。

碱性染料随着溶液中酸度的改变，可存在多种的价态形式，并呈现出不同的颜色。以孔雀绿为例，其分子结构随酸度的变化关系如下：



无色（在碱性溶液中）R^0（内盐）　　深绿色（在弱酸或中性时）RH^+（一价阳离子）



浅黄绿色RH_2^{2+}（二价阳离子Ⅰ型）　　无色（浅黄色）在酸性溶液中，RH_2^{1+}（二价阳离子Ⅱ型）

随着介质酸度的增加，碱性染料分子转变为Ⅰ型二价阳离子。从例中还看出染料尚有可能缓缓转变至二价阳离子。

显然，碱性染料的二价阳离子（RH_2^{2+}）只能存在于酸性较强的介质中，它是不稳定的。在溶液中不同价态的碱性染料离子通常都是共存的，不同价态形式之间的平衡是随溶液酸度的改变而移动的，在适合于进行离子缔合物反应的较高酸度介质中，二价阳离子应占绝对优势，一价阳离子只占极少部分，使得溶液主要显示出二价阳离子的淡浅颜色。

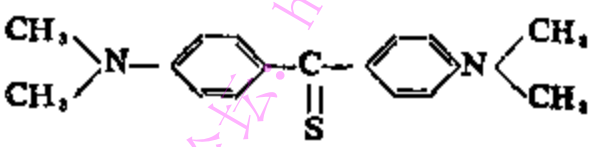
当反应介质为微酸性（pH—5.5）时，则主要为R^0与RH^+之间的平衡。同时由于一价阴离子与二价或大于二价的有机阳离子的相互缔合作用能比较弱；这是因为当一价阳离子与一价阴离子缔合时，只要两个带不同电荷的"粒子"相互碰撞，接近到某一临界距离，使它们之间库仑引力大于热运动时，就形成电中性的缔合分子。而二价或大于二价的有机阳离子同相反电荷的一价络阴离子缔合时，则必须要三个或更多的异性电荷同时碰撞在一起才能形成一个电中性的缔合分子。显然这样的生成机率是要小得多的。

由于罗丹明染料分子中引入了一个氧桥而使其比三芳类染料稳定，所承受酸、氧化剂、还原剂、光、热辐射的能力增大，因此，金与罗丹明类染料所生成的缔合物较与三芳甲烷类染料生成的缔合物稳定，在介质的酸度增大时，三芳基甲烷类染料的给电子基易加合质子而转变为二价阳离子，因之，这类染料只能在低酸度下应用，而罗丹明类染料能在较高的酸度下应用。虽然三芳基甲烷染料的稳定性较差，但在金的萃取光度中有较高的选择性而仍在分析实践中广泛得到应用。

碱性染料与金的反应过程是分为两步完成的：应用于测定金的碱性染料为一价阳离子，因此金(Ⅲ)离子务必与配位基离子（如氯、溴、碘、硫氰酸根等）首先形成负一价络阴离子，始能参加反应。即首先形成金属络阴离子，随后与碱性染料进行缔合反应，不过在实际情况下金与卤素离子形成负一价的络阴离子是在瞬间完成的，同时发生此反应的条件与下一步缔合反应所需条件往往相同，而没有被人们发现罢了。

7．硫代米蚩酮法

在含硫的有机试剂中，硫代米蚩酮被广泛应用于比色测定金[30~35],(1~8)。它的系统命名是4-4′-双(二甲胺）二苯甲硫酮，简称缩写为TMK或MTK。试剂不溶于水而溶于乙醇、乙醚、丙酮、异戊醇、丁醇等有机溶剂中。结构式为：



在与金生成络合物时，是由于$\rangle C{=}S\rightarrow Me(Au^+)$起作用。反应机理被认为：

$$\underset{\text{(水不溶)}}{2TMK^0} + Au^{3+} \longrightarrow \underset{\text{(水溶，紫色)}}{2TMK^+} + Au^+$$

$$Au^+ + TMK + X^- \longrightarrow \underset{\text{(红色，溶于异戊醇等有机溶剂中)}}{AuTMKX}$$

有色络合物溶于异戊醇、正丁醇、乙酸丁酯、二甲基甲酰胺、甲基异丁基酮、甲基异丁基酮—异戊醇(9)、醋酸丁酯—甲基异丁基酮(2)、正三辛胺—甲苯。由于显色介质、萃

（1）庄丽亭、屠为民，矿石中金的比色分析，1977。

（2）金继红，湖北冶金地质，1979，2。

（3）文显金，MTK水相光度法测定矿物中的微量金，1978。

（4）盛绍基，硫代米蚩酮直接测定矿石中的微量金，1977。

（5）冶金部地质化验进修班，贵金属分析参考资料（上册），1977。

（6）陈建娟，聚氨酯泡沫塑料富集TMK比色测定微量金，1978。

（7）肖志成、赵景英，河北地质实验，1977，3。

（8）余宪恩、李素芬，甲基异丁酮萃取、硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金，1979。

（9）湖北地质局中心试验室、成都地质学院，甲基异丁酮——异戊醇萃取硫代米蚩酮比色测定金，1976。

取剂的不同，有色络合物的最大吸收峰稍有差异，一般波长选择在625～560纳米范围内，显色酸度范围以pH3.0±0.5为最适宜。

文献[31]报导了Au(Ⅰ)和TMK在各种不同溶剂中的化学分析特征，见表5-2。

表 5-2 Au(1)和TMK在各种不同溶剂和介质中的化学分析特性

溶　　剂	pH值	最大吸收峰的波长(λ)	摩尔吸光系数(ε)x·10^5	Au(Ⅲ): TMK	Au(Ⅰ):TMK和推断的络合物组成
氯　　仿	0.5～4.5	525	0.60±0.05	1:4	$[Au(TMK)_2]Cl$
氯仿Cl-(I-)	2.7～3.5	525	1.20±0.05	—	$[Au(TMK)_2]I$
异　戊　醇	1.8～3.3	540	1.6 ±0.10	1:4	1:2
乙醇（50%）	2.0～3.8	540	1.65±0.05	1:3	$[Au(TMK)(溶剂)_2]^+$
乙醇（25%）	3.0	550	—	1:4	1:2
二甲基甲酰胺(30%)	2.3～3.2	560	2.10±1.0	1:3	$[Au(TMK)(溶剂)_2]^+$
二甲基甲酰胺(15%)	3.0	560	—	1:4	1:2
氯仿（CNS）	1.5～3.5	540	1.50±0.04	1:3	$[Au(TMK)(溶剂)_2]^+$
甲基异丁基酮	3.3	540～500	1.60±1	—	—
正三辛胺—甲苯	3.2	540	1.2×10^5	—	—

从表中可知Au^+和TMK在各种溶剂和介质中摩尔吸光系数以及络合物的组成均有差异，其中以用异戊醇或二甲基甲酰胺萃取体系的灵敏度为高。

硫代米蚩酮试剂在一般实验室的条件下极不稳定，如避光保存则能增加其稳定性。因此一般将TMK的乙醇溶液保存在暗处，尽量避免与光和空气接触。文献[33]指出用三水合醋酸钠进行固相稀释作为制备稳定剂的一种方法。固体试剂能保存几个月。如果使用含有TMK和冰醋酸钠的无水乙醇溶液的混合试剂，可以简化分析操作手续，而且能提高精密度。TMK在酸性乙醇介质中溶解比在单独的乙醇中要快得多，这样制成的试剂如保存于黑暗中可以稳定一个月以上。也可以制备成丁醇——TMK混合试剂，同样可达到此目的。

TMK显色试剂制备的方法：

1）乙醇——TMK混合试剂。把35毫克4,4′-双（二甲氨基）二苯甲硫酮，5克三水合醋酸钠，溶于850毫升无水乙醇和150毫升冰醋酸中。保存于暗处。尽量不暴露于光线之下和空气之中。

2）丁醇——TMK混合试剂。把35毫米4,4′-双（二甲氨基)二苯甲硫酮和9.6克三水合醋酸钠，溶于800毫升丁醇和160毫升冰醋酸，如上保存。

资料(1)中报导，发现TMK在丙酮中可以立即溶解，但不够稳定，如用少量丙酮溶解后立即加入大量乙醇，这样的溶液可稳定三天，(储藏于棕色瓶中)。

应用TMK比色测定金时主要干扰元素是Pt^{4+}、Pd^{2+}、Tl^{3+}、Hg^{+2}、Sb^{5+}。1微克钯(Ⅱ)和0.01毫克铂得到的吸光度分别相当于1.3微克和0.8微克金[32]，这些正误差的消除，可用醋酸乙酯从溶液中预先分离金。Pd^{2+}在5微克以下可加5滴饱和丁二酮肟络合消除[30]，0.1毫克汞(Ⅱ)不干扰，1毫克汞得到的吸光度相当于3.7微克的金。Tl(Ⅲ) 60微克不干扰，当在缓冲剂中加入0.3毫克饱和EDTA掩蔽能允许150微克Tl(Ⅲ)的存在[30]。锑的干扰最甚，在测定中，1微克的锑得到的吸光值几乎与金相同。消除方法：在磷酸介质中，

（1）文显金，MTK水相光度法测定矿物中的微量金，1978。

三氯化铁作接触剂，加入过氧化氢，煮沸溶液使锑全部转化为锑酸沉淀，不再干扰金的测定。

在酸性介质中，空气、微量氯、亚硝酸等使TMK氧化为绿色，应注意避免存在。其中NO_2^-是在试料分析中不易除尽的，为此可以加入20%尿素溶液5滴，在沸水浴中保温5分钟，就可消除亚硝酸根的影响。但尿素的用量不宜过多，否则结果偏低。

分析手续（水相比色）简述如下：经富集后，含金残渣置于坩埚中，加入王水2毫升，加入2～3滴25%氯化钠溶液，水浴上加热溶解，蒸至近干。加浓盐酸1毫升赶硝酸，重复一次。最后取1毫升50%盐酸溶液浸取。

把浸取液转入10毫升容量瓶中，用6毫升pH为3.3～3.4的醋酸—醋酸钠缓冲溶液分三次洗净坩埚并一起转入容量瓶中。加20%尿素5滴，沸水浴中保温5分钟，冷却，加0.004%显色试剂1.0毫升（低于1微克金用0.5毫升），水稀释至刻度，以试剂空白作参比，1厘米比色皿（低于1微克金用2厘米比色皿）于波长550纳米处测量吸光度。同时绘制标准曲线。

该法可测定至0.2微克金/10毫升。适用于较低品位矿样中金的测定。

分析方法（甲基异丁酮萃取）(1)简述如下：

吸取含金待测溶液10毫升于100毫升烧杯中，准确加入3.5毫升硝酸（经煮沸驱去NO_2），加入1滴硝酸铁[1毫升溶液含50毫克铁(Ⅲ)]和1滴30%过氧化氢，加热煮沸1～2分钟，冷却后移入分液漏斗，稀至25毫升，准确加入5毫升甲基异丁酮，摇荡150次，分层后放置片刻，即放去水相，加入10毫升（1∶1）pH为3.2的缓冲溶液●，加入3毫升0.0033%的硫代米蚩酮乙醇溶液，立即摇荡100次，分层后放置片刻，分出水相，放置15～20分钟后于波长为547纳米处，1厘米比色皿测量吸光度。（含金量低时可适当减少萃取剂的体积）。同时绘制标准曲线。

方法最低的检出限为0.02微克，适合于矿石中微量金的测定。

有关光度法测定金的分析方法仍有很多，近几年来发表了不少有关金分析的专著、综述和参考资料(4)、(2)、(3)、(12、36～39)。现在将光度法测定金的分析方法提要列于表5-3。

二、银

自从原子吸收光谱法用于银的测定以来，光度法测定银的研究工作和实际应用显著地减少。然而某些银的光度法具有灵敏度高、设备简单等优点。因此在某种场合下，光度法仍不失为银的一种方便的测定手段。

在测定银的光度法中，得到广泛应用的试剂是双硫腙、对二甲胺苄叉罗丹宁及其衍生物、铜—铜试剂等。这些试剂的选择性和灵敏度较好。有色三元络合物在银的光度法的应用有所发展，灵敏度和选择性较上述方法好，是有前途的方法之一。

1．双硫腙法

双硫腙法（二苯基硫代卡巴腙法）是测定银的最灵敏的有机试剂之一，可用萃取光度法测定少量的银。银的双硫腙络合物可被CCl_4、$CHCl_3$，苯等有机溶剂萃取，双硫腙试

（1）余宪恩、李素芬，甲基异丁酮萃取，硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金，1979。

（2）冶金部地质研究所，金的分析概况，1977。

（3）云南省昆明冶金研究所，金的分析概况，1975。

（4）冶金部地质化验进修班，贵金属分析，1975。

● 缓冲溶液：（pH＝3.2）：称取136克磷酸二氢钾，溶于1000毫升水中，在pH计上用1∶1磷酸调至pH3.2，用时按1∶1稀释（含0.2%EDTA）。

表 5-3 金的光度法一览表

光度法试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	参考文献
	酸度介质或pH值	萃取溶剂（溶剂）	测定范围（微克/毫升）			
灿烂绿	0.5N(HCl)	苯、甲苯、醋酸丁酯	0～2.0	630	1.07×10^5	(1)〔47〕
	0.1M(HCl)	醋酸丁酯	0～1.5	630		〔48、49、51〕〔17〕
	0.1N(HCl)	醋酸丁酯		634	9.05×10^4	
	0.1N(HCl)	甲　苯		645	8.40×10^4	
	0.5M(HCl)	醋酸丁酯	0～2	643	1.01×10^5	
	0.1M(HCl)			656		
亚甲基青	pH4～5NH_2SO_4	苯		660	2.60×10^4	〔17、40～45〕
		氯　苯		670	6.71×10^4	
		醋酸丁酯		670	8.18×10^4	
	pH1(HBr)	二氯乙烷＋三氯代乙烯（1:1）		660	9.60×10^4	
	0.15M(HCl)		0.6～1.6	630	1.2×10^5	
	0.5 M(HCl)		0.2～1.5	665	5.76×10^4	
	0.1 M(HCl)		0.1～1.6	650	6.68×10^4	
	0.5 N(HCl)	氯　仿	0.1～1.6	650	6.68×10^3	
	0.4 N(HCl)	氯　仿		650	8.46×10^3	
乙基紫	0.6～0.94M(HCl)	苯	0～50	551	5.04×10^4	〔23〕(3)
	0.45～0.75M(HCl)	苯	0～10	606	7.03×10^4	
孔雀绿	0.4～1.4N(HBr)	苯、甲苯	0～30	620	7.0×10^4	(4)
	0.5N(HCl)	甲苯＋甲基异丁基甲酮(1:1)	0～30		9.3×10^4	(2)
	0.3～0.6N(HBr)	苯，甲苯	0～15			
	pH4(HCl)	乙　醚		630	7.50×10^4	〔18〕、〔46〕
	pH2～3	醋酸戊酯	0.03～0.2	610		
结晶紫	＜0.58N (HCl)	甲　苯	0.25～2	620	5.0×10^4	〔17,19,26〕
				570	4×10^4	
	pH4～1MH_2SO_4	苯		615	5.94×10^4	〔41〕
		醋酸丁酯		600	8.89×10^4	〔52～54〕
	0.5～0.6N(HCl)	甲苯、苯			灵敏度0.30μ_g	
	0.1M(HCl)	醋酸乙酯	1～15	620	8.7×10^4	
		四氯化碳＋磷酸三丁酯（2:1）	1～15	620	6.0×10^4	
	1%(HCl)	甲苯、苯、乙酸丁酯	1～15	600	1.4×10^5	
孔雀石绿无色母体	pH3.5(磷酸或磷酸—柠檬酸)	水		610	5.3×10^5	〔29〕
甲基绿	pH2(H_2SO_4)	氯　仿		655	3.36×10^4	〔17、40〕
		二氯乙烷		655	4.08×10^4	
	pH1 (HBr)	二氯乙烷＋三氯代乙烯（1:1）		660	7.2×10^4	

（1）许文、段文新，新疆实验通讯，1975年第一期。

（2）郑凤云、罗远华，矿石中微量金的测定——火法富集，孔雀石绿比色法。

（3）田锡超、毛怀定、胡腊英，金矿分析专刊，1964。

（4）湖北省地质局鄂西地质实验站，矿石中金的湿法分析，1975。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 5-3

光度法试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	参考文献
	酸度介质或pH值	萃取溶剂（溶剂）	测定范围（微克/毫升）			
甲基紫	pH0.8～1.1(HCl) pH1（HCl）	三氯代乙烯 醋酸乙酯+氯代乙烯（3:1）		600	11.5×10^4 12.0×10^4	〔55、56〕
天青I	pH1（HBr） pH（HBr）	二氯乙烷+三氯代乙烯 二氯乙烷+三氯代乙烯		650 660	6.1×10^4 8.8×10^4	〔40〕
亚甲基绿	pH1～1.2 0.4HCl	苯 苯+硝基苯（1:1） 氯仿	0～15	640 670 650	1.5×10^5 3.6×10^4 8.46×10^3	〔17、41〕 〔57〕
焦宁G	pH0.5～2和≤1MNH_4Cl	苯 四氯化碳+磷酸三丁酯(3：2)	0.05～0.5	528 538	9.68×10^4 5.7×10^4	〔41、58〕
酚酞酮	0.1M HCl	水	0～8	553		〔59〕
翠菊玫瑰ФГАстразонРозы 4ФГ	1～2M(HCl) 1～2M(HCl) 0.6 M(HCl)	苯	0.02～0.35 0.03～0.33 0.4 ～2.76	530 550～565 578	5～7.2×10^4 $5.7\sim8.2\times10^4$ 4.3×10^4	〔60〕
阳离子红	pH2～4NH_2SO_4	氯苯 醋酸乙酯		550 540	4.88×10^4 3.65×10^4	〔17〕
阳离子蓝	pH4～9NH_2SO_4	苯 醋酸乙酯		640 640	1.86×10^4 7.11×10^4	〔17〕
啶橙	pH4～1NH_2SO_4	苯			1.92×10^4	〔17〕
阳离子玫瑰2C	pH4～2NH_2SO_4	苯甲酸丁酯 苯		555 565	6.38×10^4 7.07×10^4	〔17〕
罗丹明B（罗丹明C）	0.5N～1.05(HCl) 0.75 (HCl)	乙醚+苯 甲苯—醋酸乙酯 甲苯	0.5～0.01g/T 0～30	565 568	0.77×10^5 1.1×10^5	(1) 〔84〕 〔21、41、17〕
罗丹明6G	2M HCl 1～2M HCl	苯	0.1～1 0.25		3.65×10^4 3.95×10^4	〔17〕
丁基罗丹明B	3M H_2SO_4	苯	0.17～3.3	564		〔17〕、〔66、67〕
	0.7N HCl	苯		568	7.47×10^4	
	0.5N HCl	苯		566	6.75×10^4	
	0.15～0.9N HCl	苯		568	7.4×10^4	
	0.5～1.5N HCl	异丙醚		555		

(1) 田锡超、毛怀定、胡腊英，金矿分析专刊，1964。

质检地质论坛：http://bbs.cs001.com/

续表 5-3

光度法试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	参考文献
	酸度介质或pH值	萃取溶剂（溶剂）	测定范围（微克/毫升）			
罗丹明4B（Родамин4с）（乙基罗丹明Вэтил-родамин с）	7.5N H_2SO_4 +0.2毫克/毫升 Br^-	苯		555	7.8×10^4	〔68〕
若丹林偶氮氯磺酚	3M H_3PO_4 + 1～2 MHCl	水	0.2～1.2	540	4×10^4	〔65、69—71〕
	2～10M H_3PO_4 + 0.5～1.5MHCl	水		540	5.3×10^4	〔72〕
	1N酸	水		530	5.2×10^4	
碱性槐黄	pH4～1NH_2SO_4	氯苯、醋酸丁酯		460 435	4.85×10^4 4.49×10^4	〔17〕
硫代米蚩酮	pH3.0～4.5	水		550	1.6×10^5	〔30、32〕
	0.01～4M(HBr)；pH3.2	三正辛胺—甲苯	1～10	540	1.2×10^5	(1～4)
	pH3.0～2.0（磷酸二氢钾—磷酸缓冲液）	甲基异丁酮	>0.x克/吨	550 540	1.6×10^5 1.5×10^5	
	pH2.7～3.4	醋酸丁酯	1～10	545		
	pH3.2（盐酸—邻苯二甲酸氢钾）	水	0～30微克	545	5.76×10^5	
	40～60%醋酸	水	0～25微克	545	1.2×10^5	
α-糠偶酰二肟—吡啶	pH 1.8	氯仿	0.9～4.5		3.16×10^4	〔74〕
α 呋喃二肟	pH1.8(HCl—NaCl)	氯仿	>45微克	230	3.16×10^4	〔74〕
4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚	HNO_3（在柠檬酸存在下）	特丁醇	3.5～18	540	8.29×10^3	〔75〕
苯胺	碱性介质	苯甲醇	5.7～28.5		6.3×10^3	〔76〕
邻苯基烯二胺	pH1～2 (HCl)	水	0.4～10	490	2×10^4	〔77〕
N-甲基二苯基-4磺酸钠盐	7～18N(H_2SO_4)	水	0.2～10	500～510		〔78〕
4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚	pH1.5	二甲苯+丁醇	0.09～10.3	520	1.47×10^4	〔79〕
吡咯环二硫氨荒酸铵	2M HCl	水	0.5～5	272	3.83×10^4	〔80〕
乙荒酸铵	2～4N (HCl)	氯仿	2.8～16.7	460	1.01×10^4	〔81〕
双硫腙	1M HCl	四氯化碳	0～4	420	2.79×10^4	〔82〕

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 5-3

光度法试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	参考文献
	酸度介质或pH值	萃取溶剂（溶剂）	测定范围（微克/毫升）			
对一二甲基氨基苯亚苄若丹林	0.7M（HCl）	硝基苯	1.6～14	535	2.8×10^4	〔73〕
	2.9～3.1	20%吡啶	0.4～1.6	515		〔83〕
	0.9M（HCl）	20%乙醇	0.08～0.32	500		〔24〕

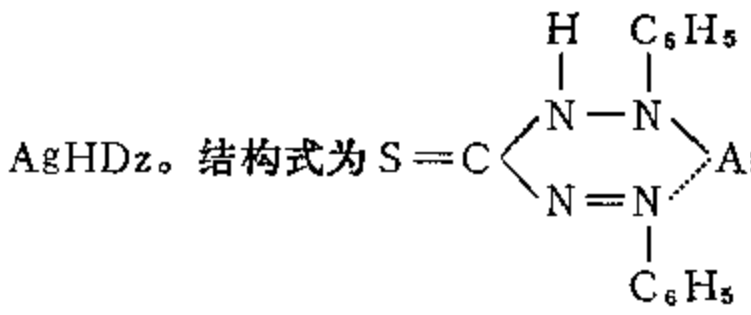
（1）刘万昌，西南冶金地质，1979，2，7。

（2）余宪恩、李素芬，甲基异丁酮萃取、硫代米蚩酮分光光度法测定矿石中的微量金，1979。

（3）肖志成、赵景英，河北地质实验，1977，3。

（4）盛绍基，硫代米蚩酮直接测定矿石中的微量金，1977。

剂溶于有机溶剂中为绿色。在pH为4～5的酸性介质中，银与双硫腙生成酮式络合物



AgHDz。结构式为 S=C(N—N)(N=N)Ag，，此络合物呈亮黄色，可被苯或四氯化碳萃取，于462纳米处有最大吸收。有色络合物在CCl_4萃取液中，克分子吸光系数为3.05×10^4〔85〕。

双硫腙并非是光度法测定银的专属性试剂，为数众多的有色金属离子均能与之生成有色络合物。但向被测溶液中加入络合剂可提高试剂的选择性〔86〕,(1～4)。采用EDTA二钠盐作为掩蔽剂时，可消除20毫克Cu（Ⅱ）；200毫克Pb（Ⅱ）、Zn（Ⅱ）；100毫克Bi（Ⅲ）；50毫克Tl（Ⅲ）的干扰。大于10微克的Au（Ⅲ）、Pt（Ⅳ）干扰测定。汞和大量铜亦有影响。文献〔86〕,(5),(7)报导了在硝酸—乙酸钠缓冲溶液中（pH4.7），用苯—双硫腙萃取，仅有银、汞、钯、铂和部分铜进入有机相中。用0.03N HCl的20%NaCl溶液萃取双硫腙同银的络合物时，可使银全部转入水相，而与汞等分离。水相中的银再用苯—双硫腙萃取比色测定。文献〔8〕报导，$AgCl_2^-$络阴离子在酸性较强的溶液中（0.3～0.5N）不被双硫腙四氯化碳萃取，而汞则可被萃取，因此可先用双硫腙——四氯化碳在强酸性介质溶液中将汞萃取分离，以达到不干扰银的测定的目的。对于汞的干扰，文献还介绍了用氯化铵〔86〕,(6)分解试样，汞在试样分解过程中挥发除去。

分析手续〔86,17〕简述：按常法分解样品后，制备得到的待测溶液移入分液漏斗中，加入双硫腙——苯溶液10毫升，萃取1分钟，放去水层。加入10毫升氯化钠——盐酸溶液，

（1）辽宁省地质局中心试验室，苯—双硫腙比色测定银，1976。

（2）云南有色局地质勘探公司化验室，测银问题探讨，1965。

（3）、（7）吴扬威，1964年全国测试基地年会报告集，下集，152。

（4）、（8）郭继荣，1964年全国测试基地年会报告集，下集，153。

（5）云南有色局地质勘探公司化验室，测银问题探讨，1965。

（6）冶金部地质化验进修班，贵金属分析，1975。

振荡一分钟，将水层定量放入100毫升烧杯中。有机相再用 3 毫升氯化钠——盐酸溶液洗一次，水层合并，弃去有机相。水相中，加入 0.5克 EDTA 和30 毫升硝酸—乙酸钠缓冲溶液，煮沸1～2分钟。冷却后，将溶液移入分液漏斗中，准确加入双硫腙—苯溶液10毫升，苯取 1 分钟，放去水层。有机相用 1 厘米比色杯，以水作参比，于570或620纳米处测量吸光度，并同时绘制标准曲线。

用双硫腙—苯萃取试液时，无论第一次或第二次萃取，苯层都应呈现剩余双硫腙的绿色，否则应补加苯—双硫腙溶液。第二次萃取时最好按苯—双硫腙10毫升的整倍数补加，并在计算结果时乘上相应的系数。

2．有色三元络合物光度法

对于测定银有发展前途和灵敏度较高的光度法是基于形成三元络合物的反应。

银与含氮的杂环化合物（如邻菲啰啉、吡啶、联吡啶等），形成络阳离子后，在中性或弱酸性介质中与有色的阴离子（如溴代连苯三酚红、曙红、伊红、溴酚蓝等）缔合形成颜色很深的三元络合物。

Ag^+—邻菲啰啉-溴连苯三酚红体系中[87,88]：溴连苯三酚红（BPR）与Ag^+可以形成黄色二元络合物，其最大吸收峰值$\lambda=350$ 纳米，摩尔吸光系数$\varepsilon=1\times10^4$左右。但当加入邻菲啰啉以后，溶液颜色由黄色转变为蓝色，形成了一种非常灵敏的化合物，其最大吸收峰（λ）在635纳米处，摩尔吸光系数$\varepsilon=5.1\times10^4$左右，络合物的组成比为Ag：Phen：BPR＝2：4：1。因此，络合物的结构可能是：$[Ag(Phen)_2]_2^+-[BPR]^{2-}$。

反应的pH范围为8～10，当$[Ag^+]=0.02\sim0.2$ppm时，溶液的吸光度遵守比尔定律。由于EDTA等强络合剂对反应没有干扰，因此使测定方法具有一定的选择性。在一般银的光度法具有严重干扰的汞（Ⅱ）、Cl^-离子，也不影响测定，是这一类型方法的重要特点。文献[88]报导，使用邻菲啰啉-溴连苯三酚红测定银，允许 100 倍银量（克分子比）的下列离子存在而不干扰银的测定：Al^{3+}、Ba^{2+}、Bi^{3+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Ce^{3+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}、La^{3+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Tl^+、Ti^{4+}、Zn^{2+}、F^-、Cl^-、Br^-、NO_3^-、CO_3^{2-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、$C_2O_4^{2-}$、醋酸根、柠檬酸根等。仅有U^{6+}、Th^{4+}、Nb^{5+}、Au^{3+}及CN^-、$S_2O_3^{2-}$等离子干扰。铀和钍可用氟化物掩蔽、而铌可用过氧化氢掩蔽。金的干扰，采用酸分解试样后蒸干用氨水分离办法，完全可以消除[86]。三元络合物可以在水相中用光度法测定，也可以用硝基苯萃取光度法测定，比色范围为0.02～1.6ppm。

分析手续(1)简述如下：吸取含银的待测试液10～50毫升于150 毫升烧杯中，加入硫酸钠0.5克，加硝酸5毫升，加热蒸干，取下，加入少量水溶解盐类。加入 0.1% 酚酞 1 滴，以10%氢氧化钠中和至溶液刚变红色，再加入1：2硫酸 1 滴至溶液恰好褪至无色。移入预先加有显色液（0.1MEDTA 1 毫升，20%醋酸铵 1 毫升，$10^{-3}M$邻菲啰啉 1 毫升，$10^{-4}M$溴连苯三酚红 2 毫升，0.5%动物胶0.5毫升）的50毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，十分钟后，于630毫微米波长处，用 3 厘米比色液槽比色。此分析手续适合1～10微克银的测定。

用硝基苯可以从中性介质中萃取银与邻菲啰啉、溴连苯三酚红络合物[89]。三元络合

(1) 华北冶金地质勘探公司中心实验室，溴连苯三酚红-邻菲啰啉分光光度法测定矿石中银的试验报告，1978。

物的最大吸收在波长为590纳米处，摩尔吸光系数等于3.2×10^4，向溶液中加入汞（Ⅱ）可络合CN^-，SCN^-，I^-，过剩的汞（Ⅱ）用EDTA掩蔽，只有硫代硫酸根和金干扰。

分析手续简述如下：将试样溶液（10～50微克银）移入100毫升分液漏斗中，加入20%醋酸铵溶液5毫升邻菲啰啉（45.56毫克溶于250毫升水中），1毫升0.1*M*EDTA1毫升硝酸钠，并且用水稀释至一定体积。然后加入20毫升硝基苯，振荡1分钟，10分钟后，萃取液分离于另一分液漏斗中。加入25毫升$10^{-4}M$溴连苯三酚红溶液（13.96毫克试剂和2.5克醋酸铵溶于250毫升水中），振荡1分钟，洗涤有机相，30分钟后，萃取液移入含5粒干燥的苛性钠的干燥烧杯中，摇荡1分钟，使液体清亮，在590纳米处，分光光度测定，用试剂空白作参比，同时绘制标准曲线。

有人[90]报导，邻菲啰啉和曙红在pH为3～10的溶液中与银可形成三元络合物，能被硝基苯萃取，在550纳米处有最大吸收，摩尔吸光系数等于5.5×10^4，而在水溶液中为3.5×10^4。萃取液中银浓度在0.1～ .0微克/毫升，水相中银的浓度为0.1～2.0ppm范围内服从比尔定律。加入EDTA可大大提高方法的选择性。如3000倍银量的Al^{3+}、As^{3+}、Au^{3+}、Ba^{2+}、Bi^{2+}、Ca^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Hg^{2+}、K^+、La^{3+}、Li^+、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Mo^{6+}、Na^+、Ni^{2+}、Os^{4+}、Pb^{2+}、Pt^{4+}、Rh^{3+}、Sr^{2+}、Th^{4+}、U^{6+}、W^{6+}、Zn^{2+}、Zr^{4+}和15种阴离子Br^-、Cl^-、$C_2H_3O_2^-$、CN^-、CO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、Fe^{-}、HPO_4^{2-}、I^-、NO_2^-、NO_3^-、S^{2-}、SCN^-、SO_3^{2-}和SO_4^{2-}均无干扰。发现只有Ir^{4+}和CN^-严重干扰，必须除去。这个方法的选择性高于溴连苯三酚红—邻菲啰啉，适合于Au^{3+}和其它铂族金属存在下测定Ag。

分析手续[90]简述如下：

1）水相比色。移取含银试液于预先盛有1毫升0.1*M*EDTA，1毫升0.001*M*邻菲啰啉的50毫升比色管中，加入1毫升醋酸盐缓冲液和15毫升$10^{-4}M$曙红（TBF）然后用水稀释至50毫升、混合后，在550纳米处测量吸光度（用1厘米比色杯，以试剂空白作参比）。

2）有机相萃取比色。在分液漏斗中如上手续，加入各种试剂溶液后，用水将体积稀释成25毫升，加入25毫升硝基苯，摇1分钟，15分钟后，两相分层，将一部分有机相放入干净的50毫升烧杯中，在550纳米处测量吸光度，以试剂空白作参比。

3．对二甲胺苄叉绕丹宁法

对二甲胺苄叉绕丹宁与银离子在酸性和中性介质中形成难溶于水的红紫色化合物，在碱性介质中为紫色化合物[91]。在酸性介质中可利用试剂直接测定银，银和试剂形成的络合物在450纳米处有一最大吸收峰，摩尔吸光系数为2.3×10^4[85]。

络合物胶体溶液的颜色强度与溶液的酸度、试剂的浓度和溶液的放置时间有关，溶液的酸度应为0.05*N*硝酸（pH1.8），试剂浓度为0.001～0.002%为适宜，发色后5分钟达到最大值，颜色可稳定30分钟。而后则减弱，如果加入稳定剂（动物胶、阿拉伯树胶、甘油、淀粉、蔗糖等）可增加络合物的稳定性。在酸性溶液中测定银时，则Au^{3+}、Hg^{2+}、Pt^{2+}、Pd^{2+}、Cu^+离子有干扰。Cu^{2+}不干扰。能与银形成难溶物的卤离子和硫氰酸根离子严重干扰测定。因此在使用该方法的时候，实验室应特别注意不能同时使用氢卤酸。

分析手续[92]简述如下：于含有2～10微克/25毫升的银溶液中，加入5毫升0.1m*M*的

试剂乙醇溶液，稀释到25毫升，在15～30分钟后于580毫微米处，以水作参比测量其吸光度。

4．铜一铜试剂法

铜一铜试剂比色测定银也是一种研究得比较多的方法[86](1~3)。在微氨性溶液中，铜与铜试剂生成棕色难溶沉淀，溶于四氯化碳和乙酸乙酯等有机溶剂中，络合物呈棕黄色，最大吸收峰位于458纳米处。利用银对铜一铜试剂的取代反应，而银一铜试剂在458纳米处没有吸收，测量铜一铜试剂颜色的减弱程度，可间接求出银的含量。

在pH为8.5～11情况下，金属离子与铜试剂络合物的置换能力难易次序大致如下：

$$Hg > \begin{matrix}Ag\\Pd\\Au\end{matrix} > Cu^{2+} > Tl^{3+} > Ni^{2+} > Bi^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Tl^{+} > Zn^{2+} >$$

$$In^{3+} > Sb^{3+} > Fe^{3+} > Te^{4+} > Mn^{2+}$$

由此可见，对测定银有影响的是Au^{3+}、Hg^{2+}、Pd^{2+}、Pt^{2+}。文献[86]报导，用硝酸铵、氢氧化铵使银形成银氨络离于后，再加入碳酸铵使银与众多的铁、钛、钙等元素分离，用EDTA络合镍、钴、锰和锌等离于可提高试剂对测定银的选择性。

分析手续简述如下：移取已制备好的试样溶液于100毫升烧杯中，加硝酸铵一氯化铵溶液（280克硝酸铵、20克氯化铵溶于1000毫升水中）约50毫升，用硝酸中和至$Cu(NH_3)_4^{2+}$络离子的天蓝色刚转变为绿色（此时pH约7～8），冷至室温，移入125毫升分液漏斗中，用10毫升10%EDTA溶液洗烧杯，再用少量水洗净。

加入5毫升pH为8.5的硝酸一三乙醇胺缓冲溶液，摇匀，准确加入15毫升铜一铜试剂—四氯化碳萃取液（其吸光度约为1.0左右），剧烈萃取1分钟（需剧烈振荡，否则取代不完全，若萃取后发现黄色褪尽，可补加萃取液）。分层后，将四氯化碳层放入15毫升带塞干燥比色管中，加入少许无水硫酸钠，摇动。于暗处避光放置，在2小时内用3或4厘米比色杯，以试剂空白溶液作参比，于458纳米处测量吸光度。同时绘制标准曲线。

有关银的光度法，文献[93,94]作了评论和专述，现仅将在为数众多的资料报导中选择有一定实际意义的方法提要列于表5-4中。

三、铂

四价铂较稳定，与试剂的反应能力很差，而二价铂与试剂的反应能力较强。通常铂是以四价状态存在，为了促使四价铂与试剂迅速反应，常采用三个途径。1）在溶液中加入还原剂，将铂还原成二价后，可以立即与试剂反应。常用的还原剂是二氯化锡，能迅速地将四价铂还原成二价铂，亚硫酸次之。在6N盐酸中碘离子也能定量地还原四价铂，生成稳定的PtI_4^{2-}。但应该注意，凡是使用二氯化锡或亚硫酸钠作为还原剂时，如试液中含有碲、硒，则严重干扰铂的测定。因为这些还原剂能将溶液中碲和硒的离子还原成元素状态，元素碲或硒是铂的共沉淀剂，把待测的铂离子捕集到元素碲或硒中。金也有干扰，但没有碲、硒那样严重。2）加热可加快反应速度并达到显色完全。3）近来发现铜（Ⅰ）

---

(1) 安徽地质局中心实验室，铜一铜试剂比色测定金银，1967。

(2) 李白帆，广东冶金地质，1975,2。

(3) 湖北省地质局，鄂西北地质实验站，矿石中微量银的比色法测定，1972。

表 5-4 银的光度法一览表

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（纳米）	ε或灵敏度	文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围（微克/毫升）			
1	2	3	4	5	6	7
硫代米蚩酮	pH 3	乙醇	5～30微克	520		[95]
溴连苯三酚红-邻啰菲啉	pH7 pH7	水 硝基苯	1～10微克 10～50微克	635 590～635	5.1×10^4	[87] [88]
对二甲胺苯叉绕丹宁	0.4 $NHNO_3$ pH9.3	水	1～20微克	460 400 495	2×10^4	[91、92] [96]
5-（2,6-二甲基-4吡啶哺叉）-绕丹宁	pH 1.73	水	50～400微克	300	0.09微克/毫升	[97]
1,5-双（β-萘酚）-硫卡巴腙	1NH_2SO_4—pH9～10	氯仿	0.5～2.5微克	505	5×10^4	[98]
2-2′联吡啶+过硫酸盐	pH 3～5	水	2～200微克	405		[99]
双硫腙	pH4.5～5	氯仿或四氯化碳	5～50微克 1～20微克	462 460	2.7×10^4 3.05×10^4	[85、86]
二乙氨基二硫代氨基甲酸铜	pH4～11	氯仿	10～100微克	458		[86]
1,5-双(2-甲氧基-4-硝基苯-5磺酸)-3-苯基氨基甲酰代甲腈的亚硝酸盐	pH 9.7～10.5	水	0～2.6	546	3.8×10^4	[100]
次甲基兰+银氰络离子[$Ag(CN)_2^-$]	pH 2.6～67	1,2—二氯乙烷	0.03～1.08	657	9.95×10^4	[101]
硫代氯基苯酚偶氮硫代丙绕丹宁	HAC-H_3PO_4	水	0.2～2.4	535	5.3×10^4	[102]
亮绿-碘-银	pH3-3NH_2SO_4	苯	0.3～2	640	4.8×10^4	[103]
1-（2-吡啶基偶氮）-2-萘酚	弱碱性介质	苯:异丁醇=7:3	0.1～1.8	540	2.16×10^4	[104]
间苯二胺和对苯二胺	pH6.5～7	水	1～10	600		[105]
邻菲啰啉 曙红	pH7 pH7 pH6	水 硝基苯 氯仿+丙酮	5.0～100微克 2.7～54微克 0.5～10	500 500 580		[91] [106]
硫代二苯酰甲烷	pH12	苯	0.5～10	420	1.069×10^5	[107]
喹哪啶红	氨性溶液	甲基异丁酮+醋酸异戊酯	0～0.5	525	3.78×10^4	[108]
连苯三酚红	pH7～7.5	水	10～85微克	350	1.0×10^4	[87、109]

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

离子具有催化铂（Ⅳ）与吩噻嗪类试剂反应的能力，在常温下放置片刻，即可显色完全。在这类分析方法中，可允许较大量的Fe^{4+}，Se^{4+}存在，但是Au^{3+}、Ag^{+}、Pd^{2+}、Ru^{3+}有严重干扰。

1．亚锡法

在铂的比色方法中，亚锡法曾占很重要的地位。方法的灵敏度不高，但是操作简便，颜色稳定，准确度较高，重现性良好，至今尚有实用价值。

在盐酸介质中，过量的氯化亚锡与铂离子反应，生成稳定的黄色络合物，铂含量高时为橙红色。文献[159]证实，黄色产物是$[PtSn_4Cl_4]^{4+}$，最大吸收在403纳米处，摩尔吸光系数为8800。盐酸浓度在1.5～2.5N范围内，对吸光度没有影响，在有过量的氯化亚锡存在时，显色很快达到完全，水溶液中的黄色产物非常稳定，发色后可立即测量，在五天内吸光度没有变化。碲、硒有严重干扰，金次之。其它铂族金属有程度不同的干扰，Cr^{3+}、Ni^{2+}等有色离子也影响测定。水相中的黄色产物容易被乙酸乙酯、乙酸戊酯、异戊醇、正丁醇等有机溶剂萃取，黄色产物在有机溶剂中不如在水溶液中稳定，系被空气氧化所致。当有机相仍与水相接触时，颜色尚为稳定，一旦将水相分离后，颜色迅速减褪，在乙酸乙酯中要比在乙酸戊酯中略为稳定些，但是乙酸乙酯在水相中的溶解度较大，萃取过程中溶剂体积有很大的改变。在乙酸戊酯中含有1%间苯二酚可使黄色产物稳定1小时。但如果用正丁醇萃取时，黄色络合物在有机溶剂中可稳定50小时(1)。还发现Pd^{2+}与$SnCl_2$的反应产物不易被正丁醇萃取，且进入有机相中的钯络合物的颜色逐渐褪去，温度高时褪得较快，在20°C时放置45分钟，颜色可褪尽，因此，在测定5.0微克铂时，可允许2倍量的钯存在。用有机溶剂萃取比色，除了可以提高目视测定的灵敏度外，在重现性和稳定性方面不如在水溶液中测定有利、而且测定误差也要大些。

在水相中和在乙酸戊酯萃取液中测定10ppm铂时，分别允许下列金属离子存在(ppm)[159]：Os^{6+} 1.5和>50●；Ir^{4+} 4.8和11；Ru^{3+} 1.4和40；Rh^{3+} 0.8和0.1；Pd^{2+} 0.4和2.3；Au^{3+} 0.5和0.7；Te^{4+} 0.3和0.1；Cr^{3+} 10和90；Ni^{2+} 40和>200；Fe^{3+} 2×10^3和2×10^3；Co^{2+} 2×10^3和2×10^3；Cu^{2+} 2×10^3和2×10^3；NO_3^- >6×10^4和>2×10^4。

铂的氯络合物经硫酸和高氯酸冒烟处理后，在高氯酸介质中用氯化亚锡显色，在310纳米处测定，灵敏度可以提高五倍[160]。但是试剂空白在此波长处吸收很大，对铂的测定不利。

分析手续[159]简述如下：取含有0～1000微克铂的标准溶液于50毫升容量瓶中，加入8毫升浓盐酸，10毫升20%的氯化铵水溶液及5毫升20%氯化亚锡的盐酸（1：1）溶液。混匀后用水稀释到刻度，摇匀。在分光光度计上用403纳米波长，1厘米比色皿测量溶液的吸光度。

在氢溴酸介质中，溴化亚锡与铂生成橙红色络合物[161]，最大吸收在462纳米。该法与氯化亚锡法相比较，除灵敏度略有增加外（摩尔吸光系数约为1×10^4），并无显著的优点，而且引起了铑的严重干扰。碲、硒、金、钯的干扰同氯化亚锡法。

分析手续(2)简述如下：取含有5～150微克铂的试液于10毫升比色管中，加1.5毫升氢

---

(1) 徐纪宏、蔡树型、王宏泰、岑作祯，矿石中微克量铂的化学法测定，1961。

(2) 林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

● 1.5为在水相中测定时允许Os^{6+}存在的ppm数，>50是用乙酸戊酯萃取比色时锇的允许量。以下相同。

溴酸（8.6*M*），用水稀释到8毫升，加入0.5毫升2*M*的溴化亚锡的氢溴酸（4*M*）溶液，用水稀释到刻度，摇匀。在462纳米处，用1厘米或4厘米比色皿测量吸光度。

2．双十二烷基二硫代乙二酰胺法(1)

双十二烷基二硫代乙二酰胺（简称DDO）与Pt^{4+}并不发生反应。在6～8*M*盐酸介质中，有氯化亚锡存在时，将铂还原成二价后，立刻与试剂反应，生成红色不溶性络合物，络合物的组成为铂：DDO＝1：2，可被氯仿、四氯化碳、苯、甲苯、磷酸三丁酯等有机溶剂萃取，其中氯仿的萃取性能最好，萃取能力强，色深、清亮。采用比重小于1.0的氯仿和石油醚（1：3）的混合溶剂萃取，也能收到同样的效果。铂络合物的最大吸收在515纳米处，试剂溶液在此波长不吸收。摩尔吸光系数为2.79×10^4，灵敏度比氯化亚锡法高3倍左右。铂的浓度在0～3.0ppm范围内符合比耳定律，测定范围是0.75～2.5ppm。在有机溶剂中络合物很稳定，48小时内颜色不变。

其它铂族金属中仅钯、铑能与DDO反应生成黄色络合物，这两种络合物在515纳米处吸收很小。铑与试剂的反应很慢，在含量低时不影响铂的测定。当测定20微克铂时，允许下列离子存在（微克）：Pd^{2+}8；Rh^{3+}80；Ru^{3+}100；Ir^{3+}100；Os^{6+}100；Au^{3+}20；Ag^{+}200000；Cu^{2+}1000；Zn^{2+}1000；Fe^{3+}1000；Co^{2+}1000；Ni^{2+}1000；Mn^{2+}1000；As^{3+}1000；Bi^{3+}1000。硒和碲严重干扰测定，10微克Se^{4+}或20微克Te^{4+}已使铂的测定结果明显地偏低。

在地质样品中，一般铂、钯是共生的。在加入氯化亚锡之前先使钯与DDO反应，生成的黄色钯络合物萃取入有机溶剂中，取出有机溶剂，用萃取光度法测定钯。留下的水相，加入氯化亚锡和DDO溶液，使铂显色。这样既可以消除了钯对铂的影响，又可以在同一个样品中同时测定钯和铂，这个方法在国内广为应用。

铅试金富集——DDO法测定矿石中的铂和钯所用试剂有四种：

1）氯化亚锡溶液。45克氯化亚锡（$SnCl_2\cdot2H_2O$）溶解于100毫升浓盐酸中。

2）铂的标准溶液。准确称取金属铂0.1000克，置于100毫升烧杯中，溶于王水后加入0.2克氯化钠，在水浴上蒸干。用8*N*盐酸赶硝酸三次。加入10毫升盐酸和20毫升水溶解盐类，然后移入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1毫升含1毫克铂。

3）钯的标准溶液。配法与铂同，1毫升含1毫克钯。

4）钯、铂混合标准溶液。每毫升含钯、铂各5微克，盐类浓度为8*N*。

标准曲线的绘制：吸取含钯与铂各0、2.5、5.0……25微克的钯、铂混合标准溶液，分别置于25毫升比色管中，用8*N*盐酸稀释到15毫升，沿管壁加入0.2%DDO丙酮溶液1毫升，迅速摇匀。浸入30～40°C水中保温1.5小时，冷后加5毫升三氯甲烷—石油醚（1：3）混合溶剂，萃取1分钟，静置分层。吸出有机相，用1厘米比色皿于445纳米处测量吸光度，绘制钯的标准曲线。

在分离钯后的水相中，加入1～2毫升三氯甲烷—石油醚混合溶剂，略加振荡，将有机相全部吸出弃去。水相中准确加入5毫升三氯甲烷—石油醚溶剂，1毫升0.2%DDO丙酮溶液和0.5毫升45%氯化亚锡溶液。萃取1分钟，静置分层。吸出有机相，用1厘米比色皿

（1）龚心若，双十二烷基二硫代乙二酰胺分光光度法测定铂的研究，1964。

于510纳米处测量吸光度，绘制铂的标准曲线。

分析手续简述：铅试金时加入3毫克银，灰吹后所得的银合粒置于50毫升烧杯中。加入3毫升1：1硝酸，加热至合粒溶解。蒸发至0.5～1毫升。加入8*N*盐酸5毫升，5%氯化钠溶液3滴，蒸发至小体积，再移到水浴上蒸干。滴加5～6滴8*N*盐酸蒸干3次以驱除硝酸。加入8*N*盐酸10毫升，加热使氯化银溶解，冷却后用8*N*盐酸移入25毫升比色管中并稀释到15毫升，按绘制的标准曲线，加入各种试剂，进行钯和铂的测定。如钯和铂的含量低于5微克，最好用目视比色法，手续相同，仅改用2毫升溶液萃取即可。

3．吩噻嗪类法

吩噻嗪类试剂（如2-氯〔10-(3-二甲胺)-丙基〕吩噻嗪·盐酸盐[179]、10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐[178]、10〔2-(二乙基胺）乙基〕吩噻嗪·盐酸盐[176]和10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基-2-三氟代甲烷吩噻嗪·盐酸盐[175]等）与Pt^{4+}在室温时不反应，有催化剂Cu^{2+}存在时，在几分钟内可以显色完全。免除了加热和放置，节省了操作时间，又因没有加入还原剂，碲、硒在较大浓度范围内不干扰铂的测定。在这类显色反应中，铂是以四价形态与试剂组成1：1的络合物，络合物具有阳离子的性质。方法灵敏度不高，摩尔吸光系数在（1.0～2.0）×10^4范围内，有的更低，只有6.5×10^3（见表5-5）。在磷酸介质中进行反应的试剂（如10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐），能允许较大量的Fe^{3+}存在；在醋酸盐缓冲溶液中显色的试剂（如10-〔2-(二乙基胺）乙基〕吩噻嗪·盐酸盐），Fe^{3+}有严重的干扰，在测定5ppm铂时，大于1ppm的Fe^{3+}已引起干扰。Au^{3+}，Pd^{2+}和Ru^{3+}严重干扰这类方法的测定，在大于1ppm时已有明显的干扰，虽然可以应用丁二酮肟和EDTA作为Pd^{2+}和Ru^{3+}的掩蔽剂，但收效不大。在这类试剂中，10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐的性能较好[178]。Cu^{2+}作催化剂时10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐与Pt^{4+}在1～4*M*磷酸溶液中形成黄棕色的络合物，在27°C的室温中1分钟内可显色完全。络合物的最大吸收在510～514毫微米处，试剂空白在此波长不吸收。摩尔吸光系数是1.6×10^4；铜离子的浓度在500～2000ppm范围内，对吸光度没有影响，<500ppm时，显色时间要增长，超过2000ppm，对络合物的吸光度略有影响。当测定40ppm铂时，允许下列离子(ppm)存在：Zn^{2+}6000、Cd^{2+}6000、Se^{4+}1800、Te^{4+}100、Al^{3+}1400、Co^{2+}400、Ni^{2+}400、Fe^{3+}400、Ti^{4+}200、Cr^{3+}100、Pb^{2+}80、W^{6+}80、Ag^{+}2、Rh^{3+}210、Ir^{3+}210、Os^{3+}40、Ru^{3+}1、Ru^{3+}3（EDTA掩蔽）、Pd^{2+}1、Pd^{2+}4（丁二酮肟掩蔽）、Au^{3+}1、SO_4^{2-}15000、Cl^-8000、NO_3^-5000、醋酸盐3000、柠檬酸盐3000、酒石酸盐3000、Br^-2000、EDTA400、I^-40。

分析手续简述如下：吸取含有10～170微克Pt^{4+}的溶液置于25毫升容量瓶中，加入5毫升磷酸，1毫升0.1*M*硫酸铜溶液和4毫升0.5%的10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基）丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐溶液，用两次蒸馏水稀释到刻度，混匀，1分钟后在512纳米处测量吸光度。

4．其它方法

若丹林偶氮氯磺酚[163]、3,4-二氨基苯甲酸[164]和Pt^{4+}—Sn^{2+}—Cl^-与结晶紫的离子缔合物法[167]是测定铂的高灵敏度方法。

在盐酸和磷酸混合酸介质中，有抗坏血酸（铂（Ⅳ）的还原剂）存在时，若丹林偶氮氯磺酚（Родазол-XC）[168]与铂（Ⅳ）反应生成红色络合物，最大吸收在520纳米处，

试剂空白溶液在此波长吸收很弱，其最大吸收在420纳米。铂络合物的摩尔吸光系数

表 5-5 铂的光度法一览表

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长(毫微米)	ε或灵敏度	文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围(微克/毫升)			
1	2	3	4	5	6	7
氯化亚锡	2*M*HCl，1*M*NH_4Cl及0.2*M*$SnCl_2$	水	1～100	403	8.8×10^3	〔159〕
氯化亚锡	H_2SO_4和$HClO_4$	水	0.4～6	310	3.65×10^4	〔160〕
氯化亚锡	2 *N*HCl	正丁醇	0.03～6.0(目视测定)	386	9.16×10^3	(1)
溴化亚锡	1.6*M*HBr	水	0.5～15.0	462	1.0×10^4	〔161〕(3)
双十二烷基二硫代乙二酰胺	6～8 *M*HCl	氯仿＋石油醚	0.75～2.5	515	2.79×10^4	(2)
双环己烷基二硫代乙二酰胺	5～7*M*HCl	氯仿＋石油醚	1.2～3.2	519	2.81×10^4	(4)
四甲基秋兰姆化二硫(tetramethyl thiuram disulphide)	2～6*M*HCl＋$SnCl_2$	甲苯	1.90～7.24	348	1.89×10^4	〔162〕
若丹林偶氮氯磺酚(Родазол-XC)	2*M*H_3PO_4，1*M*HCl抗坏血酸	水	0.1～1.6	520	1×10^5	〔163〕
3,4-二氨基苯甲酸	pH9.8～12.2沸水浴上加热15分钟	水	0.35～1.2	715	1.14×10^5	〔164、165〕
结晶紫和SCN⁻	pH0.9～1.3	水	1.2～2.0	540	7.2×10^4	〔166〕
结晶紫和Pt^{4+}—Sn^{2+}—Cl⁻	0.5*M*HCl，0.02*M*$SnCl_2$	乙醇	1～10	585	2.1×10^5	〔167〕
对亚硝基二甲基苯胺	pH2.2±0.2 85℃加热	水	0.7～2.4	525	6.7×10^4	〔168〕
邻-羟基硫代苯酰肼	pH5.5～6.5水浴上加热15分钟并有吡啶存在	甲基异丁基甲酮	1.44～5.04	690	2.78×10^4	〔169〕
2,2′-二氨基二苯硫	pH5～6沸水浴上加热分陷15分钟	50%乙醇溶液	0.75～4.0	725	5.48×10^4	〔170〕
1-苯基-3-硫代苯酰-硫脲	～0.4*M*HCl 80～90℃加热10分钟	氯仿	0.2～7.0	430	1.75×10^4	〔171〕
N-(2′-巯基苯基)水杨醛亚胺	pH10.5～12.0加热	60%乙醇溶液	0.1～3.0	725	5.27×10^4	〔172〕
1-苯基-2,3-二甲基硫代吡唑酮	0.3～1.0*M*HCl煮沸1分钟	水	0.8～140	335	1.35×10^4	〔173〕
硫代苯酰替肼	pH4.0～6.2沸水浴上加热15分钟	甲基异丁基甲酮	0.49～4.92	670	3.29×10^4	〔174〕
10-〔3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基〕-2-三氟代甲烷吩噻嗪、盐酸盐	pH1.85～3.4铜盐催化	水	1.0～7.0	504	6.5×10^3	〔175〕
10-〔2-(二乙基胺)乙基〕吩噻嗪·盐酸盐	pH1.65～3.4铜盐催化	水	1.0～10.0	404	1.08×10^4	〔176〕
10-〔1-(甲基-3-哌嗪基)甲基〕吩噻嗪·盐酸盐	pH2～4	水	0.5～5.8	514	1.44×10^4	〔177〕
2-氯-10〔-(3-二甲胺)丙基〕吩噻嗪·盐酸盐	1*M*H_3PO_4铜盐催化	水	0.4～4.8	400	1.88×10^4	〔179〕
10〔3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基〕吩噻嗪·苹果酸盐	1～4*M*H_3PO_4铜盐催化	水	0.8～6.0	512	1.6×10^4	〔178〕
2-氯-10{3-〔1-(羟乙基)-4-丙基〕-哌嗪基}吩噻嗪	pH1.4～3.0铜盐催化	水	0.9～8.5	528	1.29×10^4	〔180〕

(1) 徐纪宏、蔡树型、王宏泰、岭作祯，矿石中微克量铂的化学法测定，1961。

(2) 龚心若，双十二烷基二硫代乙二酰胺分光光度法测定铂的研究，1964。

(3) 林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

(4) 龚心若，双环己烷基二硫代乙二酰胺萃取光度法测定钯和铂，1965。

质地地质论坛：http://bbs.3s001.com/

是1×10^5。铂的浓度在0.1～1.6ppm范围内符合比尔定律。金和钯严重干扰铂的测定，允许一定量的其它铂族金属和一般金属离子存在。

3，4-二氨基苯甲酸与铂在加热时反应，生成的络合物，最大吸收在715纳米处，摩尔吸光系数达1.14×10^5[164]，重显性也较好，含0.80ppm铂的溶液，测量23次，平均吸光度是0.468，标准偏差是0.002吸光单位。铂与3，4′-二氨基苯甲酸溶液混合后，先调溶液的酸度pH为2～3。在沸水浴中加热15分钟，溶液呈琥珀色，然后用氢氧化钠溶液调节pH到10～12.2。溶液转变为蓝—绿色。在715纳米处测量络合物的吸光度。试剂空白溶液在此波长吸收很弱，可忽略不计。0.35～1.2ppm的铂符合比耳定律。Fe^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}等在碱性溶液中产生沉淀，可用EDTA和酒石酸掩蔽之。

后来，文献[165]对此方法作了改进，提高了方法的选择性。在待测的溶液中加入了镍盐和酒石酸，EDTA、硫脲、碘化钾、三乙醇胺多种掩蔽剂，提高了方法的选择性。下列阴阳离子不干扰100微克铂的测定：盐酸1毫升，浓硫酸1毫升、浓磷酸1毫升，浓高氯酸1毫升，醋酸1毫升、硼酸0.5克；＜5毫克的SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、BrO_3^-、CO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$及＜25毫克F^-，＜30毫克I^-不干扰铂的测定。在阳离子中，＜100毫克的Li^+、Na^+、K^+、Cs^+、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Al^{3+}、Ga^{3+}、Ge^{4+}、Pb^{2+}、Te^{6+}、Y^{3+}、Sc^{3+}、稀土、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Th^{4+}、Mo^{6+}、W^{6+}、Re^{4+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、NH_4^+、＜50毫克的Ca^{2+}、In^{3+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、UO_2^{2+}、＜25毫克的Sb^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、＜10毫克的Be^{2+}、＜5毫克的Mg^{2+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ir^{4+}、＜3毫克的Tl^{3+}、＜1毫克的Sn^{2+}、Ti^{3+}、Ru^{3+}、Rh^{3+}、Au^{3+}不干扰测定。还允许0.1毫克Cr^{6+}、0.2毫克Fe^{2+}、0.05毫克Os^{4+}及0.02毫克Pd^{2+}存在。

据文献[167]报导，有二氯化锡存在时，微克量的铂形成Pt^{4+}—Sn^{2+}—Cl^-的络阴离子，与结晶紫形成电中性的离子缔合物。溶液与苯振荡，由于浮选作用，离子缔合物在水相与有机相介面之间形成沉淀。通过过滤，滤出的沉淀溶解在乙醇中，在585纳米处测量吸光度。该方法的摩尔吸光系数高达2.1×10^5。Rh、Pd和In干扰测定。

四、钯

能用于光度法测定钯的试剂繁多，大部分是有机试剂。钯形成硫化物的能力比羟基化的能力强，因此钯与硫的键合能力大于钯与氧的键合能力。氧的负电性（3.5)比氮的负电性（3.0)大，因此钯与氮的键合能力也稍大于钯与氧的键合能力。含硫、含氮或含硫兼含氮的有机试剂具有与钯形成稳定螯合物的可能，这类试剂在钯的光度法中占重要地位。

1．二硫代乙二酰胺衍生物法

二硫代乙二酰胺属于含“S、N”螯合团的试剂。二硫代乙二酰胺上的氢原子被烷基或芳基取代后，可以生成一系列的衍生物，已知有N，N′-二甲基丙胺二硫代乙酰胺[110]、N，N′-双一磺乙基二硫代乙二酰胺[111]、N，N′-双（环已烷基）二硫代乙二酰胺(1)、N，N′-二苄基二硫代乙二酰胺[112]和双十二烷基二硫代乙二酰胺[113],(2)。这类试剂与钯在强酸性介质中（5～8*N*盐酸）进行反应，选择性好，在没有还原剂存在时，其它铂族金

（1）龚心若，双环已烷基二硫代乙二酰胺萃取光度法测定钯和铂，1965。

（2）林玉南等，1964年全国测试基地年会报告集上集，1964，125。

属和少量金不干扰钯的测定，一般的阳离子和阴离子对测定的影响不大。钯络合物的最大吸收在427～450纳米范围内。水溶性的络合物灵敏度稍低（摩尔吸光系数在13000左右）。不溶于水易溶于有机溶剂的络合物较灵敏（克分子吸光系数在20000左右）。其中研究得最多，应用得最广的试剂是双十二烷基二硫代乙二酰胺（简称DDO），几乎国内所有的实验室都作为例行分析方法。

文献[114]指出在6～10*N*盐酸中，DDO与钯生成黄色络合物，不溶于水、能被氯仿或比重小于1的氯仿的混合溶剂（如正辛烷与氯仿、石油醚与氯仿）萃取，络合物的最大吸收波长为450纳米，试剂本身呈很淡的黄色，在此波长吸收很小。DDO的用量不能小于1.5毫克。试剂与钯的反应较慢，通常需要20分钟以上，在30～40°C放置1.5小时，测定结果的重现性更好。DDO与钯的络合物在有机溶剂中可稳定8小时以上。方法的灵敏度较好，摩尔吸光系数等于1.9×10^4，目视比色也很灵敏，用3.0毫升溶剂萃取，0.5微克钯可以给出明显的黄色[103]。钯在0.46～4.6ppm的范围内符合比耳定律，最准确的测定范围是1.2～3.9ppm。方法选择性好，仅金有干扰，它与DDO产生很淡的黄色络合物，量多时会产生浑浊，100微克以内的影响可忽略。当测定120微克钯时，允许存在下列数量的离子[113]：Pt^{4+}18.6、Ir^{4+}1.3、Rh^{3+}14.3、Ru^{3+}14.7、Os^{6+}0.2、Co^{2+}10.0、Ni^{2+}1.0、Cr^{3+}6.0、Fe^{3+}1.1、Au^{3+}0.6、NO_3^-5.0、SO_4^{2-}5.0（毫克）。方法的重现性较好，在测定2.0ppm钯时，相对标准偏差为1.27%。

分析手续[114]简述如下：含小于25微克钯（氯络合物）的溶液置于25毫升比色管中，用8*N*盐酸稀释到15毫升，沿管壁加入0.2%DDO的丙酮溶液1毫升，迅速摇匀，浸入30～40°C水中保温1.5小时。冷却后加入5毫升氯仿—石油醚混合溶剂（1：3），萃取1分钟，用1厘米比色皿于445纳米处测量吸光度。

2．硫代米蚩酮（简称TMK法）法

硫代米蚩酮是测定钯最灵敏的试剂之一，钯络合物的摩尔吸光系数高达1.35×10^5(1)。TMK与钯的氯络合物在pH3～5的醋酸钠—醋酸缓冲液中进行反应，生成红色络合物，该络合物在水中的溶解度小，加入保护胶后可在水相中比色。钯的络合物易被酮、酯、醇类萃取，其中以甲基异丁基甲酮萃取较好。钯络合物在该溶剂中呈红色，最大吸收在510纳米处，试剂在甲基异丁基甲酮中为黄绿色，在510纳米处试剂的吸收最小，这对提高测定的灵敏度是有利的。当用5毫升甲基异丁基甲酮萃取时，钯合适的测定范围是0.05～0.8ppm，如用2毫升溶剂萃取，在微量比色杯中测量，可测定低至0.1微克的钯，颜色可稳定2小时，以后慢慢减褪。试剂量必须大于钯量的20倍，当试剂不足时，产生另一种红色络合物，它不被萃取。金、铂、银干扰钯的测定，铜也有干扰，但没有前三个元素严重。铁产生氢氧化物沉淀，可被EDTA消除，钴、镍、铅不与试剂反应。

先用有机溶剂将钯的卤络合物萃取、分离了一部分金属离子后，在有机溶剂中与硫代米蚩酮显色，可以提高测定中金属离子的允许量。文献[115]介绍在0.5*N*氢溴酸和1*N*硫酸中，含有小于3.0微克的钯，用5毫升15%三辛胺的甲苯溶液萃取，弃去水相，有机相中加入3毫升0.01%的硫代米蚩酮溶液和50毫升pH为2.8的醋酸盐缓冲溶液，萃取2分钟，在520纳米处测量有机相中络合物的吸光度，摩尔吸光系数为1.3×10^5。钯量在0～3.0微克

（1）林玉南，岩石中微量铂，钯，铑，铱的化学分析，1963。

范围内服从比耳定律。经过三辛胺萃取后，提高了金属离子的允许量。0.1毫克以下的Cu^{2+}、Ag^{+}、1毫克以下的Bi^{3+}和10毫克的Al^{3+}、As^{3+}、Cd^{2+}、Ca^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Mo^{6+}、Ni^{2+}、Sb^{3+}、Se^{4+}、Te^{4+}、V^{5+}、Rh^{3+}、Ru^{3+}等28种金属离子不干扰钯的测定，10微克的Au^{3+}、50微克的Pt^{4+}和1毫克的Hg^{2+}有干扰，它们的吸光度相当于3.6、2.2和0.9微克的钯。

3．吡啶环偶氮染料法

早期用于测定钯的吡啶环偶氮化合物有1-(2-偶氮吡啶)-2-萘酚(PAN)[116]和1-(2-偶氮吡啶)-2-间苯二酚(PAR)[117]。PAN与钯形成绿色螯合物，可被氯仿萃取，铂族金属、金、银和汞不影响钯的测定。PAR与钯反应可以在强酸性溶液（$0.7\sim10N H_2SO_4$）中进行，能被有机溶剂萃取。上述试剂中都有邻羟基偶氮基，属“NO”型螯合基团试剂。灵敏度不算很高，克分子吸光系数分别为：1.6×10^4和1.8×10^4。近年来发现4〔(5-氯-2-吡啶)-偶氮〕-1,3-二氨基苯（简称5-Cl-PADAB）[1][118]和5〔(3,5-二氯-2-吡啶)-偶氮〕-2，4-二氨基甲苯[119,120]（简称5-Cl_2-PADAT）能测定钯。这类试剂的苯环中引入氨基后，是属于具有“NN”螯合基团的试剂，灵敏度大大提高，选择性也好，是很有前途的发色试剂。

4〔(5-氯-2-吡啶)-偶氮〕-1，3-二氨基苯，简称5-Cl-PADAB又名新钴试剂，最初用于测定钴，资料(1)介绍应用5-Cl-PADAB测定钯。钯与试剂在pH1～6范围内进行反应，形成稳定的紫红色络合物，此络合物在强酸溶液中也非常稳定，在10%硫酸溶液中放置24小时，络合物的吸光度不变。络合物的最大吸收峰在570纳米处，摩尔吸光系数为5.3×10^4，在530纳米处另有一个吸收峰，其吸收低于前一个峰。试剂本身在570纳米处吸收很小。在25毫升溶液中2～10微克的钯符合比耳定律。试剂的选择性较好，在pH1～3的溶液中试剂与钯反应时，只有Co^{2+}、Cr^{6+}、Fe^{2+}、NO_2^-、$S_2O_8^{2-}$和大量Ag^{+}有干扰，这些离子不难消除。可用EDTA掩蔽Co^{2+}、钴与试剂形成的络合物很稳定，络合物一旦形成后，就很难破坏，只能在络合物形成之前加入EDTA，才能阻止钴络合物的形成。加入1毫升5%EDTA溶液可掩蔽1毫克钴。Cr^{6+}引起负误差，50微克已有明显的干扰，在酸性溶液中加入2～3毫升乙醇，使Cr^{6+}还原成Cr^{3+}消除它的干扰，这样0.4毫克铬也不影响钯的测定；0.1毫克以上的银产生白色沉淀，严重妨碍比色的进行，必须分离之。

分析手续简述如下：取小于10微克钯的溶液于25毫升容量瓶中，以酚酞为指示剂，用氨水和硫酸调整溶液的酸度，酚酞的红色消失以后再过量4滴硫酸(1：1)，加入5%EDTA溶液2毫升，0.04%5-Cl-PADAB乙醇溶液0.25毫升，摇匀，在沸水浴上加热5分钟，取下冷却。加入5毫升的硫酸（1：1），冷至室温。用水稀释到刻度，摇匀。在570纳米处，用2厘米比色皿测定吸光度，试剂空白作参比。

文献[118]报导，钯与5-Cl-PADAB的络合物能被正戊醇萃取，作为萃取光度法测定钯的方法。

分析手续[118]简述如下：取含有小于13微克钯的溶液，在有氯化钠存在下，低温蒸

（1）杨滨湖、栗秀荣、吴顺来、钟荫庭，用4〔(5-氯-2-吡啶)-偶氮〕-1,3-二氨基苯分光光度测定矿石中微量钯，1974。

干，用水转入25毫升分液漏斗中，加入0.3毫升0.04%5-Cl-PADAB的乙醇溶液，放置5～8分钟，加1：1盐酸3.0毫升，加水至体积为20毫升，加5毫升正戊醇，摇1分钟，弃去水相，用萃取光度法测定有机相中络合物的吸光度。

在正戊醇中钯络合物的最大吸收在594纳米处，摩尔吸光系数为5.5×10^4，试剂本身在此波长吸收很弱，钯在13微克内符合比耳定律。钯络合物在正戊醇中十分稳定，放置24小时，吸光度基本不变。钯与试剂组成的络合物的比例，在正戊醇里是1：1。萃取化合物的组成为（Pd·5—Cl—PADAB·3n—AmOH）$^{2+}\cdot2Cl^-$；不稳定常数是2×10^{-7}。由于EDTA的加入以及用正戊醇萃取，方法的选择性优于水相中测定。加入2毫升8%EDTA溶液后，使Cu^{2+}、Fe^{3+}等离子的干扰限量大为提高，可允许3000倍钯量的Cu^{2+}、7500倍的Fe^{3+}存在，并掩蔽了钴，允许1500倍的Co^{2+}存在。100倍的Ag^+、529倍的Au^{3+}、13倍的Os^{8+}、150倍的Rh^{3+}、140倍的Pt^{4+}、300倍的Ir^{4+}不干扰钯的测定。还允许大量的Pb^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}存在。

5-〔(3,5-二氯-2-吡啶)-偶氮〕2，4-二氨基甲苯法。3,5-Cl_2-PADAT原是测定微量钴的灵敏试剂，后来发展成为测定微量钯的灵敏特效试剂[110]。3,5-Cl_2-PADAT仅在pH1～11的范围内与钴形成稳定的络合物，而钯则在更大的范围内（3.0N～pH13）与试剂形成稳定的络合物，如果在大于0.1N的强酸性溶液中与试剂显色，可以使钴不与试剂显色，消除了钴对钯测定的干扰。在pH≥2时钯络合物形成较快，酸度大于0.1N时，必须加热，络合物才能较快的形成。显色酸度在0.5～1.2N的范围内，溶液的吸光度最大，且保持恒定。钯络合物的吸收峰有两个，在560纳米和590纳米处，后者是最大吸收峰。试剂溶液的吸收峰在420纳米处，在590纳米处吸收很弱。钯含量在1～20微克/25毫升范围内符合比耳定律。在590纳米处的摩尔吸光系数是8.3×10^4。下列离子（毫克）不干扰钯的测定：Pt^{4+}(2.0)、Pt^{2+}(1.0)、Ir^{3+} (7.0)、Ir^{4+}(0.1)、Os^{8+}(3.0)、Rh^{3+}(1.0)、Ru^{3+}(5.0)、Ag^+(0.25)、Au^{3+}(0.3)和1～50毫克的Ni^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Co^{2+}、Fe^{3+}等20多种金属离子。氧化性强的离子（大于0.01毫克Mn^{7+}、0.03毫克Cr^{6+}、0.2毫克Mo^{6+}，0.1毫克Ir^{4+}）及氧化剂干扰测定。生成难溶性氯化物的金属离子（大于0.02毫克Hg^+，0.25毫克Ag^+）也干扰测定。这些对测定有干扰的离子在分析过程中是容易消除的。

分析手续[119]简述如下：取小于20微克钯的溶液于25毫升比色管中，加盐酸（1：1）0.8毫升，加水至溶液总体积约为5毫升，然后加0.03%3,5-Cl_2-PADAT溶液0.5毫升，摇匀，放在70～80°C的水浴中加热10分钟，冷却后用1.0N盐酸稀释到25毫升。以蒸馏水作参比，在590纳米处测量紫色溶液的吸光度。

3，5-Cl_2-PADAT与钯的络合物可被正戊醇萃取[120]，可作为萃取光度法测定有机相中的钯。钯与3,5-Cl_2-PADTA的络合物在弱酸性介质中形成后，在0.6～1.8N盐酸溶液中萃取，在此酸度范围内对萃取没有影响。钯络合物在戊醇中很稳定，放置15小时，吸光度无变化；在5毫升戊醇中，0～10微克的钯符合比耳定律。络合物的最大吸收位于590纳米处，摩尔吸光系数为3.5×10^4。

分析手续[120]简述如下：含4.0微克钯的溶液于烧杯中，加氯化钠低温蒸干，用水转入分液漏斗中，加0.03%3,5-Cl_2-PADAT的乙醇溶液0.5毫升，放置5～8分钟，加5毫升盐酸(1：1)，加水使水相体积为20毫升，准确加入5毫升正戊醇，摇1分钟，在590

毫微米处测量有机相的吸光度。

4．肟类试剂法

含肟（=NOH）官能团的试剂与钯反应的选择性较强，其它铂族金属与这类试剂的作用能力比较差，可以在它们存在时直接萃取分离或比色测定钯。含一个肟基的试剂与钯反应的灵敏度稍差，双肟类试剂的灵敏度较高；肟类化合物与钯形成的络合物很稳定，它们的最大吸收在420纳米以下，一般在300纳米左右，必须在紫外光区测量，这是肟类化合物测定钯的不方便之处。用于测定钯的肟类试剂很多，有苯基偶氮苯甲醛肟[121]、α-吡啶基-α-噻吩基-β-酮肟[122,123]、苯基-α-吡啶酮肟[124]、4-甲基-环己二酮二肟[125]、1，2-环己二酮二肟[126]、4-庚酮肟[127]和α-糠偶酰二肟[128]。其中α-糠偶酰二肟的性能最好，用得最广，选择性和灵敏度均好，可用于萃取一光度法测定微量钯。

α-糠偶酰二肟法[128]常用钯与α-糠偶酰二肟反应形成黄色的可溶性络合物，易被氯仿、苯萃取[128]。在水中的最大吸收峰在420纳米处，纯试剂在此波长不吸收。在氯仿中的最大吸收峰在380纳米处，络合物的摩尔吸光系数为2.2×10^4。钯与α-糠偶酰二肟反应立即达到完全。钯络合物在水相中稳定2小时，在氯仿层中可稳定24小时，反应可以在很宽的酸度范围（0.1～1.4*N*盐酸）内进行，酸度低时显色快，酸度大时显色慢，要放置数分钟后，再进行萃取。当酸度大于1.4*N*时，吸光度明显的降低。α-糠偶酰二肟测定钯具有很高的选择性，除Pt^{2+}外，包括Pt^{4+}在内的其它金属离子不与试剂反应。采用萃取光度法测定74微克钯时，允许下列贵金属离子存在：Pt^{4+}7.31；Rh^{3+}3.94；Ir^{4+}2.85；Au^{3+}13.30；Ru^{3+}5.45（毫克）。精密度较好，变差系数为2%。阴离子中唯CN^-有干扰，允许毫克量的F^-，SO_4^{2-}，NO_3^-，ClO_4^-存在。

分析手续简述如下：钯的氯络合物溶液于分液漏斗中，加入盐酸至最后酸度为0.5*N*，稀释至15毫升，加入1%α-糠偶酰二肟的氢氧化钠(0.5*N*)溶液（新配）0.5毫升，摇匀，放置十分钟，先以5毫升，后以4毫升氯仿萃取二次，萃取液放入10毫升干比色管中，以无水乙醇稀释至10毫升，摇匀，于6小时内测量吸光度，采用波长为380纳米。当钯含量在5～40微克时，用1厘米比色皿，含量少于5微克时，用4厘米厚的比色皿。

5．其它方法

对一亚硝基二甲基苯胺曾是测定钯的灵敏试剂，摩尔吸光系数高达7.1×10^4[129]。这种试剂用于分析时缺点很多，主要有显色酸度要求很严格，干扰元素的允许量小，分析条件苛刻。

近年的文献[130]报导，α，β，γ，δ-四苯基卟吩-三磺酸盐（简称TPPS）与钯的络合物在434纳米处的摩尔吸光系数可达5×10^5，是目前已知最灵敏的试剂。钯与TPPS的反应很慢，没有实用的分析价值，但是存在2×10^{-5}～2×10^{-4}摩尔/升左旋抗坏血酸时，在pH2.8～7.0范围内，100°C下加热7分钟，络合物立即形成。在pH2～11范围内，络合物是稳定的，在12小时内吸光度不变。在pH2.5时，最大吸收在434纳米处（$\varepsilon=5\times10^5$），在411.6纳米处另有一个吸收峰，灵敏度稍低（$\varepsilon=2.8\times10^5$）。钯的测定范围在0～250ppb。方法的精密度较好。213ppb的钯测定6次，相对标准偏差是2.1%。在测定5.32微克钯时，允许500微克的Ba^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}和VO_3^-、50微克的Al^{3+}、Ca^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Mo^{6+}、VO^{2+}、W^{6+}和Zn^{2+}、5微克的Ag^+、Fe^{3+}、Ir^{4+}、Pt^{2+}和Sn^{2+}。但是5微克的Cu^{2+}和Hg^{2+}有干扰。

表 5-6 钯的光度法一览表

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长(毫微米)	ε或灵敏度	引用文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围(微克/毫升)			
1	2	3	4	5	6	7
双十二烷基二硫代乙二酰胺	6～8*N* HCl	氯仿＋正辛烷	0～4.5	450	1.9×10^4	(2)
双环已烷基二硫代乙二酰胺	6*N* HCl	氯仿＋石油醚	1.5～4.2	452	2.12×10^4	(1)
双二甲胺基丙基二硫代乙酰胺	4.8*N* HCl	水	1.6～5.7	427	1.33×10^4	〔110〕
双卞基二硫代乙二酰胺	8*N*HCl	氯 仿	0.92～6.39	450	1.93×10^4	〔112〕
硫代米蚩酮	pH3～5	甲基异丁基甲酮	0.05～0.8	510	1.35×10^5	(2)
	pH2.8	三辛胺＋甲苯	0～0.6	520	1.30×10^5	〔115〕
硫代安替比林	pH12到2*N*HCl (或2*N*H_2SO_4)	水	0.3～3.0	330	3.65×10^4	〔131〕
若丹林偶氮氯磺酚	9*M*H_3PO_4＋0.5 *M*HCl	水	0.04～1.0	530	1.2×10^5	〔132〕
钯偶氮 (Палладиазо)	pH2.3～2.5	水	0.4～2.0	660	4.9×10^4	〔133〕
乙基三硫代碳酸钠	pH1～10	四氯化碳	1.8～5.8	370	1.27×10^4	〔134〕
2—（巯基乙酰胺基）—吡啶	pH2.8～8.6	水＋乙醇	0～1.5	440	3.05×10^4	〔135〕
苯并噻唑—2—醛—2—喹啉基腙	0.02～5.8 *N*硫酸和氯离子	苯	0～4.0	647	2.14×10^4	〔136〕
萘酚酮	pH4.5～9.0	氯 仿	0～5.4	395	1.89×10^4	〔137〕
二苯氨基硫脲	pH4～5	氯 仿	0.75～8.0	540	7.8×10^3	〔138〕
N—α—吡啶基—N′—苯酰硫脲	pH1.4～4.6	氯仿＋乙醇	1.18～9.44	346	1.05×10^4	〔139〕
4—〔(5—氯—2—吡啶)—偶氮〕—1,3—二氨基苯	pH1～3	水	0～0.4	570	5.3×10^4	(3)
	0.9NHCl	正戊醇	0～0.26	594	5.5×10^4	〔118〕
	pH2～2.4*N*HCl	水	0～1.0	572	6.5×10^4	〔141〕
5—〔(3,5—二氯—2—吡啶)—偶氮〕-2,4—二氨基甲苯	0.5～1.2*N*HCl	水	0.04～0.8	590	8.3×10^4	〔119〕
	1.5*N*HCl	正戊醇	0～2.0	590	3.5×10^4	〔120〕
3,6—二氨基—3,2—偶氮吡啶	1.5*N*H_2SO_4	水	0.2～3.2	680	1.43×10^4	〔140〕
4— (2—噻唑偶氮) —间苯二酚	1*M*H_2SO_4	异戊醇	5.0～95	650	8.25×10^3	〔142〕
1—(2—喹啉基偶氮)—2—苊烯醇	pH8.0～10.6	氯 仿	0～7.15	550	2.13×10^4	〔143〕
1—(4—溴苯偶氮)—2—萘酚	0.75*M*H_2SO_4	苯甲醇	1.0～5.0	570	1.29×10^4	〔144〕
α—糠偶酰二肟	0.1～1.4*N*HCl	氯 仿	0.5～4.0	380	2.2×10^4	〔128〕
	pH4.5	萘＋氯仿	0.3～5.0	380	2.1×10^4	〔145〕
α,α′—联喹啉酮肟	pH6.0	苯	0.5～10.0	478	1.3×10^4	〔146〕
苯偶氮苯甲醛肟	pH1～5.5	水	2～16	550	3.6×10^3	〔121〕
2—吡啶基—2—噻嗯基—β—氧化肟	pH5.9～6.0	氯 仿	0.2～2.0	433	9.18×10^3	〔123〕
	pH0～7	氯 仿	0.15～2.10	433	9.18×10^3	〔122〕
2—亚硝基—5—二乙氨基酚	2～3*M*H_2SO_4	氯 仿	0～2.0	486	4.38×10^4	〔147〕
	2～7*N*H_2SO_4	水	0～3.0	540	2.33×10^4	〔148〕
3—苯基—5—噁唑酮—4—羧基乙酯	0.05～4*M*$HClO_4$	4-甲基戊醇(2)	2.7～27.0	370	3.9×10^3	〔149〕
苯基—2—吡啶基酮连氮	pH1.5～3.0	水＋乙醇	2.2～5.6	452	1.02×10^4	〔150〕
铬蓝G和氯化十六烷基三甲基铵	pH3.2～3.8	水	0.08～1.4	670	1.01×10^5	〔152〕
邻—羟基氢醌酚酞和甲基纤维素，溴化十六烷基三甲基铵	pH4.7～5.5	水	0～0.6	625	1.27×10^5	〔151〕
叠氮化钠和亚甲基蓝	pH4.0～5.5	氯 仿	0～1.5	653	5.8×10^4	〔153〕
邻菲啰啉和伊红	pH6～8	氯 仿	0.02～0.5	540	0.15(微克/8毫升)	〔154〕

顶级论坛：http://bbs001.com/

续表 5-6

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长(毫微米)	e或灵敏度	引用文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围(微克/毫升)			
1	2	3	4	5	6	7
对—吖啉和左旋抗坏血酸	pH2.8～7.0	水	0～0.25	434	5×10^5	〔130〕
〔10—(3—二甲胺—丙基)—吩噻嗪〕·盐酸盐	pH≈2.0	水	2.0～17.0	540	8.8×10^3	〔156〕
吩噻嗪	pH2.5～3.5	水	0.2～3.0	600	7.13×10^3	〔157〕
氯代〔10—(3—二甲胺—丙基)—吩噻嗪〕·盐酸盐	pH1.5～3.8	水	1.0～7.0	495	4.29×10^3	〔158〕
10—〔(1—甲基—3—哌啶基)甲基〕吩噻嗪·盐酸盐	pH2.0～6.5	水	0～12.0	515	4.46×10^3	〔155〕

(1) 龚心若，双环己烷基二硫代乙二酰胺萃取光度法测定钯和铂，1965。

(2) 林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

(3) 杨滨湖、栗秀英、吴顺来、钟荫庭，用4〔(5—氯—2—吡啶)—偶氮〕—1,3—二氨基苯分光光度测定矿石中微量钯，1974。

五、铱

在贵金属的光度法中，铱的方法最少，这与铱的化合物在溶液中不活泼性有关。即使能与铱发生颜色反应形成络合物的有机试剂，通常也要在加热和放置下才能使显色反应完全。

铱的光度法可以分为下列三种类型。1）与无机配位体形成带色络合物的方法，其中包括有氯络合物〔197〕，硫酸盐和磷酸盐的络合物〔198〕以及与卤化亚锡形成的络合物〔161、199、210〕等方法。2）与有机配位体形成络合物的方法。如对亚硝基二甲基苯胺法〔200〕、对—二甲胺基苯叉绕丹宁法〔201〕、6—（2—噻唑基偶氮）—2—二乙基氨基苯酚法〔194〕等。3）基于有机试剂被Ir^{4+}氧化后，生成带色的氧化态的有机化合物。包括无色结晶紫〔202〕、邻—联二茴香胺〔203〕等方法。

1．溴化亚锡法

在第一类铱的光度法中以溴化亚锡法〔161、199、204、205〕最为重要，该法的灵敏度很高，应用得最广。原子吸收分光光度法测定铱的灵敏度低，对于低品位的样品来说，溴化亚锡至今仍有实用价值。

在氢溴酸介质中，铱与溴化亚锡（或溶于氢溴酸中的氯化亚锡）反应，生成很淡的黄色络合物，在402纳米处有一个很狭的吸收峰，目测时溶液的颜色很浅，但是在分光光度计上进行测量，非常灵敏，摩尔吸光系数达5×10^4〔199〕。试剂空白在此波长略有吸收。氯铱酸溶液与溶于氢溴酸中的氯化亚锡在室温时几乎不反应，如果将溶液进行加热，很快就显色，加热的时间和冷却的速度都会影响到颜色的深浅。因此要将比色管中试液的体积和氢溴酸的体积保持一定，先在沸水浴上加热到近沸，然后加入溴化亚锡，再准确加热2分钟，迅速取出，在流水中冷却。加热时间过长或缓慢地冷却都会使吸光度下降。有的资料强调试管浸在热水中加热2分钟，必须控制反应溶液的温度在84°C左右，然后冷却到15°C〔206〕。显色后的溶液贮在暗处，颜色可稳定6小时。铱的浓度在0.1～4.0ppm范围内符合比耳定律。黄色的铱络合物可被异戊醇萃取，但不稳定。铱与溴化亚锡的络合物对光线的敏感性较铑络合物更为严重，在光线的照射下，铱络合物的黄色会较快地减褪，随后，存放到暗处只能保持不再减褪，再也恢复不到原来的颜色强度。铑、钯、铂干扰测

贵金属论坛：http://bbs.gold.com/

定，它们与亚锡反应后生成的络合物在402纳米处也有吸收，溶液的颜色由黄色变为棕色，其中铑的干扰最为严重。因此铱测定前必须将其它铂族金属分离除去。以下的金属离子存在下列浓度（ppm）时，不致产生1%的误差：钴，10、铬（Ⅲ），13、铜（Ⅰ），40、铁（Ⅰ）16、镍，20、锑（Ⅲ）80和钛（Ⅳ）6。金离子被还原成金属，有干扰。

分析手续[199]简述如下：含铱1.2～50.0微克的试液（<0.5*N*盐酸）转入20毫升比色管中，用水稀释到5毫升，补加5毫升重蒸馏的氢溴酸（40%），放在沸水浴中。加热10分钟后，补加5毫升25%氯化亚锡的氢溴酸溶液（40%）。再准确加热2分钟，取出在流水中冷却、溶液转入25毫升容量瓶中，用水稀释到刻度，在2厘米比色皿中于402纳米处测量。

使用这个方法，只有严格掌握操作条件，才能获得重现性好的结果。曾经先后提出了一些改进方案。如试液在烧杯中加入氢溴酸煮沸，蒸发到1～2毫升，将溶液中的铱转变成溴铱酸络合物后，再加入溴化亚锡溶液，加热90秒钟，显色后测定[204]；也有在显色的溶液中除加入氢溴酸外，还加入磷酸[205]，以期使结果重现。这些改进方案没有收到明显的效果。

2．4，4，4—三氟代噻嗯基—1，3—丁二烯法[207]

在第二类的光度法中，显色时需要加热和放置，给操作带来不便，其它铂族金属干扰测定。但是用4，4，4—三氟代噻嗯基—1，3—丁二烯测定铱时，显色时不需加热，且允许一定量铂族金属存在。在弱碱性介质中，该试剂与Ir^{3+}在室温时立即反应，溶液呈现亮黄色，能被苯萃取，萃取液稳定24小时。测定70～350微克铱时，1000微克的Pt^{4+}或Pd^{2+}，1500微克的Rh^{3+}及500微克的Co^{2+}，Ni^{2+}，1500微克的Hg^{2+}，2000微克的VO_3^-，MoO_4^{2-}没有干扰；铁和铜影响测定。

分析手续简述如下：取含有70～350微克铱的试液，用0.01*M*硫酸和0.01*N* NaOH调节使溶液的pH值为8.5，以水稀释到15毫升，转移到分液漏斗中，加10毫升0.015*M*4，4，4—三氟代噻嗯基—1，3—丁二烯的苯溶液，摇20分钟，分层后，有机相在440纳米处测量吸光度。

3．N，N^+—双（2—萘基—对—苯二胺法）

N，N′—双（2—萘基）—对—苯二胺测定铱，选择性较好，显色时不需加热[199]。在pH2.0～5.0的介质中，Ir^{4+}与试剂立即反应，生成的红色物质可被氯仿或苯萃取，100倍的Rh^{3+}、Pt^{4+}、Os^{4+}、Ru^{3+}、Pd^{2+}和Zn^{2+}，Mn^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}等金属离子不干扰测定，金（Ⅲ）有严重干扰。在这类方法中，大量的铂族金属不干扰铱的测定是少见的。但是，文献[209]报导，试验中发现用甲苯代替氯仿萃取，试剂空白的颜色更浅。萃取红色物质后的水相中，加入高氯酸和硝酸，加热蒸发，破坏有机相后，经分光光度法研究，发现铱留在水相中，并没有和试剂形成络合物，红色物质是N，N′—双（2—萘基）—对—苯二胺的氧化产物。因此认为这个反应类似于Ir^{4+}氧化无色基结晶紫，属于氧化还原类型。

4．无色基结晶紫法

四价铱具有较高的氧化电位，可以氧化无色基结晶紫[202]，邻—联二茴香胺[203]，还原荧光素等(1)试剂。这些试剂的氧化产物具有很深的颜色，可以用光度法间接测定铱。在

（1）林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

铂族金属中，铱的这种性质是独特的，因此其它铂族金属不干扰铱的测定或干扰较小。Au^{3+}有严重干扰，它的氧化电位和Ir^{4+}接近，也能氧化这些有机化合物。在显色剂加入以前，必须用氧化剂把待测溶液中的铱全部氧化成四价，过剩的氧化剂又需除净。在这类方法中，用得较多的是无色基结晶紫法。

无色基结晶紫法的灵敏度接近于溴化亚锡法，摩尔吸光系数达4.8×10^4，最佳的测定范围是0.5～4.0ppm。但因为铱的浓度与吸光度之间的线性关系不十分好（在铱的浓度低时更为显著），所以，测定铱的最低限量不能小于2微克。无色基结晶紫被Ir^{4+}氧化后，生成结晶紫染料，染料的最大吸收峰在590纳米处。颜色可稳定12小时以上，重现性也较好。在此方法中采用磷酸、高氯酸和硝酸加热可将铱氧化成四价。当铱量高时，加热过程中溶液最初生成紫色，以后逐渐变成灰黄色。继续加热、直到高氯酸全部除去。冷却后用水稀释，煮沸，然后稀释到一定体积，取一部分溶液与无色基结晶紫显色。反应后的产物为结晶紫，它随着溶液中酸度的改变而存在不同的价态形式，并显示出不同的颜色，在酸性溶液中呈黄色，随着酸度降低变为黄绿色，绿色、蓝色，pH值升到3.5以后才变成紫色络合物，最大吸收波长为590毫微米。所以还要加入醋酸盐的缓冲液，使酸度保持在pH 3.5～4.5之间，溶液中的结晶紫转变成为紫色。pH值在4.7以上，无色结晶紫形成沉淀，使溶液混浊，妨碍测定。在测定2.0ppm铱时，允许下列数量（ppm）离子不干扰：钯100；铂50；铑10；镍200；钴30。0.01ppm的金已有干扰。铁量达到5.0ppm时，在最后的测定溶液中形成沉淀而干扰测定。

分析手续[202]简述如下：取含铱的试液于锥形瓶中，加入10毫升高氯酸、10毫升浓硝酸和足够量的磷酸，加热，直到高氯酸完全挥发，冷却后，溶液用水稀释，煮沸30分钟，

表 5-7 铱的光度法一览表

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围（微克/毫升）			
1	2	3	4	5	6	7
$[IrCl_6]^{2-}$	0.1～6.0*N* HCl	水	3.84～13.45	223	2.06×10^4	[197]
溴化亚锡	HCl,HBr沸水浴上加热2分钟	水	0.5～3.0	402	4.96×10^4	[199]
碘化亚锡	1.5*N*HCl0.6*M*KI水浴上加热3分钟	水	0.8～11.7	460	1.9×10^4	[210]
对—二甲胺基苯叉绕丹宁（即试银灵）	pH5 90℃加热30分钟	氯仿	0.3～3.0	540	3.3×10^4	[201]
对亚硝基二甲基苯胺	pH6.7～7.5 70℃加热40分钟	水	1.5～10.0	530	1.93×10^4	[200]
4,4,4—三氟代噻吩基—1,3—丁二烯	pH8.5	苯	7.0～35	435	1.26×10^4	[207]
6—（2—噻唑基偶氮）—2—二乙基氨基苯酚	pH5±0.4沸水浴上加热2小时	丙醇+醋酸盐缓冲液	0.04～1.0	570	4.8×10^4	[194]
N,N′—双(二—萘基)—对—苯二胺	pH2.0～5.0	氯仿或苯	0.5～9.0	488		[208]
无色基结晶紫	pH3.5～4.7	水	0.5～4.0	590	4.8×10^4	[202]
联二茴香胺	pH4.7	水	2.0～20.0	530	1.25×10^4	[203]
还原荧光素	NH_4OH和NH_4Cl	水	0.3～2.0	490	3.8×10^4	(1)

(1) 林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

逐去溶液中的氯气（高氯酸的分解产物），用水稀释到一定体积，此时溶液中的磷酸浓度约为1 *M*。从中取出一部分试液置于25毫升容量瓶中，加入1毫升0.1%无色基结晶紫的磷酸（1*M*）溶液，10毫升pH为3.9的醋酸盐缓冲液，然后用水稀释到刻度，试剂空白为参比。在590纳米处测量吸光度。

六、铑

铑的光度法较少，选择性和重现性好而又灵敏的方法更少。铑的化合物在溶液中与试剂的反应能力较差，显色时常常需要加热和放置一定时间以加速反应和达到显色完全。在铑的光度法中，与铑伴生的其它铂族金属或多或少干扰铑的测定，在测定前需要分离，因此不如使用原子吸收分光光度法测定简便。对于含量极低的地质样品中铑的测定，由于光度法不够灵敏，一般使用动力学法。在铑的光度法中，用得较多的是氯化亚锡法[181～183]、溴化亚锡法[161,186]、和碘化亚锡法(1)。近年来，报导得最多的是以含硫有机化合物为试剂的测定铑的方法[187～190]含氮有机化合物为试剂的次之[193,194]。

1．亚锡法

氯化亚锡法经过多次改进，已经成为一个成熟的方法，虽然方法的灵敏度不高，摩尔吸光系数只有3900，但是重现性很好，至今还在应用[184]。

三价铑在盐酸溶液中与氯化亚锡一起加热，生成红色或黄色络合物，当酸度大于2 *M*时为红色络合物，低酸度时为黄色络合物，前一种形式的最大吸收在475纳米处，后者在430纳米。黄色络合物的灵敏度比红色的高三倍，但是重现性差些，因此多采用红色络合物测定铑。红色络合物的稳定性和重现性都好，显色后放置两个星期，吸光度没有改变。铑的浓度在4～20ppm范围内，服从比耳定律。两种络合物可以相互转变，当红色络合物用水稀释时变为黄色络合物，黄色络合物与酸一起加热煮沸，又可转为红色。在4.4～5.2*N*盐酸溶液中形成的红色络合物，可被乙酸乙酯、乙酸戊酯或高碳醇萃取。铑的红色络合物溶于有机试剂后变为黄色，最大吸收在405纳米处。在有机层中的黄色络合物不稳定，随着放置时间的延长，吸光度减低。

显色反应在室温时很慢，要12小时才能完全，但在沸水浴上加热只要3～5分钟，加热更长一些时间也没有影响。文献中叙述了各种加热温度和时间，有的文献主张在沸水浴上加热1小时[182]。有的认为在90°C时加热4小时，能获得更好的结果[183]。但是，更多的文献[181,184]采用在沸水浴上加热10～20分钟，冷却后第二次加入氯化亚锡。

分析手续[185]简述如下：取含铑400～2000微克的试液置于100毫升容量瓶中，加入10毫升1*M*氯化亚锡（在2.4盐酸中）溶液，用水稀释到30毫升，加热10分钟，尽快的达到沸腾，冷却后，再加10毫升1*M*的氯化亚锡溶液，用水稀释至刻度，在1厘米比色皿中，475纳米处测量吸光度。

除铱外，其它铂族金属均有干扰。银、金、汞、硒、碲和钨必须除去，在测定100ppm铑时，下列数量的离子（ppm）没有干扰：Pt^{4+}（1）、Ru^{3+}（1）、Pd^{2+}（2）、Os^{4+}（8）、Ir^{4+}(450)、Au^{3+}（5）、Cr^{6+}（5）、Fe^{3+} (50)、Co^{2+} (50)、Cu^{2+}(50)、Ni^{2+} (2500)、I^- (75)、Br^-(15000)、NO_3^- (200)、SO_4^{2-} (10000)。

溴化亚锡法[161,186]要比氯化亚锡法灵敏得多，但是稳定性不如氯化亚锡法。铑的氢

（1）林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

溴酸溶液在室温时与溴化亚锡作用，最初形成红橙色的络合物，吸收峰位于 475 纳米处，放置后逐渐变为黄色，吸收峰移到 427 纳米处，摩尔吸光系数为2.9×10^4。反应溶液中如只用了氢溴酸，黄色仅稳定半小时，加入高氯酸后使溶液的颜色稳定。试液中的铑如以$RhCl_6^{3-}$形式存在，所有试剂加入以后，要 1 个小时才到达显色完全，在1～5 小时内溶液的吸光度不变。如果铑已转化成溴络合物，则半个小时就可以显色完全，在0.5～5小时内溶液的吸光度不改变。加入高氯酸后的另一个优点，使试剂空白的颜色变得更浅。络合物的颜色对光比较敏感，在光线的照射下，颜色减退，溶液放在暗处半小时，能恢复到原来的颜色强度。合适的颜色条件是：亚锡浓度不能小于0.1*M*，酸度在2.5～3.0之间(高氯酸和氢溴酸各占一半)，试剂加入后贮放在暗处，1 小时后测量。铑的浓度在 0.1～5.0ppm 范围内服从比尔定律。

铑的黄色络合物可被异戊醇萃取，在有机层中颜色可稳定12小时。如用 1 毫升异戊醇萃取，低至0.1或0.05微克的铑色阶仍可分辨出，有利于用目视测量微量铑。

Ir^{3+}在室温时不与溴化亚锡显色。Pt^{4+}、Pd^{2+} 立刻显色并易被异戊醇萃取，Au^{3+}被亚锡还原成蓝色的胶粒、1 小时后变为黑色。除铱外，金和铂、钯干扰铑的测定。硒、碲、汞有严重干扰。

碘化亚锡法(1)的灵敏度比氯化亚锡法和溴化亚锡法都高，摩尔吸光系数系达 3.9×10^4。但测定条件要求严格，铁、铜、镍、钴等金属离子的干扰程度比后两个方法严重。

2. 二硫代乙二酰胺的衍生物法

用于测定铑的含硫或含硫兼含氮的有机试剂较多，其中用的较多的是双十二烷基二硫代乙二酰胺（简称DDO)(2)和双—二甲胺基丙基—二硫代乙二酰胺[187]。

铑在6*N*盐酸介质中被氯化亚锡还原后与DDO 在沸水浴上加热，生成不溶于水的有色络合物，络合物易溶于氯仿—正辛烷或氯仿中。在有机溶剂中络合物的最大吸收在 410 纳米处，摩尔吸光系数为1.6×10^4。铂、钯、铱、碲、硒和金有干扰；由于采用了萃取光度法，一些铜、铁、钴、镍等的带色离子不干扰，可允许存在 0.1 毫克。此法的显色酸度范围较宽，容易掌握，还可作为铑与贱金属离子的分离手段(3)。

分析手续简述如下：含铑2～15微克的试液（6*M*盐酸）置于25毫升比色管中，以 6 *M* 盐酸稀释到15毫升，加入 1 毫升0.2%DDO的丙酮溶液，摇匀，加2*M*氯化亚锡(6*M* 盐酸)溶液，摇匀，在沸水浴上加热 9 分钟，用 4 毫升正辛烷—氯仿（3∶1）萃取、410 纳米处测量。

双—二甲胺基丙基—二硫代乙二酰胺[187]的性能与 DDO 相似，所不同者生成的络合物可溶于水，能在水相中比色。方法的灵敏度只有DDO法的一半，且Cu^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}离子对测定铑的干扰较DDO法严重，因此不如DDO法优越。

3. 其他方法

N—苯基—N′—(*α*—吡啶基)—硫脲是测定铑的新试剂[188]，性能较好，能允许其它的铂族金属存在。在 pH1～6 的醋酸介质中加热，铑与试剂形成黄色沉淀，可被正丁醇萃

（1）、（2）林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

（3）李其英，铱试金化学法测定矿石中微量铂族元素，1976。

取，萃取物的摩尔吸光系数为2.86×10^4，0～14ppm的铑遵循比尔定律。可允许存在5倍的铱，3倍的铂和钯。

若丹林偶氮氯磺酚是测定铑的灵敏试剂[189]，也具有选择性，在14*N*硫酸和6 *M*醋酸的介质中显色，络合物的摩尔吸光系数高达6.5×10^4，可允许2.5～112.0毫克的镍、钴、锌、汞及40微克金、铱和316微克铂存在。如果使用6 *M*磷酸和6*M*醋酸介质，灵敏度降低将近1倍，但是允许较大量的铁，铜存在，钯有干扰。

对—亚硝基二甲苯胺[193]是熟知的铑的灵敏试剂，但显色条件严格，对介质的pH值，缓冲液和显色剂的用量、加热时间都要严格控制。其它铂族金属和一般金属离子对测定都有干扰，所以方法的应用受到限制。

5—（α—吡啶基偶氮）—对—甲酚是新的灵敏试剂[194]。在pH5.4±0.3醋酸—丙醇的缓冲溶液中，铑与试剂形成1：2的络合物，在590纳米处有最大吸收，克分子吸光系数高达8.5×10^4，这是罕见的灵敏试剂。浓度范围在0.04～1.0ppm的铑符号比耳定律。等量的钯和3倍量的铂或20倍的铱不干扰测定。

表 5-8　铑的光度法一览表

光度法测定的试剂或化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε 或灵敏度	参考文献
	介质酸度或 pH	萃取溶剂	测定范围（微克/毫升）			
1	2	3	4	5	6	7
氯化亚锡	≈5*N* HCl 沸水浴上加热10分钟	水	4～20	475	3.9×10^3	〔161〕
溴化亚锡	2.5*N*$HClO_4$ + 3.0*N*HBr	水	0.1～5.0	427	2.9×10^4	〔161〕
碘化亚锡	1*M* HCl 加热	水	0.2～2.0	460	3.9×10^4	（1）
双—二甲胺基丙基二硫代乙二酰胺	6～7*N* HCl 90℃加热1小时	水	0.6～9.0	420	8.76×10^4	〔187〕
双十二烷基二硫代乙二酰胺	6*N* HCl 沸水浴上加热9分钟	氯仿—正辛烷	0.4～4.0	410	1.6×10^4	（1）
N—苯基—N′—（α—吡啶基）—硫脲	pH 1～6 100℃加热30分钟	正丁醇	0～14.0	410	2.86×10^4	〔188〕
若丹林偶氮氯磺酚	7*M* H_2SO_4 6*M*醋酸 65℃加热1小时	水	0.08～1.4	510	6.5×10^4	〔189〕
对称—二苯卡巴腙	pH2.9～3.0	二甲替甲酰胺和甲醇	0.3～1.5	565	6.17×10^4	〔190〕
1，2，4—三唑啉硫酮—3	1.2*N* HCl 沸水浴上加热30分钟	水	0.04～0.6	302	3.2×10^4	〔191〕
N—α—吡啶基—N′—苯酰基硫脲	pH5.24～6.3 沸水浴上加热25分钟	氯仿	0.69～6.9	360	9.54×10^3	〔192〕
对亚硝基二甲基苯胺	pH4.4～4.5 90℃加热10分钟	水	0.15～1.1	510	6.8×10^4	〔193〕
5—(α-吡啶基偶氮)—对—甲酚	pH5.4 沸水浴中加热30分钟	醋酸＋丙醇	0.04～1.0	590	8.5×10^4	〔194〕
苯偶酰α—单肟	pH4～5 水浴上加热80分钟	氯仿	1.0～12.0	400	6.9×10^3	〔195〕
8—羟基喹啉	pH5.2～6.8 加热到60℃，用苯萃取	氯仿＋苯	0.27～5.75	425	3.6×10^4	〔196〕

（1）林玉南，岩石中微量铂、钯、铑、铱的化学分析，1963。

七、锇

1. 硫脲法

硫脲是研究得最多，用得最广的一个测定锇的试剂[235、236]，它稳定性好，可以在较宽的酸度范围内显色。Os^{8+}或 Os^{4+} 在盐酸或硫酸介质中与硫脲反应形成玫瑰色水溶性的络合物。在络合物中锇以三价形式存在[235] $[Os(NH_2CSNH_2)_6]^{3+}$。最大吸收峰在480纳米处，此法不很灵敏，摩尔吸光系数只有 4220[237]。锇在 1.1～45 微克/毫升浓度范围内符合比耳定律，颜色可稳定1～2星期。OsO_4与硫脲在室温时能很快的显色，但是 $OsCl_6^{=}$ 在盐酸中显色很慢，在100°C下加热1.5小时才显色完全。如果加入氯化亚锡把四价锇还原成三价锇后，可以加快显色。反应可在2～4*N*盐酸或0.2～1.5*N*硫酸溶液中进行，测量20 ppm锇时，2ppm的钌、5ppm 的钯和一定量的铱、铂、铑不干扰测定。

分析手续简述如下：取含有60～2300微克锇的试液于100毫升容量瓶中，用水稀释到50毫升，加入10毫升 6 *M*硫酸和 1 毫升10%硫脲的水溶液，以水稀释到刻度，放置 5 分钟，在 2 厘米的比色皿中，在480纳米处测量吸光度。

2. 萘胺一磺酸法

1—萘胺—3,5,7—三磺酸曾作为锇的比色试剂[238]。它只与六价锇显色，而且反应很慢，需要加热 4 小时以后颜色才保持稳定，因此限制了它的使用。

1—萘胺—4,6,8—三磺酸与锇的显色反应较快，在 pH1.0～1.5 之间形成稳定的水溶性的蓝紫色络合物[239]，在pH3.0时变为紫色，pH6时为淡黄色，pH＞8时为绿色。在pH为1.0～1.5时，最大吸收在555纳米处，试剂溶液在此波长几乎不吸收。形成的络合物很稳定，在室温中放置 1 个月，吸光度没有改变，即使在50°C时，也能稳定10小时。方法很灵敏，摩尔吸光系数达29800。锇与试剂在室温时显色较慢，在 15°C 需要 4 小时。显色温度过高，又会使络合物部分分解，最好把溶液浸在40°C的水浴中加热45分钟，可获得较好的重现性。锇的浓度在 0.16～6.5 微克/毫升范围内符合比耳定律。缓冲剂能阻碍显色，但当显色完全后再加缓冲液就不致改变吸光度。

分析手续[239]简述如下：盛有 5 毫升0.2%1—萘胺—4,6,8—三磺酸水溶液的 25 毫升容量瓶中，加入160微克锇的弱酸性溶液，滴加0.1*N*盐酸至溶液的pH为2.5～3.0。把容量瓶浸在40°C的水浴中加热45分钟，然后加入pH为1.0的盐酸—氯化钾缓冲液，冷却后用水稀释到刻度。在 1 厘米比色皿中，在 555 纳米处测量溶液的吸光度，以试剂空白作参比溶液。

3. 氨基—萘酚—磺酸法

2—氨基—8—萘酚—3,6—二磺酸（即2R酸）与Os^{8+}在水溶液中生成两种有色物质，最大吸收分别在680毫微米（绿色）和530毫微米（红色）处。绿色络合物只稳定 2 小时，红色络合物可稳定24小时以上，摩尔吸光系数为1.14×10^4。最佳测定范围是2.0～8.0ppm。可以在铂族金属存在时测定锇[240]。

7—氨基—1—萘酚—3—磺酸（即γ—酸）是测定锇的灵敏试剂，在 500 纳米测定时，摩尔吸光系数高达5×10^5以上，这是罕见的高灵敏试剂(1)。

Os^{8+}与试剂在pH9～12之间形成橙红色的产物，在常温时显色很慢，在沸水浴上加热，很快显色。加热30分钟已趋于稳定，加热时间超过50分钟，吸光度反而有下降的趋势。加热30分钟，显色以后，在温度为35°C下放置，有使吸光度逐渐增加的趋势，但是放置时间

（1）叶率宣，γ—酸（7—氨基—1—萘酚—3—磺酸）作为测定微量锇及钌的显色试剂，1980。

在1小时内，对测量的结果影响不大。在一般室温（20°C以下）下放置则色稳定。络合物的吸收曲线表明，在可见区的范围内，随着波长的增加吸光度成系统地下降，不呈现吸收峰。在480～520纳米之间，试剂与Os^{8+}的产物的吸光度比试剂空白值相差较大，故测定波长选用500纳米。配制好的0.1%的γ—酸的水溶液随着时间的增加，试剂的吸光度也在增加。在15°C左右，γ—酸的吸光度在一天内变化不大，一天以后逐渐有显著的变化，所用的显色试剂当日配制。锇的浓度在0.5～4.0微克/50毫升范围内符合比尔定律，摩尔吸光系数为5.08×10^5。

钌$^{8+}$与试剂在常温时立即显出绿色，沸水浴上加热后并不改变色调，最大吸收在700毫微米处，克分子吸光系数只有3.31×10^3。因此，可允许在五倍钌存在下进行锇的测定。

关于锇与γ酸的反应机理，作者初步认为应属于催化反应。

分析手续简述如下：小于6.0微克锇的标准溶液加入到50毫升容量瓶中，加入10毫升

表 5-9 锇的光度法一览表

光度法测定的试剂和化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度	参考文献
	介质酸度或pH	萃取溶剂	测定范围（微克/毫升）			
1	2	3	4	5	6	7
硫　脲	0.2～1.5*N* H_2SO_4或2～4*N* HCl	水	1.1～4.5	480	4220	〔235～238〕
1—萘胺—4,6,8—三磺酸	pH1.0～1.5	水	0.16～6.5	555	2.9×10^4	〔239〕
7—氨基—1—萘酚—3—磺酸	pH 9～12	水	0.01～0.8	500	5.08×10^5	（1）
1—苄基—3—(2—吡啶基)—2—硫脲	pH3.5～5.0	氯仿	0.72～2.8	345	3.15×10^4	〔241〕
1—苄基—3—(5—溴—2—吡啶基）硫脲	pH2.24～3.2	氯仿	8.6～25.8	630	3560	〔242〕
3—羟基吡啶—2—硫赶	3*N*HCl	水	3.5～13.4	470	9510	〔243〕
1—丙基—4,4,6—三甲基—1H，4H—嘧啶—2—硫醇	0.5～3.5*N* HCl	水	0～25	510	8200	〔244〕
2,2′—双（2—吡啶基）—苯并噻唑	0.5～3*M* HCl	水	1～16	490	1×10^4	〔245〕
四甲基秋兰姆的二硫化物	7*M* HCl	甲苯	1.7～26.7	504	4060	〔246〕
2,3—二甲基—1—苯基—3—吡唑啉—5—硫酮（Thiopyrine）	pH0.5～1.8	水和丙醇	0～20	740	1.2×10^4	〔247〕
硫代水杨酰胺	pH4.5～6.0	异己酮—2	3～15.4	385	6.614×10^3	〔248〕
硫代苯酰肼	pH2.3～4.8	氯仿	1.20～18.06	385	1.37×10^4	〔249〕
邻—羟基硫代苯酰肼	pH5.4～6.4	氯仿	1.44～14.4	540～550	1.18×10^4	〔250〕
2—氨基—3—羟基吡啶	3*M* 醋酸	水	0～14.3	600	9000	〔251〕
N—苯甲酰—邻—甲苯基羟胺	pH11～11.2	水	2.8～5.6	465	1.49×10^4	〔252〕
O—对氨基苯砷酸	pH4.5～5.6	水	0.6～12.04	500	1.83×10^4	〔253〕
草　酸	0.6*M* H_2SO_4	水	0.95～9.5	353	2×10^4	〔254〕
10—(2—二甲基氨基丙基）吩噻嗪·盐酸盐	3*M* HCl	水	1.0～5.0	514～518	1.23×10^4	〔255〕

（1）叶率官，γ—酸（7—氨基—1—萘酚—3—磺酸）作为测定微量锇及钌的显色试剂，1980。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

pH 为11的硼砂和氢氧化钠的缓冲溶液和5毫升0.1%γ—酸水溶液，用水稀释到刻度，在沸水浴上加热30分钟，冷却至室温，在波长为500纳米处，1厘米比色皿，试剂空白作参比溶液进行测量。

八、钌

日常分析的样品中，绝大部分是含钌量很低、组分复杂的样品。一般需要用蒸馏法或萃取法把钌从样品中分离出来后再进行测定。因此对于钌的光度法来说，方法的灵敏度和重现性，要比选择性更为重要。

1．2,4,6—三（2′—吡啶基)—对称—三嗪法

应用2,4,6—三（2′—吡啶基）—对称—三嗪（简称 TPTZ）测定钌的方法在1968年已有报导[211]。在pH2.2～4.0的水和乙醇溶液中，在87±1°C加热1小时，钌与TPTZ生成红紫色的络合物，最大吸收在510纳米处，显色后的溶液异常稳定，放置12小时以上，颜色没有变化，含2.4ppm钌的溶液，显色后18小时吸光度仅增加了0.006吸光单位，放置一年之久的样品溶液，用肉眼观察，颜色仍与新制备的一样。重现性较好，含2.4ppm钌的样品，测定30次，平均吸光度为0.413，标准偏差为0.002。方法很灵敏，摩尔吸光系数达 1.81×10^4。近年对这个方法进行了改进[212]，缩短了显色时的加热时间和提高了方法的灵敏度和选择性。

原方法是在乙醇和水的混合溶液中加热显色的，由于乙醇的沸点较低，在90°C加热时，乙醇已明显地挥发，故此选择在87±1°C，加热55分钟后，方显色完全。改进的方法中用甘油代替了乙醇。在100°C的沸水浴上加热时，可把加热时间缩短到35分钟，并能获得最大的吸光度，重现性也较好。改进的方法是在pH4的甘油和水的溶液中加热显色，冷却后，加入高氯酸（60%），使溶液的最后酸度为0.3～5.0*M*，溶液由红紫色变为紫色，吸收峰由505纳米位移到535毫微米，吸光度提高了30%，摩尔吸光系数达 2.4×10^4，钌的测定范围为0.4～4.0ppm。由于高氯酸的加入，破坏了 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}与TPTZ形成的络合物，提高了方法的选择性。不加入高氯酸时，它们与TPTZ在弱酸性介质中显色，干扰钌的测定，Fe^{2+}和Fe^{3+}的干扰尤为严重，必须分离除去。加入高氯酸后，颜色褪去(干扰离子与TPTZ形成的络合物被破坏）。因此，铁、钴、镍、铜等离子的允许量有明显的提高。同时，由于高氯酸的加入，ClO_4^-与具有正电荷的钌—TPTZ络合物形成了离子对，能被硝基苯定量萃取，使灵敏度和选择性进一步得到提高，在硝基苯中络合物的摩尔吸光系数为 2.7×10^4。在改进的方法中，测定20.2微克/10毫升钌时，可允许下列离子（微克）存在：Ni^{2+} (150)、Zn^{2+} (600)、Co^{2+} (150)、Cr^{3+} (100)、Fe^{3+} (100)、Fe^{2+}(100)、Pb^{2+}(5000)、Cu^{2+}(1800)、Pt^{4+}(300)、Os^{3+}(10)、Rh^{3+}(200)、Ir^{3+}(500)、Au^{3+}(400)、Pd^{2+}(500)，也允许较大量的阴离子存在，0.4毫克EDTA、5毫克硫酸钠、柠檬酸钠、磷酸钠、碘化钠、30毫克氯化钠、溴化钠不干扰测定。

分析手续简述如下：取适量的试液置于25毫升容量瓶中，加入7.0毫升TPTZ溶液（1.562克2,4,6—三（2′—吡啶基）—对称—三嗪溶解在几滴盐酸中，用甘油＋水（2：1）混合液稀释到500毫升）和3～5毫升pH为4.0的醋酸盐缓冲液，用水稀释到约20毫升，在沸水浴上加热35分钟。冷却后加入2.5毫升高氯酸（60%），用水稀释到刻度，混匀，在535纳米处测量，1厘米比色皿，试剂空白溶液作参比（此法适用于测定10～100微克范围内的钌）。

在加入试样溶液后，按上述方法处理。溶液移入100毫升分液漏斗中，加25毫升水和10毫升硝基苯，摇5分钟，分出硝基苯溶液，在543纳米处测量，试剂空白溶液作参比（此法适用于测定4～40微克范围内的钌）。

2．1—戊基—4,6—二羟基—5—亚硝基吡啶—3—羧酸盐（简称PDHNPC)法[213]。

表 5-10 钌的光度法一览表

光度法测定的试剂和化合物	测定条件			最大吸收波长（毫微米）	ε或灵敏度（毫微克/厘米²）	参考文献
	介质酸度或 pH	萃取溶剂	测定范围（微克/毫升）			
1	2	3	4	5	6	7
硫氰化物	0.8～1.2*M* HCl	甲基异丁基甲酮	0～20.0	570	5.5×10^3	〔215〕
硫脲	6*M* HCl	50% 乙醇	0～18.0	620	4×10^3	〔216〕
苯基硫脲	4～5*M* HCl 80℃加热20分钟	氯仿	0.5～40.0	630	3.8×10^3	〔217〕
二苯基硫脲	4～5*M* HCl 80℃加热20分钟	氯仿	0.5～40.0	620	4.15×10^3	〔217〕
一硫脲—3—硝基邻苯二酸	7*M* HCl 85℃加热15分钟	40%乙醇	2.0～24.0	598	3.9×10^3	〔218〕
苎醌单肟	pH4.6～6.0蒸汽浴上加热2.5小时	氯仿	1.5～5.05	550	1.5×10^4	〔219〕
苯酰甲肟	pH4.5～9.0 98℃加热5分钟	异戊醇	0.5～7.0	535	65ng/cm²	〔220〕
α—糠偶酰单肟	pH6～7 沸水浴上加热10分钟	水	1.0～25.0	555	1.6×10^4	〔221〕
2—羟基环已—2,4,6三烯酮	pH4.5～6.0 沸水浴上加热10分钟	氯仿	0～5.7	415	1.87×10^4	〔222〕
3—亚硝基—4—羟基—5,6—苯并氧杂邻酮	pH5.5～8.0 蒸气浴上加热20分钟	正丁醇	0～7.4	520	1.04×10^4	〔223〕
肟基乙酰丙酮	0.3～0.4 *N*HCl 沸水浴上加热4分钟	甲基异丁基甲酮	1.0～12.0	550	4.28×10^3	〔224〕
肟基苯酰丙酮	pH3.5～4.5 沸水浴上加热10分钟	甲基异丁基甲酮	2.0～12.0	470	5.4×10^3	〔225〕
肟基二苯酰基甲烷	pH4.5 沸水浴上加热10分钟	氯仿	1.0～12.0	530	4.14×10^3	〔226〕
10—〔(1—甲基—3—哌啶基)—甲基〕吩噻嗪·盐酸盐	2*M* HCl 放置25分钟	水	0.32～6.4	515	6.7×10^3	〔228〕
乙基—α—肟基乙酰醋酸酯	pH4～6 煮沸15分钟	苄醇	0.1～18.0	470	1.05×10^4	〔227〕
10—〔(3—二甲胺)丙基〕吩噻嗪·盐酸盐	2.5*M* H_2SO_4	水	0.2～12.0	515	1.58ng/cm²	〔229〕
10〔2—(二乙基胺)乙基〕吩噻嗪·盐酸盐	0.1～2.2*M* H_2SO_4	水	2.0～9.0	515	5.35×10^3	〔230〕
吩噻嗪	pH0.8～3.8	水	0.16～3.4	500	27ng/cm²	〔231〕
1—戊基—4,6—二羟基—5—亚硝基吡啶—3—羧酸盐	pH4.0～5.0	水	0.7～2.8	535	4.2×10^4	〔211〕
钌＋氯化亚锡＋二安替吡啶甲烷	≤3.0*M* HCl沸水浴上加热10分钟	氯仿	1～100微克	455	3.3×10^4	〔232〕
2,4,6—三〔α′—吡啶基〕—对称—三嗪	pH2.2～4.0 87℃加热1小时	乙醇＋水	1.0～4.0	510	1.81×10^4	〔211〕
2,4,6—三〔α′—吡啶基〕—对称—三嗪	pH2.2～4.0 沸水浴上加热35分钟	甘油＋水	0.4～4.0	535	2.4×10^4	〔212〕
邻—羟基硫代苯酰肼	6～8*M* HCl	20%乙醇	0.44～8.8	540	1.38×10^4	〔233〕
硫代安替吡啉	pH1.0～4.5	水	0～20.0	700	5.5×10^3	〔234〕

顶级地质论坛 http://bbs.3001.com/

pH4.0～5.0的溶液在85°C加热1小时，钌与PDHNPC生成紫色的1：3的络合物，最大吸收在535纳米处，摩尔吸光系数高达 4.2×10^4，其灵敏度高于包括对亚硝基二甲基苯胺法（$\varepsilon=3.6\times10^4$）在内的现在应用的方法，钌的浓度在0.7～2.8ppm范围内遵守比耳定律。络合物的颜色可稳定数小时。钴、钯、铁也能与PDHNPC形成络合物，干扰测定，但是它们在室温时5分钟内即形成络合物，可被甲基异丁基甲酮预先萃取除去。锇有严重干扰，必须分离除去。测定2.0ppm钌时，可允许2.0ppm铜、5.0ppm镍存在。

分析手续简述如下：取钌的溶液（小于12毫升，含钌0～70.0微克）于25毫升容量瓶中，加10毫升pH为4.5的醋酸盐缓冲溶液，使溶液的pH值维持在4.0～5.0之间，加入2毫升0.6%PDHNPC的（*W*/*V*）乙醇溶液，混匀，在85°C水浴上加热1小时，冷却到室温（20～30°C），用水稀释到刻度，以试剂空白溶液作参比，在535毫微米处测量。

3. 光分解法

文献[214]报导了用光分解法破坏亚硝基络合物后，用光度法测定其中的钌。钌的亚硝基络合物异常稳定，不与硫脲、硫氰酸钠等试剂反应。以往要采取硫酸多次冒烟或用强氧化剂加热，蒸馏出四氧化钌的办法，破坏亚硝基络合物后再进行光度法测定。但亚硝基络合物在水溶液中或在二甲基亚砜，甲酰替二甲胺非水溶液中，在紫外光的照射下，络合物中的NO配位体被溶剂分子所取代，生成相应的酸式络合物：

$$[RuNOX_5]^{2-}\xrightarrow[A]{h\nu}[Ru(\text{Ⅲ})AX_5]^{2-}+NO$$

（$X^-=Cl^-$；Br^-；SCN^-。A＝溶剂分子）

含$K_2[RuNOCl_5]$、$K_2[RuNOBr_5]$和$K_2[RuNOI_6]$的6*N*盐酸溶液，放在1厘米厚的石英皿中，在ДРТ—1000石英水银灯下照射15分钟，破坏亚硝基络合物后，从皿中取出2毫升经过光分解的溶液，加入0.5毫升10%的硫脲水溶液，在50°C加热10分钟，冷却，溶液在650纳米处测定吸光度。$(1.3\sim3.5)\times10^{-4}$克离子钌/升浓度范围内，溶液的摩尔吸光系数是个恒定值：$(2.65\pm0.01)\times10^3$。在$(0.8\sim1.3)\times10^{-4}$克离子/升范围内，摩尔吸光系数为$2.20\times10^3$。用此法可以简便地测定亚硝基络合物中的钌（在$0.8\sim3.5\times10^{-4}$克离子/升范围内）。盐酸酸度在1～10*M*之间，对光分解没有影响。方法中选用了6*M*盐酸，因为这也是硫脲显色的最佳酸度。光照射时间在10～15分钟范围内，对测定结果无影响。如果$K_2[RuNOCl_5]$和$K_2[RuNOBr_5]$的二甲基亚砜（ДМСО）溶液在紫外光照射下，光分解产物是$Ru(ДMSO)_4Cl_2$和$Ru(ДMSO)_4Br_2$，具有很深的颜色，它们的摩尔吸光系数分别为3.96×10^3和3.50×10^3。可以用来作为光度法测量亚硝基络合物中钌的方法。

第三节　动力学法

动力学法是利用反应速度来测定微量元素的分析方法，反应速度可以通过反应过程中反应物或反应产物浓度的变化来求得，浓度的变化可以通过光度法、荧光法、电流法、电导法等方法来测量，最常用的是光度法，这种测量方法的灵敏度和精密度都比较好，所用的仪器简单、操作方便、而且便于自动化。

用于动力学分析方法中的化学反应称为指示反应，在贵金属分析中用得最多的指示反应是催化反应，诱导反应次之。以催化反应为指示反应的动力学法的灵敏度很高，理论上

可测定低至每毫升只有10^{-17}克分子浓度的物质[256]。但是因为试剂和溶剂不纯，器皿不够清洁，在指示反应中存在非催化反应，致使灵敏度下降，实际灵敏度在10^{-8}～10^{-12}克/毫升之间[257]，和中子活化、荧光法、无火焰原子吸收分光光度法的灵敏度大致相当，但是所用的仪器设备，都比这三个方法简单得多。因催化反应的速度受环境温度变化的影响，器皿壁对催化剂的吸附以及溶液中悬浮微粒的影响，动力学法的精密度一般较差，但是某些测定体系的重现性很好，不逊于中子活化等方法。

贵金属具有良好的催化性能，因之动力学法普遍地应用于贵金属分析中。岩石、矿物等地质样品以及选矿、冶炼的中间产品中锇、钌的例行分析，几乎都用动力学法来完成的。

一、测量方法

在实际应用的动力学法中，大多数是一级反应。有一些较高级的反应，把它们的条件固定后，也可以简化为一级反应。

一级反应的测量和计算方法，已编入书刊中[258]以锇催化的反应为例，Ce^{4+}(黄色)+As^{3+}(无色)$\xrightarrow{Os}$$Ce^{3+}$(无色)+$As^{5+}$(无色)作了简明扼要的数学推导：催化反应速度$V=K[Ce^{4+}][As^{3+}][Os]$，当$[As^{3+}]\gg[Ce^{4+}]$时在反应中$[As^{3+}]$可以视为不变，因此，$V=K[Ce^{4+}][Os]$。反应速度的微分表示式为$V=\frac{-d[Ce^{4+}]}{dt}$，$V=\frac{-d[Ce^{4+}]}{dt}=K[Ce^{4+}][Os]$，将上式变换成$\frac{-d[Ce^{4+}]}{[Ce^{4+}]}=K[Os]dt$，将上式积分，得$-\log[Ce^{4+}]=K[Os]T$

根据以上公式，可以得到三个测量方法的数学关系式：

1）固定浓度法。$[Ce^{4+}]$为常数，$1/T=K'[Os]$，即$[Os]$与测量时间T的倒数成直线关系。

2）固定时间法。用光度法来测定$[Ce^{4+}]$时，固定测量时间，T为常数。吸光度$A=\log I_0/I=abc$，$c=A/ab=[Ce^{4+}]$，a和b亦为常数，故$\log 1/A=K'[Os]$。$[Os]$与$\log 1/A$成直线关系。

3）斜率法。在催化反应过程中，不同时间T_1、T_2、T_3……测定变化中$[Ce^{4+}]$的吸光度A_1，A_2，A_3……，以时间T为横坐标，$\log 1/A$为纵坐标，画出一条$\log 1/A$-T的直线，该直线的斜率$\frac{\log 1/A}{T}$与$[Os]$成正比。

三种测量方法各有特点。固定浓度法适用于浓度较高的样品，测量的精确度高；固定时间法更为灵敏，能测浓度更低的样品，测量快速，且利于自动化测量。经常应用的是以上两种方法。斜率法可以测量较多的实验值，来求得斜率的平均值，精确度高。但是在一次测定中，要测量多次，不如前两种方法简便。

在催化反应中，利用反应物或反应产物浓度的变化来测定催化剂的浓度，这是最常用的方法。但是也可以利用动力学法来测定影响催化剂活性的物质，如阻化剂和活化剂。例如I^-能催化$Ce^{4+}+As^{3+}$的反应，Ag^+和Au^{3+}能抑制碘的催化作用，利用这一指示反应，可以测定阻化剂Ag^+[259]和Au^{3+}[260]的浓度。Se和Te可以催化$SnCl_2$还原EDTA-Co^{3+}的反应，Au的存在能够活化Se和Te的催化作用，使催化反应速度大大提高，利用上述反应可

以测定活化剂Au的浓度(1)。

二、金

金的动力学法的研究工作进展不大，已经报导的资料屈指可数，这些方法的灵敏度欠佳，重现性较差，到目前为止，还没有一个方法得到广泛的实际应用。

在已发表的金的动力学方法中，灵敏度和重现性较好的方法是：Ce^{4+}-Hg_2^{2+}-H_2SO_4体系[263,264]。该体系属于氧化还原反应。利用氧化还原作用作为指示反应的动力学法，灵敏度和重现性较好。该方法的灵敏度为10^{-3}微克/毫升，测定0.023克/吨样品（8次）的变差系数是10%(2)。

金(Ⅲ)催化Ce^{4+}-Hg_2^{2+}体系的反应可用下式来表示[263]：

$$Au^{3+} + 2Hg_2^{2+} = Au^{+} + 2Hg^{2+}$$

$$Au^{+} + 2Ce^{4+} = Au^{3+} + 2Ce^{3+}$$

Ce^{4+}/Ce^{3+}与$2Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$之间氧化还原电位的差别不大，没有催化剂Au^{3+}存在时，高铈与亚汞之间的氧化还原反应实际是不进行的。可能是Au^{3+}分裂了双原子的亚汞$(Hg-Hg)^{2+}$键[257]，生成了单原子的亚汞，使单原子的亚汞与高铈之间迅速发生氧化还原反应。

在Au^{3+}催化Ce^{4+}-Hg_2^{2+}-H_2SO_4体系中，催化反应的快慢，与试剂$Hg_2(NO_3)_2$存放的时间有关，如用存放已久的硝酸亚汞来配制溶液，则催化反应进行得很慢，甚至不发生反应，使用了新制备的硝酸亚汞，反应速度大大地提高。硝酸亚汞浓度在$(1\sim9)\times10^{-3}M$范围内，反应速度随着亚汞的浓度线性地增加，当进一步增加Hg_2^{2+}浓度时，导致析出亚汞盐的沉淀。高铈的浓度在$1.2\times10^{-3}\sim1.2\times10^{-2}M$范围内不影响反应速度，硫酸的浓度在$0.5\sim2.0M$之间对反应速度没有影响。在$2\times10^{-3}\sim3\times10^{-2}$微克/毫升范围内，金的浓度与反应速度是线性关系。

当测定$4\times10^{-8}M$金时，允许下列离子存在：10000微克的Ni^{2+}、Ag^{+}；20000微克的Mn^{2+}、Cu^{2+}；1000微克的Cd^{2+}、Zn^{2+}；100微克的Tl^{+}；50微克的Pb^{2+}、Fe^{3+}、Os^{8+}、In^{3+}和10微克的Ru^{3+}、Ga^{3+}。Ir^{4+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}有干扰，仅允许1微克。

分析手续(2)简述如下：于10毫升比色管中，加入0～0.5微克金的标准溶液（配制在$0.07N$的硫酸铈铵中），以$0.07N$的硫酸铈铵溶液补足至1毫升，用$1.2N$硫酸溶液稀释至10毫升，摇匀，与试样同时放入30°C的恒温水浴中，放置半小时，加入2毫升$0.064N$硝酸亚汞溶液，启动秒表，摇匀，再在水浴中放置20分钟，在1厘米的比色皿中，波长为420毫微米，在72型分光光度计测量吸光度A，以$\log 1/A$-$[Au^{3+}]$作图。

其它的金的动力学法见下表

三、银

动力学法测定银的资料较多，大体可分为三种类型：1）Ag^{+}催化过硫酸盐氧化有机试剂及Ce^{3+}，Mn^{2+}；2）催化亚铁氰化物（或五氰-氨络铁酸盐）中配位体的取代反应，即其中的配位体CN（或NH_3）与α，α'-联吡啶（或亚硝基苯）交换；3）Ag^{+}阻化I^{-}催化Ce^{4+}与As^{3+}(或Sb^{3+})的反应。

（1）阮大文、陈国树，催化—分光光度法测定矿石中微克量的金，1978。

（2）黄　超、张仁基，催化比色测定岩石中的痕量金，1977。

表 5-11 金的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
Fe^{3+}—硫脲	酸性介质	67～2000		Cu^{2+}、Hg^{2+}、I^-、F^-、PO_4^{3-}和酒石酸有干扰	〔265〕
Fe^{3+}—N—甲基硫脲	酸性介质	2～40		Zn^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Cd^{2+}、Bi^{3+}、Ca^{2+}和Mg^{2+}不干扰。Hg^{2+}、Ag^+、Cr^{3+}有干扰	〔266〕
Ag^+—Fe^{2+}	pH1.8	3×10^{-5}～6×10^{-5}（微克）	3×10^{-7}（微克）	100倍的Ru；1000倍的Pt、Ir、Rb、Co、Ni、Cu、V；10^4倍的Mn、Re、Mo、U和10^5倍的Os、W、Zn、Cl^-、NO_3^-不干扰	〔267〕
联吡啶—亚铁氰化钾	pH5～7	3.26～29.6		允许0.15倍的Cu^{2+}、Sn^{2+}；0.3倍的As^{3+}；0.6倍的Tl^{3+}，Bi^{3+}；1.2倍的Pb^{2+}；6倍的Br^-、I^-、SO_4^{2-}和12倍的Cl^-，CN^-、$S_2O_3^{2-}$存在	〔268〕
五氟—氨络铁酸盐—3—(2—吡啶基)—5,6—双—(4—磺基苯)1,2,4三嗪	pH4.8	0.1～3.0	0.1	Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Al^{3+}，Mn^{2+}不干扰。Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ag^+、Hg^+、$S_2O_3^{2-}$、S^{2-}有干扰	〔270〕
6—巯基嘌呤—NaN_3—I_2	pH6.0±0.1	0.02～1.0	0.01	2.5倍的Rh^{3+}、Ru^{3+}、Pt^{4+}；50倍的Co^{2+}、Ni^{2+}；500倍的Ca^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、U^{6+}、Ce^{4+}及大量碱金属不干扰。Pd^{2+}、Ir^{2+}、Os^{3+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+严重干扰	〔269〕
I^-—Ce^{4+}—As^{3+}	0.3MH_2SO_4	0.2～0.02	0.142	10倍的Ni^{2+}、Co^{3+}、Mo^{6+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Pt^{4+}、Rh^{3+}、Mn^{2+}、IO_3^-不干扰。Ir^{4+}、Bi^{3+}、有干扰	〔260〕
EDTA钴（Ⅲ）盐—氯化亚锡—硒	0.5M HCl	0.033～0.66	0.033	20倍的Al^{3+}、Bi^{3+}；30倍的Pb^{2+}、Cd^{2+}；100倍的NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cr^{3+}不干扰。Pt^{4+}、Pd^{2+}、Ag^+、Fe^{3+}、Cu^{2+}干扰测定	（1）

第一类的方法较多，有的方法已应用于成分复杂的地质样品中。其中进行广泛研究的是Ag^+催化过硫酸盐氧化对氨基苯磺酸。

$$Ag^{2+} + H_2N-C_6H_4-SO_3H = Ag^+ + 红色产物$$

$$Ag^+ + S_2O_8^{2-} = Ag^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

前一个反应是很快的，决定催化反应速度的是后一个反应，即Ag^+氧化到Ag^{2+}。这个催化体系的选择性较好，但是灵敏度差，仅2微克/毫升。当能与银络合的含氮试剂（如

（1）阮大文，陈国树，催化—分光光度法测定矿石中微克量的金，1978。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

联吡啶，邻菲啰啉，乙二胺）加入后，与Ag^{2+}形成很稳定的络合物，降低了Ag^{2+}/Ag^{+}的氧化还原电位，使Ag^{+}氧化到Ag^{2+}的反应加速进行。因而这些含氮试剂起了活化剂的作用，增强了Ag^{+}的催化性能，提高了测定方法的灵敏度。使用联吡啶或乙二胺作为活化剂时，方法的灵敏度分别达到4×10^{-4}和1×10^{-3}微克/毫升银。

加入活化剂后，提高了方法的灵敏度，可以扩大某些干扰离子的允许量，例如没有活化剂存在，仅允许Cu^{2+}存在0.6微克[284]，加入乙二胺后，可允许Cu^{2+}50微克(1)。但是活化剂的加入，也提高了某些离子对该体系的催化活性，对这些离子的允许量大为减少。例如加入乙二胺后，对Ni^{2+}，Co^{2+}的允许量由＞10毫克骤减到0.5微克。

使用过硫酸钾—对氨基苯磺酸—乙二胺体系测定银的分析手续(1)：吸取含有0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8和1.0微克银的标准溶液（用硝酸银配制）于25毫升比色管中，加入5毫升pH＝8.3的硼砂—硼酸缓冲溶液、0.4毫升0.28%的乙二胺水溶液、0.8毫升0.84%的对氨基苯磺酸水溶液，用水稀释至10毫升，在25°C的水浴中恒温15分钟，加入2毫升2.7%的过硫酸钾的水溶液，摇匀。在恒温水浴中放置18分钟后，于72型分光光度计上测量吸光度（425毫微米，3厘米比色杯，水为参比）。绘制银的浓度与对应的吸光度的校正曲线。

含银的样品溶液同样处理，根据测得的吸光度，从校正曲线上查出溶液中银的浓度。

近年来报导了用全自动的流动液流法（flow—Stream method）催化测定银（过硫酸钾—对氨基苯磺酸体系)[273,274]，提高了测定方法的重现性，相对标准偏差为±6.0%。

除了用对氨基苯磺酸作为过硫酸盐氧化的作用物外，还有采用直接绿[285]、金橙莲O[286]、邻苯二酚紫[287]等试剂。这些方法与过硫酸盐—对氨基苯磺酸体系相比，在灵敏度和选择性方面没有太大的差别。

文献[277]介绍，Ag^{+}能催化过硫酸盐氧化8—羟基喹啉—5—磺酸，用荧光法测量反应速度。方法的精密度很高，当测量0.772ppm Ag时，相对标准偏差只有0.38%。方法的灵敏度也好，可测量低至6ppb的样品。

利用过硫酸盐氧化Ce^{3+}、Mn^{2+}为指示反应的银的催化比色法，灵敏度较差。

Ag^{+}催化Mn^{2+}—$S_2O_8^{2-}$体系的方法，报导得较早[262]，也应用于样品分析中[278]。方法的最佳条件是：0.73$M$$H_3PO_4$，$6\times10^{-4}M$$Mn^{2+}$，2克过硫酸钾，加热10分钟。〔$Ag^{+}$〕在0.02～0.24微克/毫升范围内，$MnO_4^{-}$的吸光度与〔$Ag^{+}$〕成直线关系。但是不通过零点，空白值很大。

利用$S_2O_8^{2-}$-Ce^{3+}体系测定Ag^{+}的动力学法[279]，灵敏度很低，为0.2微克/毫升。催化反应的反应产物Ce^{4+}呈黄色，有两个吸收峰，最大吸收峰在紫外区（λ＝330纳米），用此波长测定，灵敏度稍高。银的测量范围是0.2～24微克/毫升。如若在410纳米处测量，成直线关系的银的测量范围是4～60微克/毫升。测量的最大误差是11.6%。

银离子催化亚铁氰化物中配位体的交换反应，其机理是Ag^{+}把亚铁氰化物中的CN^{-}夺出，形成银氰络离子，随即配位体联吡啶[280,281]，或亚硝基苯[95]进入亚铁氰化物中，取代一个或几个CN^{-}，形成红色络合物。因为反应是在酸性介质中进行的，银氰络离子被分解，CN^{-}又以HCN状态逸出体外，使Ag^{+}再生，如此使反应循环进行。反应按下式进行：

（1）张肇宏，催化比色法测定矿石中的微量银，1977。

表 5-12　银的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
$K_2S_2O_8$—对氨基苯磺酸—乙二胺	pH 8.3	0～0.0833	0.01	在测定0.5微克银时，20倍的 Pt^{4+}、Hg^{2+}、Pd^{2+}、Cr^{3+}、Au^{3+}；100倍的 Cd^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}；200倍的 Tl^{3+}，Te^{4+} 及大量的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+ PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 不干扰测定。Co^{2+}、Ni^{2+}、Rh^{3+}、Ir^{3+} 有干扰	(1) 〔274〕
$K_2S_2O_8$—对氨基苯磺酸—联吡啶	pH 4.4	0.125～4.0	0.1	Ca^{2+}、Mg^{2+}、NO_3^-、SO_4^{2-}、F^- 不影响银的测定。Fe^{3+}、Hg^{2+}、CN^-、$S_2O_3^{2-}$ 有干扰	〔273〕
$K_2S_2O_8$—水杨酸—联吡啶	pH6.0～6.3	0.0043～0.039	0.0043	测定0.0215ppm银，1000倍的 SO_4^{2-}、Cl^-、PO_3^-、$C_2O_4^{2-}$、V^{5+}、Os^{4+}、Cd^{2+}、Tl^{3+}；100倍的 Cu^{2+}、$Cr_2O_7^{2-}$、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Pt^{4+}、Sn^{4+}；10倍的 Au^{3+} 不干扰。Hg^{2+} 有干扰	〔275〕
$K_2S_2O_8$—溴代连苯三酚红—邻菲啰啉	pH 2.0	0.001～0.013	0.2ppb	Ni^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Rh^{3+}、Pt^{4+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Au^{3+} 不影响银的测定。Co^{2+}、Fe^{3+}、Pd^{2+} 有干扰	〔276〕
$K_2S_2O_8$—8—羟基喹啉—5—磺酸	pH 2.2	0.006～30	0.006	6倍的 Hg^{2+}，40倍的 Cu^{2+}，60倍的 Ca^{2+}、大量的 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ba^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、ClO_4^-、Cl^- 不干扰。Zn^{4+}、Au^{3+} 有干扰	〔277〕
$K_2S_2O_8$—Mn^{2+}	0.73M H_3PO_4	0.002～0.024	0.001	在测定0.1微克银时，允许0.6毫克 Fe^{3+}，8毫克 Zn^{2+}，15毫克 Pb^{2+}，7毫克 Cl^- 和70微克 Cu^{2+}，50微克 Ni^{2+} Co^{2+} 和 Pd^{2+} 有干扰	〔262〕
$K_2S_2O_8$—Mn^{2+}	稀磷酸介质	0.0025～0.025	1×10^{-6}%	双硫腙萃取分离后测定	〔278〕
$K_2S_2O_8$—Ce^{3+}	pH 0.3～1.1 H_2SO_4 介质	0.2～24	0.2	30倍的 Co^{2+}、Se^{4+}；50倍的 Cu^{2+}；70倍的 Pb^{2+}、In^{3+}、Te^{6+} 及100倍以上的 Hg^{2+}、Zn^{2+}、Tl^{3+}、Cd^{2+}、Mg^{2+} 不干扰。Cr^{3+}，酒石酸、柠檬酸有干扰	〔279〕
$K_4[Fe(CN)_6]$—联吡啶	pH 3.2	0.00833～0.0833	0.00833	在测定1微克银时，10倍的 Ni^{2+}、Co^{2+}；5倍的 Cd^{2+}，4倍的 Sn^{4+}；2倍的 Ir^{3+}、Au^{3+} 不干扰。 2倍的 Fe^{3+} 正干扰；10倍的 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}；2倍的 Mn^{2+}；1.7倍的 Pd^{2+} 负干扰	(2) (3)

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 5-12

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
$K_4[Fe(CN)_6]$—联吡啶	pH5.0～7.0	0.180～32.36		Cd^{2+}、Sn^{2+}、Bi^{3+}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}不干扰 Cu^{2+}、Pb^{2+} 有干扰	〔268〕
五氰—氨络铁酸盐—3—(2—吡啶基)—5,6—双—(4—磺基苯)1,2,4三嗪	pH 4.8 醋酸盐缓冲液	0.02～0.5		Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Tl^{3+}、Mn^{2+}、Cl^- SO_4^{2-} 不干扰 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}、Au^{3+}、Hg^{2+}、$S_2O_3^{2-}$、S^{2-} 有干扰	〔270〕
硝基苯甲醛—邻—二硝基苯	稀 NaOH	0.02～0.2	0.02	Cu^{2+}、Hg^{2+} 严重干扰	〔287〕

（1）张肇宏，催化比色法测定矿石中的微量银，1977。

（2）叶恩霞等，矿石中微量银的催化比色测定，1977。

（3）陈国树，催化动力学法测定微量银，1979。

$$[Fe(CN)_6]^{4-}+3bipy\xrightarrow{Ag^+}[Fe(bipy)_3]^{2+}+6CN^-$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-}+RNO\xrightarrow{Ag^+}[Fe(CN)_5RNO]^{3-}+CN^-$$

上式中bipy为联吡啶，RNO为亚硝基苯。

这类反应中用得较多的是α，α'—联吡啶与亚铁氰化钾的反应。方法的灵敏度为10^{-3}ppm左右。在室温时Ag^+对亚铁氰化钾与α,α'—联苯胺反应的催化性能微弱，硝酸银的浓度在$4\times10^{-7}M$，在25°C反应5小时，光吸收只有6.4%〔288〕。当溶液加热，催化反应迅速剧增，但非催化反应也随之增加，空白值增大，一般采用在55～60°C加热数分钟，马上在水中冷却。反应在弱酸性的介质中进行，用醋酸—醋酸钠作为缓冲液，使介质的pH值保持3.2〔280〕，用固定时间法测定时，0.00833～0.0833微克银/毫升之间，Ag的浓度与亚铁——联吡啶红色络合物的吸光度成线性关系。Au^{3+}、Hg^{2+}、Pt^{4+}、Pd^{2+}严重干扰Ag的催化测定。当溶液中含银在2×10^{-7}～1.6×10^{-6}摩尔/升时，方法的测定误差≤8.2%〔288〕。

与此类似的反应，在pH4.6的醋酸—醋酸铵缓冲溶液中，银催化五氰氨络铁酸盐与3-(2-吡啶基)-5,6-双-(4-磺基苯) 1，2，4三嗪反应，生成紫色的反应产物，通过测量紫色络合物的吸光度来求得溶液中银的浓度。银的测量范围是0.02～0.5ppm。反应可在室温（25°C）中进行，溶液不必加热。方法的相对标准偏差小于5%〔270〕。

研究Ag^+阻化I^-催化Ce^{4+}—As^{3+}（或Sb）体系的资料较多〔259,260,289〕。阻化反应属于间接测定，不如直接测定方便，形成络合物或者能氧化或还原I^-或Ag^+的离子均有干扰。当碘离子的量固定时，利用Ag^+的阻化反应，可测定0.005～0.05微克的银〔290〕。Au^{3+}、Hg^{3+}同样有阻化I^-的催化作用，干扰测定。

现将近十年来发表的有关银的动力学法资料列于表5-12中（1970年以前的方法已收集在银的专著中）。

四、铂

以氧化还原作用为指示反应的铂的动力学法较少，近年来发表的文献中以多相催化和

阻化反应为主。

胶态铂具有催化甲酸盐还原次甲基兰的性质[302]，溶液中的胶态金起助催化的作用。在含有铂的溶液中，加入一定量的金和加入硫酸及高氯酸，加热蒸发直至冒烟，逐去氯根后，把甲酸钠溶液和琼脂溶液（稳定剂）加入到残渣中，加热，使铂和金还原成金属，生成胶态溶液。溶液中的胶态铂具有使甲酸钠还原次甲基蓝（即使次亚基蓝褪色）的催化活性。Ag^{+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等离子干扰测定。测定前需要用汞共沉淀法富集铂，与干扰离子分离。然后将汞齐在500°C下灼热，将汞挥发除去。用此分离法，钯不能除去，以后会干扰铂的测定。

铂具有和钯同样的性能，也能催化甲酸还原磷钼酸的反应。反应条件见钯的催化比色法[299]。

在pH6时，Pt^{4+}与6-巯基嘌呤形成组成为1：4的稳定络合物。因此铂能阻止6-巯基嘌呤对叠氮化钠与碘的诱导反应[303]。加入等量的I_2溶液，在同样的反应条件下，消耗的碘与铂的浓度成反比关系，用硫代硫酸钠溶液滴定未消耗的碘，并计算出消耗的碘量，进一步求得溶液中铂的浓度。当滴定体积为5毫升时，测定的分析范围是0.5～7微克。平均误差为5.8%。

微量的H_2PtCl_6具有催化二氯化锡还原磺基水杨酸铁（Ⅲ）的作用[304]，反应是在pH为0.4～0.6的硫酸介质中进行的，如用同样pH值的盐酸介质，非催化反应增快。当pH小于0.40时，吸光度减小，因为磺基水杨酸铁的络合物被破坏了。反应温度选用15或25°C。此时非催化反应较小。此法的灵敏度为2.5×10^{-2}微克/毫升。在测定7.53×10^{-2}微克/毫升铂时，变差系数是9.5%。此法无选择性，所有贵金属及TeO_4^{2-}、SeO_4^{2-}、Co^{2+}均有严重干扰。

表 5-13 铂的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
甲酸盐—次甲基兰—金	pH 2.5～4	0.001～0.01		Ag、Hg、卤素、硫氰酸盐、溴脲干扰测定	[302]
6—巯基嘌呤—叠氮化钠—碘	pH 6	0.1～1.4	0.02		[303]
磺基水杨酸铁—氯化亚锡	pH 0.4～0.6（H_2SO_4介质）	0～0.33	0.025	无选择性，所有贵金属及硒、碲均有干扰	[304]
鲁米诺—过氧化氢（化学发光法）	pH 11.8	0.0016～300 ppb	$n\cdot10^{-5}$（微克/升）		[305]

五、钯

以氧化还原反应为指示反应的钯的催化法有$Mn^{3+}+Cl^{-}$[293]，$Hg_2^{2+}+Ce^{4+}$[297]和$Cr_2O_7^{=}+Cl^{-}$(1)等体系。

文献介绍[293]，在$Mn^{3+}+Cl^{-}$反应体系中，非催化反应很小，有良好的重现性。钯的浓度在0.004～0.040微克/毫升之间，与反应速度成线型关系。其它铂族金属和金不干扰

（1）何家良、张志鸿、唐宏，矿石中微量钯的催化比色，1979。

钯的测定。在测定0.02微克钯/毫升时，可允许35倍的铱，40倍的铂和100倍的钌、铑、金存在。方法的精确度为5%。该法已应用于岩石矿物分析中[294]。

分析手续[293]简述如下：在50毫升烧杯中，加入4毫升0.023M的Mn^{3+}(硫酸盐)溶液和4毫升5M氯化钠溶液，在打开秒表的同时，加入1M盐酸的二氯化钯溶液（内含0.05到0.3微克的钯）和1M盐酸溶液共2毫升（钯溶液不足2毫升时，用1M盐酸补足，使之总体积为10毫升）。在6分钟内，每隔1分钟测量一次溶液的吸光度（在490纳米处），并求出tanα(tan$\alpha=\Delta A/\Delta t$)，用斜率法测定钯的浓度。以钯的浓度与相对应的tanα作图，绘制工作曲线。测得样品溶液的tanα后，从工作曲线上求出溶液中钯的浓度。

在这方法的基础上，资料(1)改用催化滴定法测定矿石、岩石中的微量钯。并通过实验，确定了该催化反应是一级反应。

Pd^{2+}能催化Ce^{4+}氧化Hg_2^{2+}，其机理与金催化Ce^{4+}-Hg_2^{2+}体系[263]相同。文献[297]报导，将丙酮引入该体系中，反应速度显著加快，比不加丙酮者约快70倍。该方法的测定钯的范围是0.0015～0.012ppm，它用于测定岩石、矿物中10^{-9}克的钯。在测定0.02微克钯时，允许1.0毫克的Li^+；6.6毫克的Na^+；11.5毫克的K^+以及800倍的Fe^{3+}、Cu^{2+}；200倍的Pb^{2+}；160倍的Co^{2+}；4000倍的Ag^+；20倍的Pt^{4+}、Se^{4+}、Fe^{4+}；5倍的Rh^{3+}。Au^{3+}和Ir^{4+}有干扰。

资料报导(2)，利用Pd^{2+}能催化$Cr_2O_7^{2-}$氧化Cl^-的反应体系，测定矿石中的微量钯，用光度法监测黄色$Cr_2O_7^{2-}$离子浓度的变化，来求得溶液中Pd^{2+}的量。该方法先用铅试金法富集矿石中的钯于银合粒中，银合粒被硝酸溶解后，用双十二烷基二硫代乙二酰胺萃取钯，萃取液蒸干并破坏有机物后，用催化比色测定，可测定矿石中0.00x克/吨的钯。

在分析化学中多相催化反应应用得较少，因为它存在难以克服的缺点；不易控制反应条件，用于定量分析时重现性较差。然而可以使用适当的反应条件，使多相催化剂高度分散，可以使其缺点降低到最小限度。

文献[295,298]报导，钯能催化次亚磷酸还原染料的反应，把带色的染料还原成隐色基染料。其反应机理[298]是：

$$Pd^{2+}+H_2PO_2^-+H_2O=Pd+H_2PO_3^-+2H^+ \quad (1)$$

$$H_2PO_2^-+H_2O\xrightarrow{Pd}H_2PO_3^-+H_2 \quad (2)$$

$$H_2\xrightarrow{Pd}\text{活性}H_2 \quad (3)$$

$$\text{染料}+\text{活性}H_2=\text{隐色基染料} \quad (4)$$

该催化反应中有个诱导期，诱导期的长短与Pd^{2+}的浓度有关。Pd^{2+}量高时，诱导期短，反之诱导期长。

试验了各类染料的性能，其中包括三苯甲烷染料类的孔雀绿、亮绿、乙基紫、甲基紫、结晶紫、毛罂蓝O、羊毛绿B、羊毛罂红。属于偶氮染料类的甲基橙、甲基红，属于磺酞染料类的甲酚红、甲酚紫、溴甲酚紫、溴甲酚绿、酚红，属于噻嗪染料的次甲基蓝、劳氏紫。其中羊毛罂红的氧化态或还原态都很稳定，而且具有足够高的摩尔吸光系数，它适合于用固定时间法测量。酚红的性能也很好，适用于固定浓度法。羊毛罂红的使用浓度

（1）庄丽亨，利用锰（Ⅲ）氧化氯离子的动力学反应测定微量钯，1978。

（2）何家良、张志鸿、唐宏，矿石中微量钯的催化比色，1979。

是$1.9\times10^{-6}\sim4.7\times10^{-7}M$。酚红的浓度是$1.0\times10^{-5}\sim1\times10^{-6}M$。

除了次亚磷酸外，还研究了抗坏血酸，氢醌、肼和盐酸羟胺等还原剂。发现使用这些还原剂后，不产生催化反应。

反应介质的酸度，以pH在1.5～2.5为宜，当pH值大于2.5或小于1.5时，诱导期增长，反应速度减慢。pH＞2.5、Pd^{2+}水解而丧失催化活性。

在测定0.25微克钯时，允许300(微克)F^-,500NO_3^-，1000PO_4^{3-},500Cd^{2+},500Co^{2+},1000Ni^{2+}，500Zn^{2+}；以下元素超过下列范围：5(毫微克) I^-，10S^-，10CN^-，5CNS^-，20S_2O_3，20$Fe(CN)_6^{2-}$时有阻化反应；下列元素超过允许范围时呈活化作用：0.5微克Cu^{2+}，0.35微克Hg^{2+}，2微克Mn^{2+},2.2微克Au^{3+}，0.25微克Os^{8+}，2微克Ru^{4+}，2微克Pt^{4+}，1.5微克Rb^{3+}，1.5微克Ir^{4+}，1.5微克钒，0.6微克Cr^{6+}，及0.5微克Mo^{6+}。

表 5-14 钯的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限(微克/毫升)	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围(微克/毫升)			
Mn^{3+}—Cl^-	5.5M H_2SO_4	0.004～0.04	0.004	35倍的铱，40倍的铂和100倍的钌、锇、金不干扰	〔293〕
Mn^{3+}—Cl^-	5.5M H_2SO_4	$10^{-5}\sim10^{-7}$%	0.01克/吨		〔294〕
Mn^{3+}—Cl^-	45%硫磷混酸	0.005～0.05	0.005	在测量0.025微克钯时，允许存在Ir^{4+}40倍，Ru^{3+}8倍，Rh^{3+}40倍，Pt^{4+}100倍，Au^{3+}400倍及Os^{8+}8倍	(1)
$Cr_2O_7^{2-}$—Cl^-	52%H_2SO_4	0.002～0.008	10^{-4}%	铅试金分离后测定	(2)
Ce^{4+}—Hg_2^{2+}	1N H_2SO_4	0.0015～0.012	10^{-3}克	5倍的Rh^{3+}，10倍的Ir^{4+}，20倍的Pt^{4+}、Se^{4+}、Te^{4+}，160倍的Co^{2+}，200倍的Pb^{2+}，4000倍的Ag^+及大量的Na^+、K^+、Li不干扰0.02微克钯的测定	〔297〕
酚红—$H_2PO_2^-$	pH1.5～2.5	2～6	1	在测定0.25微克钯时，允许300微克F^-，500微克NO_3^-，Cd^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}及1000微克PO_4^{3-}、Ni^{2+}存在	〔298〕
甲苯胺蓝—$H_2PO_2^-$	1N H_2SO_4	0.2～5		Ag^+、Hg^{2+}、Au^{3+}、Mo^{6+}、Cl^-、Br^-、I^-、S^{2-}、SO_3^{2-}及EDTA有干扰	〔295〕
Ag^+—Fe^{2+}	pH5.7	0～0.14ppm	0.0043ppb	Au^{3+}、Ir^{4+}和Fe^{2+}有干扰，Ni^{2+}、Co^{2+}和Cu^{2+}不干扰	〔280〕
磷钼酸—甲酸	约2N NaOH	0.02～0.2		Pt、Hg有严重干扰，Rh、Ir亦有干扰	〔299〕
6—巯基嘌呤—叠氮化钠—碘	pH6.0±0.1	0.1～1.4	0.02	允许一定量的其他铂族金属和Zn、Co、Ni、Fe存在	〔300〕
亚硝基R盐—$[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$	pH5.0	0.04～1.2	0.01	Pt^{4+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、PO_4^{3-}不干扰 Fe^{3+}、Hg^{2+}、Au^{3+}和Ag^+干扰	〔281〕

(1) 庄丽亨，利用锰(Ⅲ)氧化氯离子的动力学反应测定微量钯，1978。

(2) 何家良、张志鸿、唐宏，矿石中微量钯的催化比色，1979。

顶级地质论坛：http://bbs.5001.com/

用固定时间法时，钯的测定范围是2～6ppm，检测限1ppm，相对标准偏差为2%的精密度。

利用多相催化的方法，还有钯催化磷钼酸—甲酸体系[299]，促使甲酸还原磷钼酸生成磷钼兰的反应速度加速。金有助催化作用，金的加入能提高催化反应速度，当到达50微克，金的助催化作用保持恒定。反应是在强碱性（1～2*N*氢氧化钠）介质中进行，多次加入甲酸，反复煮沸溶液，使Pd^{2+}和Au^{3+}还原成单体，单体金使钯黑分散，提高催化反应速度。此方法的测定范围是0.02～0.2ppm。铂也有类似钯的性质，也可以利用这个体系作为铂的催化比色法。汞有干扰，需分离除去，铑和铱也有某种程度的干扰。

利用阻化反应测定钯的方法有6—巯基嘌呤—叠氮化钠—碘体系[281]。6—巯基嘌呤可诱导叠氮化钠与碘的反应。在pH为6时，Pd^{2+}能抑制该诱导反应。反应剩下的碘，用亚砷酸钠标准溶液滴定，淀粉为指示剂。从消耗的亚砷酸钠溶液的体积，可计算出溶液中Pd^{2+}的含量。此方法的分析范围是0.1～10微克钯。用微量滴定时可以测量0.01～0.1微克的钯。在测量0.04～0.180微克钯时，平均误差为±10.5%。铂（Ⅳ）有类似钯的阻化作用，但是铂（Ⅳ）与试剂的反应很慢。因此，可以在严格控制条件下，有50微克铂存在，不要分离和掩蔽，可以直接测定微克量的钯[303]。

六、铱

铱的催化比色法中较好的要算Ce^{4+}—As^{3+}体系。该体系的灵敏度高，非催化反应很小，干扰元素较少。我国的分析工作者早在1964年已经提出：在汞盐存在下，铱的硫酸络合物对Ce^{4+}—As^{3+}反应有强烈的催化作用，并可用于催化比色测定铱[309]。稍后拟定了测定方法[55,57]，并且被广泛应用于矿物原料分析中。铱的氯络合物的催化作用极微，硝酸盐次之，高氯酸盐表现较强的催化活性，但不稳定；铱的硫酸络合物活性最高。含铱的溶液蒸干后，用硫酸锂和焦硫酸钠的混合物（1：1）在570～600°C熔融，冷却后用水浸出，经这样处理，溶液中的铱具有高的催化活性，而且方法重现性较好。已经制备好的溶液，若加热，或者用高价锰、铬、铈等氧化剂处理，都可以迅速破坏其催化活性。在室温放置超过24小时，溶液中铱的催化活性会下降。反应是在硫酸介质中进行的，在0.5～2.0*N*范围内，对催化反应速度变化很小。该方法很灵敏，铱的测定范围，用固定浓度法时为0.6～6ppm，固定时间法为0.01～1ppb。下列元素不干扰测定：0.5毫克铁，2.5毫克的钴、镍、铜、银，0.2毫克的锑，铋，0.1毫克的硒、碲、铑，0.02毫克的钯。但是四价铂和碲有严重的负干扰，允许量仅0.2和0.01微克，有机胺也有严重的负干扰。钌、锇和碘离子有同样的催化作用，但是锇、钌易挥发除去，碘离子可被汞盐掩蔽。

测定手续[309]简述如下：取试液或含1微克铱的标准溶液于25毫升瓷坩埚中，加入0.5克硫酸锂—焦硫酸钠（1：1），0.5毫升硫酸和5滴高氯酸，置电热板上蒸发至三氧化硫白烟几乎冒尽（驱除锇、钌），补加1.5克硫酸锂—焦硫酸钠，盖上坩埚盖，在600°C马弗炉中熔融12分钟，取出，冷却。用15毫升水浸取熔块并使其溶解完全。溶液转入25毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，在25°C的水槽中恒温20分钟，加入1毫升0.08*N*的硫酸铈铵溶液（已恒温），迅速摇匀，同时开动秒表，用下述两种方法之一测定。

固定浓度法（铱量0.006～0.06微克）：把溶液倒入比色皿中，测定Ce^{4+}的吸光度退至$A=0.3$时所需的时间T（分），计算$1/T$值。

固定时间法（铱量0.0001～0.01微克），使溶液反应一个相同的时间再测量其吸光度

A，同时做试剂空白，测量其吸光度A_0，计算$\log 1/A$和$\log 1/A_0$值。

铱也有催化Ce^{4+}氧化Hg_2^{2+}的作用[310,311]，硝酸亚汞在0.01～0.1M浓度范围内，对催化反应速度的影响很小。在硫酸铈（Ⅳ）的浓度增大时，开始催化反应速度增加，以后变化很小。此法的非催化反应很小，接近于零。Ir^{3+}和Ir^{4+}的催化活性接近。Pt^{4+}和Rh^{3+}没有显示催化作用。方法的重现性较好，在测定0.24ppmIr时，标准偏差为0.017ppm。

利用高碘酸钾对铜（Ⅰ）的氧化反应作为测定铱的动力学方法[313]，通过试验，确定催化反应为一级反应。铱的氯络合物，硫酸络合物及硝基络合物对反应均有催化作用，但催化活性不一致，其中氯络合物的溶液最稳定。测定铱的最优条件为：$[OH^-]$在0.028～0.040M；$[IO_4^-]$在0.008～0.012M；$[Cu^{2+}]$在0.0002～0.0004M之间。当温度低于9°C，反应基本停止。当反应温度高于9°C时，随温度上升，催化反应速度急剧地加快，非催化反应速度也在增加，但非常缓慢，因此，可以通过温度的改变来调整测定范围。250倍铱量的金、银、铂、钯；125倍的铁、钴、镍、铅、锡、铬以及和铱量相当的锇、钌和铑都不干扰测定。阴离子中主要是碘化物能引起较大的负误差。方法的灵敏度为0.00014ppm，误差不大于5%。

铱对下列反应具有催化作用[314]：

表 5-15　铱的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
Ce^{4+}—As^{3+}	0.5～2.0M H_2SO_4	0.01～0.1 ppb	0.01 ppb	Au^{3+}、Ag^+、Rh^{3+}、Pd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}不干扰测定 Pt^{4+}和Te^{4+}有严重干扰	[309]
Ce^{4+}—Hg_2^{2+}	稀硫酸介质	0.1～1.0	0.002克/吨	Pt^{4+}、Rh^{3+}不干扰测定	[310]
Mn^{3+}—Hg_2^{2+}	6N H_2SO_4	0.02～0.25	0.03	10倍的Au^{3+}，100倍的Pt^{4+}、Pd^{2+}、Rh^{3+}、Os^{3+}不干扰，Ru有干扰	[312]
Cu^{2+}—KIO_4	0.03M KOH	0.0002～0.006	0.14 ppb	250倍的Au^{3+}、Ag^+、Pt^{4+} Pd^{2+}，125倍的Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{4+}、Cr^{3+}及等量的Os^{5+}、Ru^{4+}、Rh^{3+}不干扰0.004ppmIr的测定	[313]
$Cu(H_4TeO_6)_2^{2-}$—BrO^-	pH 10～11	0.001～0.007	0.5 ppb	等量的Rh^{3+}、Cr^{3+}；10倍的Os^{3+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}；50倍的Pd^{2+}，100倍的Ru^{3+}；1000倍的Se^{6+}、Bi^{3+}、Au^{3+}、Sn^{2+}、Sb^{3+}、Mo^{6+}、As^{3+}、Zn^{2+}及10000倍Pt^{4+}不影响6.25×10^{-3}ppm Ir的测定	[314]
加速$NaIO_4$的光分解	pH 7.1	0.02～0.2	0.0157	Os^{4+}不干扰。允许2.5倍Hg^{2+} Rh^{3+}；12倍的Pt^{4+}、Au^{3+}、Ru^{3+}、Pd^{2+}和Re^{3+}；50倍的Ag^+和EDTA	[315]
偏钒酸铵—甲基二苯胺—4—磺酸	≈2M H_2SO_4	0.04～15	0.2 ppb	100倍的Pt^{4+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、50倍的Pd^{2+}、Rh^{3+}不影响铱的测定	[316]

顶级地质论坛 http://bbs.3001.com/

$$2Cu(H_4TeO_6)_2^{2-}+BrO^-+H_2O+2OH^- \longrightarrow 2[Cu(OH)_2(H_4TeO_6)_2]^{3-}+Br^-$$

利用上述反应作为指示反应，可测定微量铱。方法的检测限为5×10^{-4}ppm。测定3.84×10^{-3}ppmIr^{3+}时，标准偏差为0.33×10^{-4}ppm。K_2IrCl_6，K_3IrCl_6和$K_2Ir(OH)_6$的催化活性相一致，氯化铱（Ⅲ）在碱性溶液中很快地被次溴酸盐氧化成Ir^{4+}，水解而形成$Ir(OH)_6^{2-}$；硫酸铱（Ⅲ或Ⅳ）的催化活性稍差。10000倍铱量的铂，1000倍的金、锡、硒、铋；100倍的钌、50倍的钯，10倍的锇和等量的铑不干扰6.25×10^{-3}ppm铱的测定。

Ir^{3+}能加速$NaIO_4$的光分解，根据消耗固定量IO_4^-所需要的时间，可以测量溶液中的微量铱[315]。反应是在pH为7.1的磷酸盐缓冲液中进行，测定范围是0.02～0.2ppm。锇不干扰，可允许2.5倍的铑、12倍的铂、金、钌、钯、铼和50倍的银存在。

七、铑

近年来，发现在碱性介质中铑能催化高碘酸盐或次溴酸盐氧化Cu^{2+}到Cu^{3+}的反应。氧化产物Cu^{3+}与高碘酸或碲酸的络盐具有颜色，可以用光度法监测Cu^{3+}浓度的变化来测定微量铑。

铑能催化下列反应[306]$2Cu^{2+}+IO_4^-+2H^+ \longrightarrow 2Cu^{3+}+IO_3^-+H_2O$。$Cu^{3+}$与高碘酸的络合物呈黄色，最大吸收在417纳米。在pH8.5～9.5时，反应速度最快。催化反应速度随高碘酸钾的浓度增加而加快，铜（Ⅱ）浓度增加时，反应速度略为减低。铑的测定范围为0.02～0.2ppb。Pt^{4+}、Pd^{4+}、Ir^{4+}、Au^{3+}不干扰铑的测定。测定方法的相对标准偏差是10.1%。

铑催化次溴酸盐氧化铜（Ⅱ）的反应，必须要有碲酸存在[307]。因为铜（Ⅲ）只有在碲酸存在时形成稳定的络合物。催化反应速度随碱度的增加而提高，这与形成了催化活性

表 5-16 铑的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考资料
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
Cu^{2+}—IO_4^-	pH 8.5～9.5	0.02～0.2 ppb	0.02 ppb	测定0.0014ppm Rh时，27倍的Pd^{2+}，71倍的Au^{3+}，125倍的Ir^{4+}和136倍的Pt^{4+}不干扰	[306]
Cu^{2+}—BrO^-—H_6TeO_6	3MKOH	0～0.08	0.003	测0.06ppm Rh时，允许等量的Ir^{4+}，Ru^{3+}；10倍的Os^{3+} Pd^{2+}；100倍的Au^{3+}及1000倍的Pt^{4+}、Se^{6+}存在 Fe^{3+}和Cr^{3+}有干扰	[307]
鲁米诺—KIO_4	pH≈13	0.04～0.2	0.04	0.4微克Pd^{2+}，0.1微克Pt^{4+}和0.001微克Os^{6+}不干扰测定。$IrCl_6$和$IrCl_6^{2-}$有干扰	[308]
Mn^{2+}—BrO^-	pH12.8～12.9	0.002～0.02	0.0001	测定2.13×10^{-3}ppmRh时，等量的Ir^{4+}，2倍的Pd^{2+}，10倍的Ru^{3+}、Au^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Fe^{3+}；100倍的Pt^{4+}、Os^{3+}、1000倍的Ag^+不干扰 Cu^{2+}有严重干扰	[292]
Fe^{2+}—Ag^+	pH5.7(HCl)	1×10^{-5}～1×10^{-2}（微克）	6×10^{-4}	Pd^{2+}、Ir^{4+}、Ru^{4+}，Os^{3+}有干扰。Pt^{4+}不干扰	[264]

更大的铑的羟基络合物有关。溶液中铜（Ⅰ）的络合物随碱的浓度改变而改变，在pH10.5时为$Cu(H_5TeO_6)_2$形式，接近0.5*M*KOH时为$Cu(H_4TeO_6)^{2-}$，2.0*M*KOH时形成$Cu(OH)_2(H_4TeO_6)^{2-}$。催化反应速度随次溴酸钠和碲的浓度增加而直线性增加。在铜（Ⅰ）的浓度增加时，反应速度最初是直线地上升，当增加到$1\times10^{-4}M$时，再增加铜（Ⅰ）的浓度，催化反应速度接近恒值。反应温度从25°C提高到60°C，反应的灵敏度增加2～5倍。铑的氯化物的催化活性要比硫酸盐、高氯酸铑（Ⅳ）的大。方法的检测限是2×10^{-3}微克/毫升，测定范围为$0\sim8\times10^{-2}$微克/毫升。在测定3×10^{-3}ppm铑时，标准偏差为0.05×10^{-3}ppm。大量铂族金属有干扰，测定前必须分离。

在碱性介质中铑能催化次溴酸钠氧化锰（Ⅰ）生成高锰酸盐。利用这个指示反应可用动力学法测定微量铑[292]。如果溶液中没有催化剂只能将锰（Ⅰ）氧化成二氧化锰，析出沉淀。随着锰（Ⅰ）浓度的增加，催化反应速度加快，硫酸锰的浓度以$1.0\sim1.5\times10^{-3}M$为宜。次溴酸钠的浓度增加，催化反应速度线性地上升，但是非催化应与次溴酸钠的浓度无关。催化反应在60°C时进行。方法的灵敏度为1×10^{-4}ppm，测定误差6.6%。

八、锇

锇的动力学法很多，其中用得最多的是Ce^{4+}—As^{3+}体系。该体系的选择性和重现性均好，而且灵敏度高，非催化反应很少。

对该体系有催化作用的仅有Ru、Ir、Os和I^-，能允许微克量或毫克量的其它贵金属和贱金属存在。I^-或其它卤素离子可被Hg^{2+}或Ag^+掩蔽。锇易氧化成四氧化物，可用蒸馏法或萃取法与其它金属离子分离。锇对Ce^{4+}—As^{3+}体系反应的催化作用不如钌灵敏，文献[65]报导，在同样条件下，锇的催化活性约为钌的1/5。

锇对Ce^{4+}—As^{3+}反应的催化作用可分为二个周期[318]。当$[Ce^{4+}]\gg[As^{3+}]$时，反应按下式进行：

$$As^{3+}+Os^{8+}=As^{5+}+Os^{6+}$$
$$Ce^{4+}+Os^{6+}=Ce^{3+}+Os^{7+}$$
$$Ce^{4+}+Os^{7+}=Ce^{3+}+Os^{8+}$$

当$[Ce^{4+}]\ll[As^{3+}]$时，反应的进行则为：

$$As^{3+}+Os^{6+}=As^{5+}+Os^{4+}$$
$$Ce^{4+}+Os^{4+}=Ce^{3+}+Os^{5+}$$
$$Ce^{4+}+Os^{5+}=Ce^{3+}+Os^{6+}$$

用此法测定锇，灵敏度很高，可测定低至0.0004微克/毫升的锇，测定范围较大（0.0004～0.03ppmOs），量高时用固定浓度法测定，量低时用固定时间法，重现性良好。测定0.00833ppm的锇，变差系数为0.59%(1)。

锇一般经过蒸馏以后再进行测定。

固定浓度法测定手续[258]简述如下：分别吸取0、0.02、0.04、0.08、0.12、0.16微克锇标准溶液（配制在锇的稀释液❶中）及≤5毫升蒸馏后锇的吸收溶液（吸收在含As_2O_3的硫酸溶液中），分别置于25毫升的比色管中，补加锇稀释液至5毫升，加入2毫升1%

（1）林玉南等，全国测试基地年会报告集（下集），1964，171。

❶ 锇稀释液：取100毫升1%As_2O_3的2*M*H_2SO_4溶液，加入8毫升乙醇，用水稀释到200毫升。

As_2O_3的1 M硫酸和1毫升2%硫酸汞溶液，摇匀，在水槽中恒温20分钟，迅速加入1毫升0.08N 硫酸铈铵溶液，同时打开秒表。将溶液转入1厘米的比色皿中，在420纳米处测量Ce^{4+}的吸光度退到$A=0.3$时所需的时间T，求1/T值对锇量作图，并计算出试液中的锇量。

固定时间法[258]测定手续简述如下：取0、0.002、0.004、0.008、0.012、0.016、0.020微克锇的标准溶液，分别置于25毫升比色管中。同固定浓度法加入各种试剂，但加入硫酸铈铵溶液后都在水中放置一个相同的时间，然后转入比色杯中，并在同一固定的时间（从加入高铈算起）读取其吸光度A。固定时间的选择依锇量而异，一般以系列最高点的吸光度不小于0.3为宜。求$\log 1/A$值，对锇量作图。

已有资料报导，利用Ce^{4+}—As^{3+}反应体系，设计了自动催化比色的仪器[329]。把测试溶液输入仪器中，经比色测定，自动地打印出结果。锇的测定范围1～60ppb，重现性良好，变差系数为1%，平均分析一个样品需3～4分钟。

锇具有催化下列的反应：

$$BrO_3^- + 3As^{3+} + 6H^+ = Br^- + 3As^{5+} + 3H_2O$$

的作用，利用这一指示反应来测定微量锇[331]。反应进行一定时间后，加入1 M碳酸氢钾溶液，使反应中止。用碘标准溶液滴定未消耗的As^{3+}，淀粉作指示剂。此法很灵敏，检测限为$0.5\times10^{-10}M$。测定条件是：$[BrO_3^-]$为$2\times10^{-3}M$；$[As^{3+}]1\times10^{-3}M$；$[H_2SO_4]\times6.0\times10^{-3}M$。在此条件测定$1.51\times10^{-8}M$锇时，可允许大量的钾、钠、钴、镍、铜、铑、铱存在；钌的浓度即使到达$10^{-5}M$也不干扰测定。

文献[332]报导，用电流法来监测$BrO_3^- + As^{3+}$体系的反应速率，灵敏度可以提高50倍，达5×10^{-6}微克/毫升锇。另一文献[333]报导了这一测定方法的重现性，在测定1 ppb的 Os时，变差系数为21%。

锇对1—萘胺＋对氨基苯磺酸＋硝酸体系有催化作用[334、335]，可以作为测定锇的催化比色，该方法基于下列四个反应：1）Os^{8+}能被1—萘胺还原，生成低价锇和1—萘胺的氧化产物；2）低价锇被硝酸氧化，反应产物是Os^{8+}和亚硝酸；3）生成的亚硝酸使对氨基苯磺酸重氮化；4）对氨基苯磺酸的重氮盐与1—萘胺进行偶合反应，生成颜色很深的偶氮染料，最大吸收在525纳米。可用光度法监测反应速度。在四个反应中前二个反应是催化反应；重氮和偶合反应属于辅助反应。

反应是在硝酸介质中进行，随着硝酸浓度的提高，催化反应速度明显地提高，而非催化反应缓慢地增加。很纯的硝酸不易获得，通常硝酸中含有对反应有害的氮的氧化物。因此有的文献[335]中采用硝酸钠和高氯酸代替硝酸。该体系在常温时的反应速度很慢，随着温度的升高催化反应速度按阿累尼乌斯（Arrhenius）关系式ΔE●$=\Delta E(e^{-1/T})$增加，但是在80°C以上，实验所得的数据低于理论值，这是因为部分重氮盐被分解。锇的催化反应在98±0.5°C时进行，反应一定时间后，在流水中冷却到20°C，使催化反应中止。

1—萘胺浓度的增加对锇催化反应的影响较为复杂，开始时催化反应速度随1—萘胺浓度增加而线性地增加；当浓度达到$1.5\times10^{-2}M$后，再增加浓度，反应速度缓慢地增加。但当浓度大于$2.8\times10^{-2}M$后，萘胺浓度增加催化反应速度却线性地下降，这是因为萘胺

● ΔE为消光值的变化，它与反应速度成正比。

表 5-17 锇的动力学法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
Ce^{4+}—As^{3+}	1.23M H_2SO_4	0.4～30 ppb	0.4 ppb	Ru、Ir、I^-有干扰	（1）〔330〕
BrO_3^-—As^{3+}	pH 2～3 H_2SO_4	(1～200)×10^{-4}	1×10^{-3}	可允许10000倍以上的Ce^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、VO_3^-、Cd^{2+}、Rh^{3+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}，及1000倍的Ru^{3+}、Pd^{2+}、Au^{3+}、Ir^{3+}、和100倍的Pt^{2+}	〔331〕
BrO_3^-—As^{3+}	0.8M H_2SO_4	0.04～0.2ppb	5×10^{-3} ppb	1000—10000 倍的 Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Re^{7+}、Se^{6+}、Te^{6+}和100倍的Ru 不影响锇的测定	〔332、333〕
高碘酸钾—亚砷酸	0.02M H_2SO_4	7.6～5×10^{-4} ppb	5×10^{-4} ppb	10倍Ru^{3+}，8×10^2倍 Ir^{3+}、Cr^{3+}，1×10^4倍Re^{7+}，3×10^4倍Cu^{2+}，1×10^5倍Ni^{2+}，1×10^6 Co^{2+}，1.5×10^4倍 Fe^{3+} 不干扰测定	〔261〕
1—萘胺—对氨基苯磺酸—NO_3^-	4.7M $NaNO_3$ 2.3M $HClO_4$	(1.6～40)×10^{-3}	1.74×10^{-3}	10倍的Ir^{3+}，80倍的 Pt^{2+}、Fe^{3+}，500倍的 Ni^{2+}、Cu^{2+}、1500 倍 的 Rh^{3+} 不干扰测定，Pd^{2+}、Ag^+、Au^{3+}严重负干扰	〔335〕
1—萘胺—对氨基—苯磺酸—NO_3^-	0.15N HNO_3	2×10^{-3}～4×10^{-2}	2×10^{-3}	蒸馏分离后测定	〔334〕
$KClO_2$—I^-	0.12M H_2SO_4	(4～12)×10^{-2}	1.9×10^{-2}	10倍的Ru^{4+}，260倍的Cu^{2+}，850倍的Ni^{2+}，1000倍的Se^{4+}、Re^{7+}和10000倍的Te^{4+}不影响4×10^{-3}MOs的测定	〔336〕
$KClO_3$—I^-	0.29N H_2SO_4	0.002～0.02	0.001	1000倍以上的W^{6+}、Mo^{6+}、Pb^{2+}；10000倍以上的 Co^{2+}、Mn^{2+}；10^5倍的Ag^+、Hg^{2+}、Cd^{2+}不干扰22ppmOs的测定。Cu^{2+}、Cr^{3+}、VO_3^-、Fe^{2+}有干扰；硫脲、草酸有严重干扰	〔337〕
过氧化氢—对苯二胺	pH7.25 磷酸盐缓冲液	5×10^{-5}～10×10^{-4}	2×10^{-5}	在测定4×10^{-4}ppm Os 时，允许20倍的Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ru^{4+}、Re^{7+}、Ir^{4+}存在	〔338〕
BrO_3^-—乙氧基苯胺	pH3.9	0.001～0.08		约10倍的Rh^{3+}、Pd^{2+}，100倍的 Ir^{4+}、Pt^{4+}，1000 倍 的 Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+} 不影响 4×$10^{-8}$$M$锇的测定。$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$可被EDTA掩蔽。大于$10^{-6}$$M$的金、银干扰锇的测定	〔339〕
Ce^{4+}—苯邻=酰亚胺二硫代缩氨基脲	pH4.7～5.3	0.05～0.4		允许2倍的Pt^{4+}、Au^{3+}；5倍的Rh^{3+}，30倍的Zn^{2+}，100倍的Be^{2+}、Mo^{6+}及500倍的Mn^{2+}存在	〔340〕
6-巯基嘌呤 碘-叠氮化钠	pH6.0±0.1	0.018～1.1	0.018	蒸馏后测定	〔301〕

（1）林玉南，全国测试基地年会报告集（下集），1964，171。

顶级地质论坛：http://bbs.gs001.com/

与低价锇的竞争反应生成了一个没有催化活性的锇的络合物。当氨基苯磺酸浓度增加时，催化反应速度开始时直线地增加，在浓度增到$1\times10^{-2}M$以上时，反应速度不再增加，保持恒定。

$Os^{8+}(OsO_4)$，Os^{6+}的催化活性一致，但$Os^{4+}(OsCl_6^{=})$的活性较低。在$1.6\times10^{-3}\sim4.0\times10^{-2}M$范围内，锇的浓度与催化反应速度成正比。方法的检测限为1.74×10^{-3}ppm。测定误差为10.1%。钌也有催化作用，但是它的催化活性比锇的弱。10倍的铱；100倍的铂；1500倍的铑不干扰测定。钯、银、金有阻化作用，金的干扰尤为严重。

九、钌

动力学测定钌的方法很多，其中用得最广泛的是$Ce^{4+}+As^{3+}$体系。该体系的选择性和重现性均好，灵敏度高，非催化反应很小。

对该体系有催化作用的仅有Ru、Os、Ir和I^-，能允许微克量或毫克量的其它贵金属和贱金属存在。I^-和其它卤素离子可被Hg^{2+}或Ag^+掩蔽；Ru和Os能氧化成四氧化物，易与其它金属离子分离。方法的重现性很好，在测定0.25～25ppb钌时，变差系数为0.67～1.8%(1)。该法的灵敏度很高，用固定时间法测定时，可测定低至0.1ppb的Ru[258]。$Ce^{4+}+As^{3+}$体系的非催化反应速度很小，在室温时放置数小时，Ce^{4+}的黄色几乎不变[317]。

钌在$Ce^{4+}+As^{3+}$反应中的催化活性与其形成的化合物和处理方法有关。作为标准溶液的催化活性必须与待测试液中钌的催化活性相一致。目前常用的标准溶液是以光谱纯的氯钌酸铵（$(NH_4)_2Ru(H_2O)Cl_5$）为基准物质，加入毫克量的硫酸亚铁铵，用水溶解后，再加适量的硫酸，加热到微冒硫酸白烟，继续5分钟，逐去Cl^-。冷却后用水稀释到一定体积，硫酸浓度为1M，配制方法详见有关资料[258]。也有直接称取氯钌酸铵溶解在1M硫酸中，当测量时试液中加入汞盐后，能把其中的Cl^-夺出，生成钌的硫酸盐溶液，用这两种方法所配制的标准溶液，钌的催化活性很接近，而且与蒸馏后吸收液中钌的催化活性一致。

大量（100毫克）的盐类及Fe^{3+}对反应速度有影响，尤其以磷酸盐和Fe^{3+}比较严重，其中硫酸盐硝酸盐及Fe^{3+}使反应速度减慢，磷酸盐则加快。

温度必须严格控制，反应速度在30°C时为20°C的1.75倍。在25°C测定，有0.1°C的变化，产生约0.7%的误差[317]。

固定浓度法测定手续[258]简述如下：分别吸取0.000、0.008、0.016、0.024、0.036、0.040微克钌标准溶液和蒸馏后钌的吸收溶液（≤2毫升），分别置于25毫升比色管中，补加1M硫酸到2毫升，加入5毫升1%三氧化二砷的1M硫酸溶液和1毫升2%硫酸汞溶液，摇匀，恒温20分钟，迅速加入1毫升0.08N硫酸铈铵溶液，同时开动秒表并摇匀。将溶液转入1厘米的比色池中，在420纳米处测量Ce^{4+}的吸光度退到$A=0.3$时所需的时间T，求$1/T$值，对钌量作图，并计算出试液中的钌量。

固定时间法测定手续简述如下：分取0.000、0.002、0.004、0.006、0.008、0.010微克钌标准溶液和蒸馏后钌的吸收溶液（≤2毫升），分别置于25毫升比色管中，同固定浓度法加入各种试剂，但加入硫酸铈铵溶液后都在水中恒温一个相同的时间，然后转入比色池中，并在同一固定的时间（从加入高铈起）读取其吸光度A。固定时间的选择以钌量而

（1）林玉南，全国测试基地年会报告集（下集），1964，171页。

异，一般以系列最高点的吸光度不少于0.3为宜。求log1/A值，对钌量作图，并计算试液中的钌量。

钌具有催化高碘酸钾氧化邻菲啰啉一亚铁络合物的作用，利用该指示反应作为微量钌的动力学测定法[319]。该反应在高氯酸介质中进行，酸度太低时，催化和非催化反应都有一个诱导期，催化反应也不够灵敏，提高酸度诱导期消失，酸度太大时，反应过速，不宜测定。合适的高氯酸浓度是0.1M。$5\times10^{-5}M$的邻菲啰啉一亚铁络合物具有合适的吸光度，便于用光度法监测。碘酸钾的浓度应为邻菲啰啉一亚铁络合物浓度的两倍，既可保证反应到达完全，又可使非催化反应速度保持最小。此催化体系适合于用固定时间法测定。钌在$2\times10^{-8}\sim10^{-9}M$范围内，钌的浓度与吸光度的倒数成线性关系。方法的检测限为$10^{-10}M$。

文献[320]报导，用电流法来监测高碘酸钾＋邻菲啰啉一亚铁体系的反应速度，可提高测定钌的选择性和灵敏度。灵敏度高达5×10^{-6}微克/毫升钌。钌在$10^{-5}\sim1.4\times10^{-4}$微克/毫升范围内，反应速度与钌的浓度成线性关系。5倍的铱、100倍的铑、200倍的钯、1000倍的锇和10000倍的铂不干扰钌的测定。还研究了各种钌化合物的催化活性，$K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$的活性最大，$K_2[RuCl_6]$次之，$(NH_4)_2[RuNOCl_5]$最小。

高氯酸钾氧化二甲氧基联苯胺的指示反应可作为测定微量钌的动力学法[321]，在pH＝2.0进行反应时，催化反应速度最大，测定时高碘酸钾的浓度为$2\times10^{-4}M$，二甲氧基联苯胺为$4.09\times10^{-4}M$。并对反应机理作了探讨，高碘酸钾将Ru^{3+}氧化到Ru^{4+}，Ru^{4+}又被二甲氧基联苯胺还原到Ru^{3+}。1000倍以下的铜、金、铑、铂和100倍以下的锇、碲、镍、硒、铁等不影响3.36×10^{-4}微克/毫升钌的测定。此催化反应体系已被应用于测定矿石中的钌[322]。1克矿样用5克过氧化钠熔融，水浸取后，用重铬酸法蒸馏钌，回收率为93～94%。应用此动力学法可测定矿样中$10^{-5}\sim10^{-6}$%的钌。

Ru^{3+}和Ru^{4+}对高氯酸钠氧化I^-（或Br^-）反应有催化作用[326]。反应是在沸水浴上进行的，加热15分钟，然后在流水中冷却，使催化反应中止。反应产物碘与淀粉形成很深的兰色，催化剂Ru^{3+}的浓度在$5\times10^{-9}M\sim5\times10^{-8}M$范围内（或$Ru^{4+}$在$10^{-8}$—$10^{-7}M$之间）与碘一淀粉的吸光度成线性关系。$[I^-]$和$[ClO_4^-]$的浓度对催化反应速度有影响。当$[I^-]$增加时，催化反应速度线性地增加，到达0.05$M$时，速度趋向恒定，$[I^-]$的增加，对非催化反应速度影响很小。当$[ClO_4^-]$浓度增加时，开始催化反应速度线性地增加，当达到1.2M时，速度缓慢地加快。此法可测定硅酸盐和钛铁矿中5×10^{-7}%的Ru（矿样1～5克）。

十、锇、钌的同时测定

在大部分的矿物原料中锇、钌是同时存在的，而且锇、钌可以同时氧化成四氧化物蒸馏出来，吸收在同一个溶液中。利用锇、钌催化性能上的差异，不经分离，在同一个溶液中测定锇、钌是有现实意义的。

在2$M$$H_2SO_4$介质中，当调节溶液中的$Ce^{4+}$和$As^{3+}$的浓度及它们的比率时，能改变锇（或钌）的催化活性，使锇的活性大于钌，或钌的活性大于锇。因此锇（或钌）的催化性能具有一定的选择性。当溶液中$[Ce^{4+}]=5\times10^{-3}M$，$[As^{3+}]=1\times10^{-3}$时，对钌有选择性，锇和钌总的催化反应速度可用下式表示：$V_1=240[RuO_4]+90.4[OsO_4]$。取同一溶液，改变反应物的浓度，在$[Ce^{4+}]=5\times10^{-4}M$，$[As^{3+}]=1\times10^{-3}M$时，对锇有选择性，$V_2=2.69[RuO_4]+78.0[OsO_4]$。两个不同条件下的反应速度$V_1$和$V_2$，可以用光度法或其它

表 5-18 钌的动力法一览表

反应体系	测定条件		灵敏度或检测限（微克/毫升）	共存元素的影响	参考文献
	介质酸度	浓度范围（微克/毫升）			
$Ce^{4+}+As^{3+}$	2M H_2SO_4	0.4～30ppb	0.4 ppb	Os、Ir、I^- 有干扰	(1)
KIO_4+菲啰啉—亚铁	0.1M $HClO_4$	0.1～2 ppb	0.1 ppb	10^{-4}M的Mg^{2+}、Cr^{6+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Mo^{6+}、Rh^{3+}、U^{6+}、ClO_3^-、BrO_3^- 不干扰 5×10^{-9}M 钌的测定。10^{-4}M 的V^{4+}、V^{5+}、Fe^{3+}、W^{6+} 及 10^{-8} M的Ir^{3+}有干扰	〔319〕
KIO_4+菲啰啉—亚铁	0.2M H_2SO_4	0.01～0.14 ppb	0.005ppb	5倍的Ir，100倍的Rh，200倍的Pd，1000倍的Os，10000倍的Pt不干扰钌的测定	〔320〕
KIO_4+二甲氧基联苯胺	pH 2.0	10^{-5}～10^{-3}	10^{-5}	1000倍以下的 Cu^{2+}、Sn^{2+}、Au^{3+}、Rh^{3+}、Pt^{4+}、As^{3+}和100倍以下的Zn^{2+}、Os^{8+}、Te^{6+}、Ni^{2+}、Se^{6+}、Fe^{3+}不影响3.36×10^{-4}ppm 钌的测定，Ir^{4+} 和Pd^{2+}有催化作用	〔321〕
KIO_4+二甲氧基联苯胺	pH 2.0	10^{-5}～10^{-6}% 样品		蒸馏分离后测定	〔322〕
KIO_4+金莲橙OO	0.08MHCl	2×10^{-6}～1×10^{-5}	2×10^{-5}	1000倍的其它铂族金属和铁，10^6倍的Cu、Ni、Co、Se、Te不干扰	〔296〕
硫酸锰（Ⅲ）+二甲氧基联苯胺	10～11N H_2SO_4	0.006～0.036	0.006	44.5 微克铱，75 微克锇，65.4 微克铂，50.6 微克钯，72.5微克铑，51微克金，不影响0.32微克钌的测定	〔323〕
焦磷酸锰（Ⅲ）+对苯醌	3～4M H_2SO_4	0.01～0.1	0.01	20倍的金，63倍的铂，73倍的铑，12 倍的铱，不影响 0.5 微克钌的测定。钯的氯络合物有干扰	〔324〕
过氧化氢+联苯胺	pH 5.0	0.001～0.01		50倍的Co^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+}、As^{3+}、Se^{6+}、Te^{6+}、Rh^{3+}、Ir^{4+}、Pt^{4+}及20倍的 Pd^{2+}不干扰测定 Os^{4+}、SO_4^{2-}有干扰	〔325〕
KIO_4+Cu^{2+}	pH12.5～12.6	4×10^{-4}～9×10^{-3}	3.4×10^{-4}	20倍的Pd^{2+}，50倍的Os^{4+}，100倍的Au^{3+}、As^{3+}、Fe^{3+}和1000 倍的 Ni^{2+}、Pt^{4+}、Ag^+、Re^{7+}、Ce^{4+}没有干扰，等量的Rh^{3+}有干扰	〔335〕
$NaClO_4+I^-(Br^-)$	0.025M HCl	0.5～5.0 ppb	5×10^{-7}% 样品	蒸馏后测定	〔326〕
1—萘胺+对氨基苯磺酸+NO_3^-	0.15N HNO_3	2×10^{-3}～5×10^{-2}	2×10^{-3}	蒸馏后测定	〔327〕
1—萘胺+对氨基苯磺酸+NO_3^-	4.7M$NaNO_3$和0.5M$HClO_4$ pH6.0±0.1	1×10^{-2}～6×10^{-2}	4.85×10^{-3}	蒸馏后测定	〔328〕
6—巯基嘌呤—碘—叠氮化钠		0.1～1.1	0.1	蒸馏后测定	〔301〕

（1）林玉南，全国测试基地年会报告集（下集），1964，171。

方法测量。解上述两个方程式，可以计算出溶液中锇和钌的浓度。应用这种方法能测定$2\times10^{-10}M\sim1\times10^{-7}M$的锇钌混合物，方法的变差系数是0.51～4.1%。

锇和钌对1—萘胺+对—氨基苯磺酸+NO_3^-反应都有催化作用。当这个体系中引入1,10邻菲罗啉后，阻止锇的催化作用，可以在锇、钌混合溶液中测定钌。若在上述体系中加入8—羟基喹啉，可以提高锇的催化反应的选择性，可以在混合液中测定锇。用此法测定含16～48ppmOs和10～40ppm钌的混合溶液，误差不超过12.5%[272]。

第四节 容 量 法

一、金

容量法常用于测定各种物料中的金，它通常以氧化—还原反应为基础，物料在经过分解富集处理后，金通常呈三价状态存在，在不同的条件下，三价金可以被还原为一价和零价，因此以氧化还原反应为基础的滴定法分为二大类型：

1）基于$Au^{3+}+3e\longrightarrow Au^{0}$的反应。这类方法的典型代表是用氢醌做滴定剂，用3′3二甲联苯胺或联苯胺以及用其衍生物作为指示剂直接滴定金[341]。

2）基于$Au^{3+}+2e\longrightarrow Au^{+}$的反应。这类方法的滴定剂有KI、Sn(Ⅱ)、Cu(Ⅰ)、抗坏血酸、Cr(Ⅱ)、Hg(Ⅰ)和Mn(Ⅱ)化合物，其中最有代表性的是碘量法。

除利用氧化还原反应为基础的滴定法外，还有利用Au^{3+}在某些化学反应中起着阻化剂的作用，从而间接测定物料中的金含量，这是近几年发展起来的动力学法，尽管方法正在方兴未艾，没有如前二大类型的方法使用得那样普遍，但它在测定微量金方面，已显示出它独特的优点。

1．碘量法测定金

滴定法测定Au^{3+}，最先提出的试剂之一就是碘化钾。

反应方程式可写成：

$$AuCl_3+3KI=AuI+I_2+3KCl$$

析出的碘，可用硫代酸盐溶液或亚砷酸盐溶液滴定。

文献[343]、(1) 详细叙述了试验碘量法测定金的条件，指出：不论在醋酸介质或硫酸介质中，酸度应控制在pH5以下，酸度过高，得到的结果偏低，在更高的酸度就更不适宜了。因为碘化钾易受空气氧化。在pH低于5的酸度范围内，滴定值的改变是极小的。在滴定条件中如溶液的体积，指示剂（淀粉）的用量不是影响很大的因素。在滴定中最终体积一般控制在100毫升以下，浓度为1%的淀粉溶液用量为每30毫升试液中加入约1毫升即可。

EDTA是多种金属离子的有效掩蔽剂，可以掩蔽影响碘量法测定的铜、铁等干扰离子，与这些干扰离子形成稳定常数很高的络合物，显著降低了Cu^{2+}/Cu^{+}，Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的氧化电势，致使铜、铁的高价离子不能氧化碘化钾，从而消除了它们的干扰。按测定条件，在测定溶液中每1毫克的铜加0.02MEDTA 1毫升掩蔽则可消除干扰。如果滴定体积控制在100毫升左右则高至3毫克铜亦不影响终点观察。但应当指出EDTA本身是个弱还原剂，能将Au^{3+}还原成低价状态，因此在加入EDTA后，应立即加入碘化钾。在滴定10毫

（1）童振声，金的容量法测定——碘量法的改进，1965。

克金，有3毫克的铜存在时，回收率仍在99.63%，当测定5毫克金时，存在5毫克铁、金的回收率仍在100%。其它离子Pb^{2+}(3毫克)、Zn^{2+}(0.5毫克)、Co^{2+}(0.5毫克)、Ni^{2+}(0.5毫克)、Bi^{3+}(1毫克)、Hg^{2+}(0.5毫克)、Te^{4+}(0.5毫克)均不干扰测定。银由子在分析过程中先生成氯化银沉淀，后来部分又转变为碘化银沉淀，延缓了终点到达，使结果偏高，金银各加100微克时，回收金量显然偏高至119微克金，故银应事先分离除去。

文献[343]还指出：铁和铅的干扰可加入氟化氢铵加以消除，0.3克氟化氢铵可足够掩蔽50毫克的铁和沉淀50毫克的铅，此时铅不会与碘离子生成黄色沉淀而与氟离子生成白色沉淀。

铂、钯经王水处理后呈离子状态与金共存，当用盐酸赶去硝酸后铂呈$PtCl_6^{2-}$离子，钯为$PdCl_4^{2-}$离子，按$(PtCl_6)^{2-}/(PtCl_4)^{2-}$的标准电势+0.758伏高于$I_2/I^-$的电势(+0.536伏)，但铂—碘络合物较为稳定，故碘化钾的加入，只首先引起络合物的改变生成PtI_6^{2-}，$(PtI_6)^{2-}/(PtI_4)^{2-}$的标准电位则为+0.393伏，因此$I^-$不可能对铂起还原作用。钯类似子同样的情况，遗憾的是，铂、钯的碘络合物均有很深的颜色，前者为红色，后者为棕色，但这些有色络合物能被硫代硫酸钠分解使溶液褪色。因此，当铂、钯存在时，用碘量法测定金会得出偏高的结果。但当加入25%的硫氰酸钾5毫升后，可消除铂(500微克)，钯(100微克)的干扰。因为铂、钯硫氰酸络合物较碘络合物的稳定常数稍高，故滴定应在平衡受扰动的瞬间内完成，在滴定开始时，先加入1毫升硫氰化钾，滴定至碘的深棕色褪去，接着加入硫氰酸钾4毫升和淀粉溶液，滴定总体积在100毫升，终点清晰。

（1）硫代硫酸钠滴定

试剂有两种：

1）硫代硫酸钠标准溶液(0.1*N*)。将分析纯的硫代硫酸钠溶解于冷的（预先煮沸过的）蒸馏水中，每1000毫升溶液中应含有0.1克的碳酸钠。0.01*N*和0.001*N*的工作溶液根据需要将0.1*N*标准溶液加以稀释。并以金标准溶液进行标定。

金的标准溶液（100微克/毫升）。准确称取光谱纯金1克放入100毫升烧杯中，加入王水20毫升，10%NaCl溶液1毫升，在100°C以下进行溶解（水浴上），直至溶解完全后，低温蒸发至小体积，移入1000毫升容量瓶中，加入盐酸165毫升，用饱和氯水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含金1毫克。

分析手续简述如下：将经分解和预先富集分离的其它杂质元素的含金试样（如试金合粒或经活性炭富集、灼烧后的含金物料），置于100毫升烧杯中，加入5毫升王水，10%NaCl溶液0.5毫升，加热溶解，待分解完全后，蒸发至小体积，移子水浴上继续蒸发至干，再加入浓盐酸1毫升，继续蒸发(反复两次)至干，取下，加入7%的醋酸溶液5毫升，摇动使可溶性盐类溶解，视样品中铁含量的多少加入氟化氢铵0.05～0.2克，摇动搅拌使铁全部络合，视铜量多少，再加2.5%EDTA0.2～2毫升，立即加入0.1～0.5克碘化钾搅拌均匀，以适当浓度的硫代硫酸钠标准溶液滴定至微黄色，加1%淀粉指示剂3～5滴，继续滴定至蓝紫色消失。

此法适用于氰化液，金泥和矿石样品中的金的测定。

（2）亚砷酸钠滴定

用亚砷酸酐在碱性介质中能定量的还原，由于$HAuCl_4$和碘化钾相互作用时析出的碘：

$$(AuCl_4)^- + 4KI \rightleftharpoons (AuI_2)^- + I_2 + 4KCl$$

$$2I_2 + As_2O_3 + H_2O = As_2O_5 + 4HI$$

反应进行得很快，用淀粉溶液指示等当点。这个方法适合于测定20～400毫克的金。银、铁、铜、镍不干扰滴定。铂族金属碘化物颜色很深，影响等当点的判断。

分析手续简述如下：0.01N亚砷酸钠溶液的配制：溶解0.495克As_2O_3于20%的NaOH溶液中，过剩的碱用酚酞指示以稀硫酸中和，加入500毫升含25克碳酸氢钠的水，稀释溶液至1升，并且用金标准溶液标定。

将待测溶液用碳酸钠或碱溶液中和以石蕊指示，然后用稀HCl微微酸化，再加入碳酸钠溶液到碱性反应，向溶液中迅速加入几毫升的KI溶液，用0.01N或0.1N的亚砷酸钠溶液滴定析出的碘。接近等当点时，加入少许淀粉溶液作指示剂，继续滴至兰色消色即为终点。

2．氢醌容量法测定金

氢醌容量法早在1937年[344]就被认为是对于测定微量金的优良方法。在以氧化还原反应测定金的滴定法中，氢醌法最有前途，这种试剂不被空气氧化，它的0.1～0.00001N的微酸性溶液在几个月内浓度没有任何变化。氢醌(对苯二酚)的氧化还原电位等于0.699伏，测定金时试剂有很高的灵敏度和选择性。

在微酸性溶液中，氢醌定量地还原三价金为零价，其反应为：

$$2HAuCl_4+3C_6H_6O_2\longrightarrow 2Au+3C_6H_4O_2+8HCl$$

反应的酸度范围较宽pH 0～3.8，最适合的酸度为pH2～2.5，在该酸度值下可用磷酸——磷酸二氢钾或磷酸氢二钠缓冲液来维持。选择磷酸盐作缓冲液还可以掩蔽Fe^{3+}(1)。

在氯化钾(钠)存在下，在水浴上用王水蒸干金的溶液，金可定量地转变为三价。但王水在蒸发时产生氯化亚硝酰（NOCl），当用水稀释时，能还原三价金。因此，必须蒸发至无酸味，或用盐酸多次蒸干以除去NOCl。在实验室的空气中常有一些还原物质，故氧化后的金应立即滴定，另外在缓冲溶液中尤其在磷酸中可能有一些还原物质，须预先用氯氧化消除。

氢醌容量法测定金时，大都使用联苯胺及其衍生物作为指示剂，当测定0.02～2毫克金时，可用联苯胺（氧化态为黄色，还原态为浅蓝色或无色）、3，3′—二甲基联苯胺（氧化态为红色还原态为无色）、3—甲基联苯胺（氧化态为绿色，还原态为浅紫色）、3，3′—二乙基联苯胺（氧化态为黄绿色、还原态为浅紫色），指示剂配成1%的冰醋酸溶液，在中性或弱酸性介质中表现极为敏锐，有一滴指示剂溶液存在即可指示终点。

在用联苯胺（或其衍生物）作指示剂的情况下，氢醌同金的反应速度在接近终点时反应较慢，常常出现黄色消失以后，放置片刻，黄色又呈现出来。为了防止滴定过头，在接近终点时应当缓慢滴定，指示剂褪色后应放置数分钟不再出现氧化状态颜色即为终点，这种现象，作者认为氢醌与金的反应由二步进行的：

$$3HAuCl_4+3C_6H_6O_2\longrightarrow 3HAuCl_2+3C_6H_4O_2+6HCl \qquad (1)$$

$$3HAuCl_2\longrightarrow 2Au+HAuCl_4+2HCl \qquad (2)$$

在滴定过程中，（1）式的反应是比较快的，而歧化反应〔(2)式〕是比较慢的，因此滴定开始时，反应速度比较快。此时，Au^{3+}转变为Au^{+}，溶液的黄色变为无色，在滴定条件下Au^{+}是不稳定的，要发生歧化反应，生成Au^{0}和Au^{3+}。由于Au^{3+}离子的形成使指示剂又呈氧化状态，溶液再变成黄色。当增加滴定溶液的温度和Au^{0}的晶核产生以后，(2)

(1) 冶金237队，活性炭吸附氢醌容量法测定金，1966。

式的反应就会加速，使得整个滴定速度加快。资料(1)指出滴定反应保持在60°C的温度下，就能加速反应速度。在多级化学反应中，反应的速度决定于最慢的一步，因此设法提高(2)式反应速度，无疑就能加速整个反应。

在滴定溶液中，少量铜、银、镍、铅、锌、镉对测定无干扰，1毫克以上的锑使结果偏低，钯与联苯胺生成红色络合物，影响滴定终点，但矿物岩石样品中一般含钯甚微，必要时可在滴定前先分离除去。

该方法适用于1克/吨以上的样品的测定。

试剂有以下四种：

1）联苯胺指示剂0.1%。取0.1克联苯胺，溶于数滴冰乙酸中，用水稀释至100毫升。

2）磷酸——磷酸二氢钾缓冲溶液(pH2～2.5)。取50克磷酸二氢钾，溶于450毫升水中，加入15毫升磷酸。用磷酸和氢氧化钾溶液调节至pH2～2.5，稀释至500毫升。如缓冲溶液中含有还原物质，应加入饱和氯水数毫升直至有氯的气味为止，煮沸除去过量氯气。取此溶液5毫升，加1滴联苯胺指示剂不显黄色即为合格。冷却后用水稀释至500毫升。

3）氢醌标准溶液。取氢醌0.8375克溶于400毫升水中，加盐酸8.3毫升，用水稀释至1000毫升，摇匀，作储备液。此溶液每毫升相当于1毫克金。使用时稀释10或20倍。其滴定度应取金标准溶液经蒸干后按下述分析手续进行标定。

4）金标准溶液。取纯金1克，置于50毫升烧杯中，加入新配制的王水20毫升和氯化钾1克，加热溶解。低温蒸发至小体积，移入1000毫升容量瓶中，加盐酸165毫升，用饱和氯水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含金1毫克。

分析手续[19]简述如下：富集后的金放于烧杯中，用10毫升盐酸—硝酸(4：1)加热溶解。加入4滴15%氯化钾溶液，在水浴上蒸发至无酸味，取下，冷却。沿杯壁吹入5毫升水，再加入5毫升磷酸——磷酸二氢钾缓冲溶液，立即用氢醌标准溶液滴至氯化金的黄色几乎褪去后，加入1～3滴联苯胺指示剂，缓慢滴定，直至黄色不再出现即为终点。

氢醌容量法测定金适用于岩石矿物、氰化液、镀金电解液、重砂铂、有色冶金工厂原料、重砂金、药物和尿中的金[38]等。

3．亚铁盐间接法测定金

硫酸亚铁间接法测定金是用亚铁还原Au(Ⅲ)、过量的Fe(Ⅱ)用$Ce(SO_4)_2$或$K_2Cr_2O_7$溶液反滴定。方法可用于合金矿石、选矿产品中金的测定。在用重铬酸盐滴定的情况下，可用二苯胺磺酸钠作为指示剂。

硫酸亚铁溶液用于滴定金时，氧化还原反应按下面方程式进行：

$$2HAuCl_4 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2Au + 3Fe_2(SO_4)_3 + 8HCl$$

测定的酸度为1%的硫酸介质。

在滴定溶液中1毫克的Fe^{3+}、Ag^{+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Pt^{4+}无干扰。

分析手续简述如下：将富集后的金样品于50毫升烧杯中，加入适量的王水和10%NaCl溶液0.5毫升，在水浴上溶解，蒸发至近干，用0.5毫升浓盐酸蒸发至干（反复二次），赶去硝酸根，然后用1%硫酸15毫升溶解残渣，准确加入适量的莫尔盐，充分搅拌，使金全部

---

(1) 冶金237队，活性炭吸附氢醌容量法测定金，1966。

还原，加入4～5滴指示剂，立即以适当浓度的重铬酸钾滴定至紫色。在同样的条件下，测得滴定同量的莫尔盐所须的重铬酸钾。然后差减法计算出样品中金的含量。

资料[1]介绍了在低酸度介质中，以莫尔盐将Au^{3+}还原至Au^0后，用硫酸高铈为反滴定剂测定常量金。

分析手续简述如下：含金样品在NaCl存在下，以王水溶解，水浴蒸发至干，加入盐酸0.5毫升，反复蒸发两次，取下，加入1％硫酸溶液50毫升，待溶解后加入氯化铵1.5克，准确加入一定数量的莫尔盐溶液，放置10分钟后，加入0.5％二苯胺磺酸钠溶液6滴，以0.05*N*硫酸高铈标准溶液反滴定至近终点前，加1％硫酸5毫升，再滴定至紫红色不消失即为终点。

该方法具有较高的选择性，对高含量金不经分离可直接测定。在测定溶液中150毫克的Ag^+、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+}、Bi^{3+};100毫克的As^{5+}、Sb^{5+}、Se^{4+}；50毫克的Te^{4+}；20毫克的Pt^{4+}、Pd^{2+}；16毫升HCl；10毫升H_3PO_4；0.5克Na_3PO_4、1.5克氯化铵不干扰测定。方法应用范围广，金量在5～300毫克时均可得出较好的结果。这个方法简便，快速，可应用于粗金、黑金粉、金阳极泥、金电解液、废金电解液、银阳极泥、金银合金中金的测定。

利用氧化还原反应测定金的容量法还有间接铈滴定法[348]，草酸容量法[345、346]、抗坏血酸容量法[347]等。

4．催化容量法测定金[349]

通常的容量分析法只有当滴定溶液的浓度足够大时（10^{-1}～$10^{-3}M$）才能达到较高的测定准确度(0.1～1%)，当滴定稀溶液时（10^{-4}～$10^{-5}M$），误差可能超过10％。而动力学法是一种快速、简便、灵敏的方法。应用动力学分析法指示等当点的催化滴定法，使滴定很稀的溶液（10^{-6}～$10^{-7}M$）已成为可能，并且有足够的准确度(1～2%)，催化滴定法就是以阻化剂溶液滴定催化剂溶液（或者相反）[349]。

以Ce^{4+}—As^{3+}氧化还原反应作为催化滴定微量金(Ⅲ)的指示反应。反应式如下：

$$2Ce^{4+}+HAsO_2+H_2O=2Ce^{3+}+HAsO_3+2H^+$$

此反应的催化剂是碘离子。当I^-存在时反应向右进行，Ce^{4+}的黄色逐渐减褪，$[I^-]$与$[Ce^{4+}]$的变化存在下列数学关系：$K[I^-]t=-\log[Ce^{4+}]$。阻化剂是金(Ⅲ)，它与I^-按化学计量反应。所以通过$[Ce^{4+}]$的变化，可以间接地测定金。其反应方程式如下：

$$Au^{3+}+3I^-=AuI+I_2$$

分析手续简述如下：干6个带磨口塞的烧瓶中，放入同样体积（5毫升或10毫升）的金试验溶液，在仔细搅拌下加入不同体积的KI操作溶液（$n\times10^{-6}M$），所得的这些溶液，有的是催化剂(KI)过量，有的是阻化剂(Au^{3+})过量。分取整分部分溶液，由混合器皿三个入口中的一个入口注入，由另外二个入口相应加1毫升0.05*M*铈(Ⅳ)溶液，3毫升3 *M*硫酸和0.1*M*亚砷酸溶液。混合液的总体积为30毫升。于温度25°C下，保温10～15分钟后，将容器中的溶液混合并放置30秒钟，倒入5厘米的比色皿中，在420纳米处，于光电比色计上，并将给定时间(*T*)内吸光度(*A*)的变化记录在图表纸上，并绘制出以碘离子为催化剂，Au^{3+}为阻化剂的铈盐——亚砷酸反应的动力曲线和Ce^{4+}溶液吸光度对数($\log A$)与时

（1）于修元、吴揆生等，云南冶金，1977，3，41。

间(T)的关系曲线，由此求出倾斜的斜率，斜率与溶液中的碘离子浓度成正比。从斜率与所加入的KI溶液体积作图，用图解法可求出等当点。可根据等当点的位置值以简单计算法求得溶液中Au^{3+}的含量。

催化滴定法测定金的溶液中，Ni^{2+}、Co^{2+}、Mo^{6+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Bi^{3+}、Pt^{4+}、Ir^{4+}、Rh^{3+}、Mn^{2+}、IO_3^-与金的比例为10：1时不干扰。Ir^{4+}和Bi^{3+}干扰，Pb^{2+}和Mo^{7+}超过100倍时也干扰测定。方法相对误差不超过±1～2%。

利用Au^{3+}对碘化物——催化Ce^{4+}—As^{3+}，反应体系的阻化效应还可以用半自动催化滴定金[350]。可测定18～4000微克的金时，方法的相对误差和变差系数约为1%。

二、银

银的容量法是在各种分析物料中使用得较为广泛的方法。基于银与某种试剂在一定的条件下生成难溶的化合物的沉淀反应，其中硫氰酸盐和碘化物用得最为普遍，这就是硫氰酸盐容量法和碘量法。萃取滴定法也在应用（如双硫腙萃取滴定法）。近几年来，催化滴定容量法也引起人们极大的注意，它对于物料中微量的银的分析上显示出它的独特优点。

1．硫氰酸盐容量法[1,2]

硫氰酸钾或硫氰化铵与银离子反应，形成微溶的硫氰化银沉淀，反应式如下：

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow$$

用硝酸铁或铁铵矾作为指示剂，等当点时过量的硫氰化钾同三价铁离子形成红色络合物$FeSCN^{2+}$。

反应是在弱的硝酸介质中进行。

Ni^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}(>300毫克)，Cu^{2+}(>10毫克)、Hg(>10微克)、Au^{3+}以及氮化物、硫化物干扰硫氰酸盐滴定银。此外氧化氮和亚硝酸根离子可氧化硫氰离子，也干扰测定，所以必须在预先除去。钯与SCN^-离子生成棕黄色胶状沉淀，也消耗SCN^-。以硫氰酸盐作为银滴定剂专属性较差，因此在滴定前一般先将银与其它干扰元素分离。这个方法适合于火试金富集后所得到的金银样品的测定。

分析手续简述如下：经火试金富集或用湿法富集后所得到的含银样品，置于150毫升烧杯中，加硝酸5毫升，于电热板上加热溶解，蒸发至近干，加入1：1硫酸2毫升，加热冒浓白烟，取下，加入1：1硝酸2.5毫升，调节体积为25毫升，煮沸，取下，冷却至25°C以下，加入硫酸高铁铵溶液1毫升，用硫氰酸铵滴定溶液进行滴定至微红色在半分钟内不消失为终点。

2．碘量法

碘量法测定银广泛被用于各种含银的地质物料中[19],(3～5)，在弱酸性的介质中用碘化钾溶液直接滴定溶液中的银而形成AgI沉淀，当溶液中有碘存在时，过量的碘离子和碘形成三碘离子〔I_3^-〕，〔I_3^-〕与淀粉形成蓝色而指示终点。

由于碘在中性溶液中可以水解生成碘化物和碘酸银：

（1）傅勤股，江西实验工作，1959,2,77。
（2）江西有色冶金研究所，矿石中银的容量测定法，1967。
（3）任志华、熊正芝、李莉、张正莉，湖北地质实验，1974,No.2（总5期）33-36。
（4）湖南冶金地质研究所，矿物原料分析1972，8。
（5）周振铎、褚家成，矿石中银的容量法测定。

$$3I_2 + 2H_2O = 5I^- + IO_3^- + 6H^+$$

在酸性溶液中，水解反应很弱，碘酸根与碘化物反应而形成碘。银离子的存在和提高溶液的温度均能加速碘的水解。因此加入碘后应立即滴定，同时控制温度在25℃以下。

滴定溶液的酸度为1～5%为宜。酸度过大时终点易褪。试样中大量的铜（100毫克）、铅（90毫克）、（锌500毫克）、镍（60毫克）、钴（100毫克）、铁（300毫克）、锰（40毫克）不干扰测定。汞、金、铂、钯严重干扰，必须加以除去。汞在溶矿前在试样中加入炭粉于600°C灼烧可以除去，金用硝酸分解矿样时不被分解，当用王水溶矿时，金同银一起转入溶液，干扰测定，在硫酸亚铁存在下，可以用冒烟硫酸，使金还原。此时铂也被还原为单体。钯的存在影响终点观察，常使结果偏高。在硫氰化铵存在下，用甲基异丁基酮从盐酸溶液中萃取钯而与之分离。

水及各种试剂中都可能有微量的氯根，在实验室的空气中也可能有少量盐酸蒸气，这都应加注意。为了获得可靠的结果，应当检查试剂，试液一经处理好就应尽快滴定。

分析手续简述如下：试样0.5～1克于100毫升烧杯中，加入15毫升硝酸（或10毫升王水），盖上表皿，在电热板上加热分解，直至烧杯底部无黑色残渣，取下，用水吹洗表皿，低温蒸发至干，用约5～10毫升水吹洗烧杯壁，在低温电热板上蒸干，冷却，沿杯壁加入硫酸2～3毫升和滴入硫酸亚铁铵溶液，置于电热板上加热蒸发至白烟冒尽。冷却。加入1：7硝酸2毫升，用少量水冲洗杯壁，加热3分钟。取下冷却，加淀粉溶液1毫升，碘溶液6滴，立即用碘化钾标准溶液滴定至溶液变为淡蓝色为终点。

3．催化容量法测定银

催化容量法测定银方法简单、灵敏、准确。由于应用催化反应指示滴定终点，使得滴定10^{-6}～$10^{-7}M$成为可能。因此，这些年来引起人们的研究和重视[351～353],(1,2)。

文献[353]推荐测定银的方法，主要基于Ce^{4+}—As^{3+}氧化还原反应体系中，碘离子存在时，可以起着催化Ce^{4+}—As^{3+}反应，而当溶液中同时存在着银离子时，则对此反应起着阻化作用，因此可以间接测定微量银的含量。

文献[353]推荐在被测溶液中加入1：1硫酸溶液2毫升，在这个酸度的附近范围内，酸度稍有增减，对消耗铈溶液的毫升数变化不大，即使在制备分析溶液时，酸度稍有变化，也不会影响结果的准确度，易于掌握。

试验了14种金属离子和硝酸根的干扰情况：Cu^{2+}（6毫克）、Ni^{2+}（1毫克）、Co^{2+}（6毫克）、Zn^{2+}（4毫克）、Cd^{2+}（1毫克）、Mn^{2+}(0.5毫克)、V_2O_5(0.5毫克)、Mo(0.3毫克)、Fe_2O_3(40毫克)、Ti^{4+}（5毫克）、Sb^{3+}(0.5毫克)、Bi^{3+}(0.05毫克)、In^{3+}(0.3毫克)都没有干扰，锰的允许量为0.5毫克。硝酸根的允许量较小，约为一滴浓硝酸（0.05毫升左右）。

试剂有以下两种：

1）亚砷酸——碘化物溶液。称取亚砷酸酐10克于1000毫升烧杯中，加氢氧化钠10克及水500毫升，加热使亚砷酸酐溶解（如溶解不完全，可再加少许氢氧化钠），加酚酞溶液1滴，以1：1硫酸中和至溶液变为无色，加氯化钠20毫克，碘240～280微克（以碘化钾溶

（1）肖志诚、兆凤芹，河北地质实验，1977,3，24。

（2）张之卿、郑赐培，河北地质实验，1977,3，18。

液的形式加入），1：1硫酸 400 毫升，以水稀释至 1 升，搅匀，置于瓶中保存，最好避光。

2）银的标准溶液。0.1微克/毫升的0.5%硝酸溶液。

分析手续简述如下：称取矿样0.2～0.5克于25毫升塑料坩埚中（如为硫化矿则最好先称矿样于瓷坩埚中，置于600～700°C之马弗炉中焙烧半小时，以除去硫和汞，取出冷却后，再移入玻璃烧杯中），加1：1硫酸1～1.5毫升，硝酸8～10毫升，氢氟酸10毫升，置于低温电热板（＜400°C）上蒸干，加浓硝酸0.5毫升及水3～4毫升，在电热板上稍加热（约3～5分钟，以沸腾为度），再加水20毫升，继续加热至绝大部分固态物溶解，趁热灌入100毫升容量瓶中，稍摇匀，待冷却后，用水稀释至刻度，摇匀，干过滤或待残渣下沉后，根据含量之多少，吸收1～10毫升于100毫升干燥而又洁净的锥瓶或烧杯中，不足10毫升的以水稀释至10毫升，加亚砷酸—碘化物溶液 5 毫升，摇匀，准确加入 1 %硫酸铈铵溶液10～12毫升，立即摇匀，计算时间。加硫酸铈铵溶液时应先加标准系列，以0.0微克银开始(空白)，根据室温的高低，每个溶液都准确放置相同的时间（15分钟到 1 小时）以空白溶液的黄色褪至近于无色为度，加入0.6%莫尔盐溶液10毫升，当即摇匀。然后加0.03%邻苯胺基苯甲酸溶液 4 滴，以 1 %硫酸铈铵溶液滴定到紫色出现 1 分钟不变为止。根据消耗的硫酸铈铵溶液的毫升数在标准曲线上查出相应的银的微克数。

标准曲线的绘制：吸取银的标准溶液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0毫升于100毫升分别移入100毫升干燥的圆锥瓶或烧杯中，不足10毫升的以水稀释到10毫升，……以下操作同分析手续。以消耗的硫酸铈铵溶液的毫升数为纵坐标，银的微克数为横坐标，划出标准曲线。

资料(1)介绍利用Ce^{4+}—As^{3+}反应体系催化计时滴定法测定矿石中的银。在硝酸—硫酸铵介质中Ce^{4+}—As^{3+}反应系统利用碘离子催化反应的性能，以碘化钾滴定银离子，生成微溶性的碘化银沉淀，过量的碘离子催化Ce^{4+}—As^{3+}的氧化还原作用，使反应能较为迅速地进行，加入尼罗蓝为滴定终点的指示剂，利用恒速滴定装置使标准碘化钾溶液以恒速滴入被测定液中，碘化钾的用量与银离子浓度成正比，也与滴定时间成正比，所以可以利用恒速滴定所需时间(秒)直接计算银的含量。

分析手续简述如下：取含银试液25毫升于清洁的100毫升烧杯中，加入10%硫酸铵5毫升，临滴定前加入0.5%铈盐，0.25%砷盐各 1 毫升，0.1%尼罗兰 2 滴，用 1 毫升相当于 1 微克银的碘化钾滴定液滴定，并启动秒表，用 2 滴/秒的滴速滴至黄红色变蓝绿色为终点。关闭秒表，记下读数。

文献[353]中介绍的也是在 Ce^{4+}—As^{3+} 反应体系中用自动催化滴定银，方法适应范围为3～2000微克银，相对误差为0.7%。

三、铂族金属

容量法测定铂族金属的方法，多属沉淀反应，氧化还原反应和络合物形成反应，滴定的等当点可用指示剂或电化学方法(电位法、电流法)来确定，也有用有机溶剂萃取滴定。这些方法在文献[354～355]里有报导，但由于铂族元素的性质十分相近而这些方法的专属性和选择性都较差，所以很难用来进行分析含有多种贵金属和贱金属的溶液。应用在矿物原料的分析上那就更少见了。

（1）肖志诚、兆凤芹，河北地质实验，1977，3，24。

表 5-19 测定贵金属元素的容量方法

元 素	方 法 提 要	测定条件	干 扰 元 素	参考文献
Ag	在Cu^{2+}和吡啶存在下，用NH，SCN溶液滴定Ag，根据黄绿色$CHCl_3$层的出现确定滴定终点	$CHCl_3$介质中，测定范围1～500毫克	Pd^{2+}、Hg^{2+}、Co^{2+}、Cl^-、NO_2^-干扰	〔356〕
Ag	用高选择薄膜电极，以草酸钠，$K_4Fe(CN)_6$或KI电位滴定	0.1M 乙酸钠，55℃		〔357〕
Ag	以双硫腙作指示剂，用二乙氨基二硫代甲酸钠溶液滴定银	pH＝5乙酸盐缓冲溶液，$CHCl_3$		〔358〕
Ag	用二乙基二硫代氨基甲酸铅萃取滴定	$CHCl_3$—CCl_4	Co不干扰	〔359〕
Ag	用苦味酸盐离子选择电极以硫脲为滴定剂	适合于200～1800微克银的测定		〔360〕
Ag	电化学滴定终点指示，用8—巯羟基喹啉滴定银	4N H_2SO_4		〔361〕
Ag	利用银离子对Ce^{4+}—As^{3+}反应体系的阻化反应，最后以Ce^{4+}反滴定法完成	1N H_2SO_4，可测至0.15微克Ag		〔352、353〕
Ag	碘量法	弱酸性介质(1～5%)		〔19、362〕
Au	用对苯二酚，或抗坏血酸滴定金，以N—甲基二苯胺—4磺酸作指示剂	H_2SO_4	氧化剂及大量的Cu，Ni，Co干扰测定	〔363〕
Au	间接铈量法测定毫克量级的金	0.1N H_2SO_4	Ni^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+}、V^{5+}和W^{6+}不干扰 Pd^{2+}、Ag^+干扰；少量Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mo^{6+}、Hg^{2+}和Pt^{4+}干扰	〔348〕
Au	氢醌法滴定金	pH 0～3.8 磷酸—磷酸氢二钠为缓冲剂	滴定溶液中少量的Cu^{2+}、Ag^+、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}不干扰，锑使结果偏低，Pd^{2+}影响滴定终点	（1）
Au	碘量法	pH5以下的醋酸或硫酸介质	滴定溶液中，少量的Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Bi^{3+}、Hg^{2+}、Te^{4+}、不干扰	〔343〕
Ir	用氧化剂MnO_4^-、$Cr_2O_7^-$、VO_2^+溶液滴定铱	用MnO_4^-时在0.5～1M H_2SO_4介质中，用$Cr_2O_7^-$时在6～8M H_2SO_4介质中，用VO_2^+时在8～10M H_2SO_4介质中	大量的Pt^{4+}、Pd^{2+}、Rh^{3+}、Ru^{4+}、Fe^{3+}、Cl^-、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Al^{3+}不干扰	〔365〕
Ru	用莫尔盐、硫脲和氢醌作为滴定剂	HCl 介质适于10^{-3}～$10^{-1}M$钌	1000倍的碱金属、碱土金属Al、Ti^{4+}、Mn^{2+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge^{4+}、As、Se、Mo^{6+}、Cd、In、Te；100倍Rh、Pd、W、Bi、Sn，10倍的Ag、Au、Pt、Hg、Os，不干扰	〔366〕

（1）冶金部地质化验进修班，贵金属分析，1975。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 5-19

元　素	方 法 提 要	测定条件	干 扰 元 素	参考文献
Ir	用吸附—极化电极作终点指示，以KI滴定	0.5～1M H_2SO_4 或2～4M $HClO_4$	20倍Rh^{3+}、Os^{4+}、Ru^{4+}、As、Co、Ni、Al、Cu、Fe^{3+}、3倍Pt^{4+}不干扰，Au^{3+}和Pd^{2+}有干扰	〔367〕
Pt	加过量EDTA络合Pt^{4+}然后用醋酸锌回滴	乙酸—乙酸盐缓冲剂 pH3～4.5	NO_3^-、SO_4^{2-}无影响	〔33〕
Pt	双金属电流滴定铂，用过量CuCl将Pt^{4+}还原成Pt^{2+}，随后用Ce^{4+}溶液滴定Pt^{2+}和Cu^+，第一等当点，相当于铜、第二等当点相当于Pt	酸性介质	等量Mo、Pd、Rh、Ir不干扰，少于0.5克分子/升的Cl^-不干扰；Fe、V、Au和Ru干扰	〔369〕
Ru	利用羟胺在碱性介质中电位滴定	≥0.5M KOH 或 NaOH		〔370〕
Pt、Pd Rh	用硫代水杨酸铵间接滴定Pt、Pd Rh	pH6.5 水溶液		〔371〕
Pt	用硫脲安培滴定	2M HNO_3，测定范围0.015～0.025毫克/毫升	15倍Rh^{3+}、Ir^{3+}，500倍Ni^{2+}、Al^{3+}，不干扰，Ir^{4+}、Ru^{4+}、Au^{3+}、Fe^{3+}、Hg^{1+}、Ag^+、Cu^{2+}、Se^{4+}干扰	〔342〕
Pt	硫酸亚铁铵容量法	碱性甘露糖醇介质	5倍Ir^{4+}，等量Rh^{3+}、Pd不干扰	〔354〕

近几年来，由于动力学法在分析化学的应用，使得催化滴定法在铂族金属分析上的应用提供了可能性。文献〔372〕介绍，利用Ce^{4+}—As^{3+}反应体系，研究了催化容量测定矿石中微量锇和钌的分析方法，方法基于利用在硫酸介质中微量锇或钌对四价铈和三价砷的催化反应，经过一定时间之后，可加入一定量的亚铁、把催化反应过程中剩余的四价铈还原，使催化反应停止，然后用四价铈反滴定过量的亚铁，求出催化反应过程中剩余四价铈的量（以体积V表示）。研究结果指出，在10毫升2N的硫酸溶液中，四价铈和三价砷的初始浓度分别为0.02和0.15N，硫酸汞为0.2%，反应温度为25°C时，微量锇和钌的催化反应均为一级反应。当催化反应的时间固定为10分钟，并以$1-\log V$对锇钌浓度作标准曲线，指出，锇的量在0～0.040微克，钌在0～0.0125微克，线性关系均良好。如样品中锇、钌的含量较大或较小时，可用缩短或延长催化时间的办法来绘制标准曲线，其线性关系仍然很好。

锇的标准溶液：称23.1毫克氯锇酸铵（光谱纯），用8毫升浓盐酸溶解后，转入100毫升容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，混匀。分取1.00毫升此溶液于50毫升烧杯中，加入0.1克硫酸亚铁铵和5.50毫升浓硫酸，置于电炉上低温加热，微微冒烟4分钟，冷却后，转入100毫升容量瓶，用蒸馏水稀至刻度，混匀。此液每毫升含锇1.0微克。更稀的溶液可用2N的硫酸稀释而得。

钌的标准溶液：称31.1毫克氯亚钌酸铵（光谱纯），用8毫升浓盐酸溶解后，转入100毫升容量瓶，用蒸馏水稀至刻度，混匀。分取此溶液1.00毫升于100毫升容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，混匀。此溶液每毫升含1.0微克钌。取1.0微克钌溶液于烧杯中，加入5.50毫升浓硫酸，摇匀后置于通风处冷却，转入100毫升容量瓶中用蒸馏水稀至刻度，混匀。此溶液每毫升含钌0.01微克。更稀的溶液用2N硫酸稀释而得。

0.2N的硫酸铈铵溶液：用2N硫酸配成。

0.02N的硫酸铈铵溶液：准确地分取上述0.2N的硫酸铈铵溶液用2N硫酸稀释10倍而得。

0.3N的三氧化二砷溶液：用2N的硫酸配成。

0.042当量的硫酸亚铁铵溶液：用2N的硫酸配成。

2％硫酸汞溶液（硫酸浓度为2N）。

邻菲啰啉指示剂：1.5克溶于100毫升1％硫酸亚铁铵溶液中，用蒸馏水稀至200毫升。

苯基代邻氨基苯甲酸指示剂：0.2克溶于100毫升热碳酸铵(0.2%)中用蒸馏水稀至200毫升。

分析手续简述如下：加入0.020微克锇或0.010微克钌于100毫升的三角烧瓶中，用2N硫酸补足至30毫升，加入5毫升0.3N的三氧化二砷溶液，1毫升2％硫酸汞，摇匀后置于恒温水槽中，在25°C恒温15分钟，迅速向溶液加入1毫升0.20N的硫酸铈铵溶液（要先在25.0°C恒温），边加边摇动，并同时启动秒表，在25°C催化一定时间后，向溶液中迅速加入5毫升0.042N的硫酸亚铁铵溶液（边加边摇动），从恒温槽中取出，加0.75%的邻菲啰啉和0.1%的苯基代邻氨基苯甲酸指示剂各一滴，用0.020N的硫酸铈铵溶液反滴定过量的亚铁至溶液由橙黄变到玫瑰色为终点。

关于容量法测定贵金属元素的方法见表5-19。

第五节　原子吸收法

原子吸收分光光度法是基于从光源辐射出待测元素的特征光波通过样品蒸气时，被蒸气中待测元素基态原子吸收，由辐射光波减弱的程度可以得知样品中待测元素含量的一种仪器分析方法。仪器主要由光源、试样原子化器、分光器及检测系统等几部分组成，使用比较方便。此种分析方法具有选择性好、干扰较少、精确度好以及简单快速等特点，灵敏度一般说来也比较高。原子吸收分析法的原理、仪器及其测试应用技术已有专著介绍[373～380]。

原子吸收法1959年首先应用于贵金属的测定[381]。从1965年开始，由于仪器的广泛普及，原子吸收分析技术的进一步发展，出现用原子吸收法测定贵金属的报导日益增加。目前，原子吸收法已经成为测定金和银的一种主要方法。铂族金属中，除锇以外，对于测定钯、铂、铱、铑、钌也已提出一些可取的方法。当然，对于地质原料分析来说，由于这些金属含量甚微，工业上对这些金属的边界品位要求比较低，因此，怎样再进一步提高测定这些元素的灵敏度和准确度仍是原子吸收方法需要加以继续研究的重要课题。

原子吸收法的灵敏度主要取决于试样中欲测元素的原子化程度（即基态原子与原子总数的比值、原子化率）。按照所采用的原子化手段不同，现时用于测定贵金属元素的方法基本上可以分成“火焰法”与“非火焰法”两类。

火焰法的优点在于装置简单而有较好的测定重现性。但主要缺点不仅是由于试液雾化效率低，实际能被送达火焰中的试液雾粒一般只有提取量的10%左右，大部分的试样作为废液被排泄掉，试样利用率低，而且大量火焰气体的稀释作用与高速燃烧，一方面使原子化程度降低，另方面使原子在吸收区贮留时间很短，因此使火焰法的灵敏度提高受到限制。

用于贵金属分析工作的非火焰法，包括目前已采用的炭丝[382,383]、石墨棒[423]、石墨管炉[386]、石墨皿[447]、钽舟[387]等电加热法，它们的优点是可以根据具体分析对象选择控制试样的分解灰化及原子化温度，在所选择的原子化条件下，原子蒸气密度比较大，相对来说灵敏度比较高。与火焰法相比，其绝对灵敏度约能提高2～4个数量级。但是测定的重现性则不如火焰法。

在非火焰法中，基体的影响以及非原子吸收“背景”的干扰则比较严重。对于后者，幸而现代仪器已经采用了背景校正装置，可以在一定程度上自动地扣除这种干扰讯号。

近年来相继出现了几种由电加热的石墨管炉与以空气——乙炔或氧化亚氮——乙炔火焰加热的麦克型喷灯二种加热器相结合的原子化器，[388,472,473]人们名之为“炉—火焰”或“焰内炉”。其基本工作原理是将试液或固态试样置于石墨管（圆筒状）空穴内，穴口用石墨粉堵封，该管炉水平地放在火焰中，通过电加热石墨管以蒸发试料产生原于蒸气，蒸气扩散透过多孔性的石墨管壁并被火焰气体带到分析区，光束由分析区通过。这种由火焰与非火焰二个加热器组成的原子化装置其好处在于可分别控制试样蒸发系统和分析区温度的最佳条件，由于加热面积与试样容积之比很大，可以迅速而均匀地加热，使蒸气以最大速度扩散，这对测定中等和低挥发性的元素较为有利。应用此种原于化技术进行贵金属元素测定，已经有人做过一些工作[385,450,503]，此种方法的绝对检出限与一般石墨炉法基本相仿，但此种装置可以多用10～100倍量的试样，使得相对检出能力有所提高。

为提高原于吸收法测定贵金属的灵敏度，曾经研究和提出过表 5-20 所列举的一些方法[389,426]。

表 5-20　提高原子吸收测定贵金属灵敏度的方法[426]

提高灵敏度的方法	测　定　元　素	灵敏度提高率
增加火焰吸收长度		
1）附加器	Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os	1.5～2.5
2）吸收管	Au、Ag、Pt、Pd、Rh	10～80
提高雾化效率		
1）超声雾化	Au、Pt、Pd、Ru、Ir	1.5～3.5
2）加入有机溶剂	Au、Ag、Pt、Pd、Rh	1.5～3.5
加入原子化促进剂	Ir、Pt、Pd	1.5～10
最细粒干盐雾化及溶剂的清除	Au	10
用“舟皿”、（炉—火焰）原子化器	Au、Ag	30～50
用有机溶剂作为燃烧火焰	Au	40～200
预富集		
1）试金法	Au、Ag、Pt、Pd、Rh	5～50
2）萃　取	Au、Ag、Pt、Pd	5～50
3）试金—萃取	Au、Pt、Pd	50～200
4）离子交换	Au、Ag	5～1000①
5）共沉淀	Au	5～20
同　上	Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os	5～10

① 天然水分析。

在这些措施中，例如火焰法中采用增长火焰吸收池长度、超声雾化法、加热雾化室等方法[389]虽有一定的效果，但对于铂族金属的测定还难以达到地质物料分析的要求。

以有机试剂进行选择萃取、吸附分离、利用无机或有机物的沉淀、共沉淀或凝聚以及用经典或经过改进的火试金等方法对试样中欲测元素进行预富集，而后以火焰或非火焰原子吸收法测定，这是贵金属原子吸收光谱分析中目前应用较广泛的分离大量共存贱金属和提高测定灵敏度的有效途径。

富集过程中能与欲测元素同时被富集在一起的其它贵金属或者少量的某些贱金属，这些伴存元素如果对测定产生干扰，在原子吸收分析方法中，大多数可以方便地利用加入抑制剂、释放剂、络合剂或者其它缓冲物质予以消除。可用于消除测定铂族金属时其它伴存元素干扰影响的缓冲物质列于表5-21。

表 5-21 推荐的缓冲溶液组成

欲 测 定 元 素	分析溶液中含缓冲物质量
Pt、Pd、Ir、Rh	1%Na_2SO_4+1%$CuSO_4$
Pt、Ir、Rh、Ru	0.5%$CuSO_4$+0.5%$CdSO_4$
Pt、Pd、Ir、Rh	0.5%Li_2SO_4
Pt、Pd、Rh、Ru、Au	1%$SrCl_2$
Pt、Pd、Rh、Ru、Au	1～3%$LaCl_3$
Pt、Pd、Rh、Ru、Au	1%$UO_2(NO_3)_2$
Pt	0.2～1%$LaCl_3$
Rh	0.1%$MgSO_4$
Rh	3%$NaHSO_4$
Rh	2.5%$ZnSO_4$
Ir	0.1%$LiNO_3$
Ir	1～3%$CuSO_4$
Ru	4%$UO_2(NO_3)_2$
Ru	0.5%$CuSO_4$+0.5%$CdSO_4$
Ru	0.1%$CuCl_2$
Ru	0.13*M*$La(NO_3)_3$，在8*M*HCl中

在金和银的分析领域中，应该引起重视的是以“原子荧光分析法”[391]来进行测定。从应用上来说，原子荧光分析可以作为原子吸收法的一个分支和补充，仪器结构大同小异，方法比较简单，而测定金、银的灵敏度却比原子吸收法还要高1～2个数量级。

一、金

最灵敏分析线：2427.9Å。

1．火焰原子吸收法

（1）有机萃取—原子吸收测定

在火焰原子吸收法中，使用有机溶剂提高灵敏度是使进入火焰的试样量增多的结果，其原因是由于粘度降低和由于表面张力较低的有机溶剂使液滴变细从而使蒸发加快。

金在不同有机溶剂中用火焰原子吸收法测得的吸光值比较见表5-22。

引入有机溶剂虽有导致火焰不够稳定的缺陷，但如果对萃取剂、燃气及助燃气体比例，火焰燃烧状态选用得当，使在所用分析线的区间里不产生或不增大“背景”，则火焰及测量读数的稳定性是能够得到比较满意的结果。

用有机萃取富集，火焰原子吸收测定金，简单而较常用的方法多数系从金的氯化物或溴化物溶液中直接以甲基异丁基甲酮（MIBK）萃出。此类方法的灵敏度一般在0.01～0.1

表 5-22 原子吸收法测定不同有机溶剂中9.9微克/毫升金的吸光值

溶剂	吸光度	吸光度增大倍数（与水溶液相比）
0.5*N* HCl	0.049	1.0
乙醇	0.196	4.0
丙酮	0.585	12.0
二乙醚	0.541	11.1
异丙醚	0.719	14.9
氯仿	0.333	6.8
乙酸乙酯	0.514	10.5
乙酸丁酯	0.105	2.1
乙酸戊酯	0.395	8.1
甲基异丁酮	0.317	6.5
甲基戊基酮	0.141	2.9
苯	0.003	未萃取

微克/毫升之间。若把萃取液再加浓缩，则可提高灵敏度达0.004微克/毫升。

文献[392]指出，在大量Cu、Ni、Fe存在下用MIBK萃取—火焰法测定含铜硫化矿和冶金浮选产品中的Au，无任何干扰。但认为试样直接用王水分解不完全。如对砷黄铁矿，须先在480°C焙烧2小时，然后升温至600°C再烧2小时，如果不存在砷黄铁矿，则只要在600°C下焙烧2小时。小心控制焙烧步骤，随后用盐酸及王水，能有效地溶解全部的Au。对0～5ppm的金取样20克，5～20ppm，Au取样10克。方法灵敏度0.07微克/毫升，检出限0.05微克/毫升。

资料介绍(1)，分析矿石中微量Au，系将矿样焙烧除硫后用盐酸——溴素分解，在少量氢溴酸存在下的1.5*N*左右的盐酸介质中用MIBK萃取，测定。采用盐酸—溴素分解试样与王水比较起来，好处在于溶解快速，只需30～40分钟，带进试液中的杂质少。经试验，共存大量的K、Na、Ca、Mg、Cu、Zn、Cd、Co、Ni、W、Mo、V、Al、Ti、Bi、Sr、Ba、Cr、Mn、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}。100微克Te、500微克Ag、20微克Pt、Pd以及50毫克Sb（溴水处理后）、2000毫克Fe（经磷酸氢二钠洗涤后）对测定结果均无影响。有机相吸收灵敏度0.04微克/毫升，可测定矿石中0.1克/吨的Au。

根据地球化学找矿要求，对地质物料中微量Au也可采用在试管中直接加入酸的混合剂（$SnCl_2+Mg(NO_3)_2+FeCl_3+HCl$）的简便溶解法，仍以MIBK萃取，原子吸收测定(2)。此种酸混合剂分解效率高，用酸量少，加热时间短，适合于大批量快速分析。在标准系列中加入Fe^{3+}或适当的酸混合剂，可消除标准系列波动不稳定现象。此法吸收灵敏度为0.05微克/毫升，标准曲线在0～25微克范围内呈线性，取5克样可测至0.1微克/克的Au，结果均符合要求。

文献[393]介绍了用苯、甲苯、二甲苯、氯仿、己烷、庚烷、辛烷、癸烷作二丁硫的溶剂，原子吸收测定微量Au的可能性，选择出上述溶剂在空气—乙炔火焰中燃烧的最佳条

---

(1) 冶金部地质研究所，矿物原料分析试验报告，第一集，281。

(2) 冶金部地质研究所，原子吸收测定地质物料中微量金（冶金部原子吸收光分析经验交流会资料汇编），冶金出版社，1978。

件，指出溶液的使用效果随溶剂挥发度增高而增大，使用中等可燃性溶剂（如甲苯、辛烷），灵敏度最高。

文献[394]报导，萃取—原子吸收测定矿石及其加工产品中Au的方法是把Au从1～3N盐酸溶液中用0.1M二丁基硫化物的甲苯溶液进行选择萃取，把萃取液按1：2之比用乙醇稀释后喷入火焰。用氢氟酸和王水的混合物分解含金产品，测定贫尾矿中的Au，必须用氢氟酸处理。为了更有效地富集出Au，试样应研磨到0.064～0.041毫米。

为了在同一萃取液中同时测定Au和Ag，文献[3]介绍，研究了Ag与二苯基硫脲络合物的萃取行为。指出：在Ag的1.25N盐酸介质的最佳萃取条件下，Au的二苯基硫脲络合物同时被醋酸丁酯定量萃出。以原子吸收同时测定Au与Ag时，除增多称样量为5～10克外，试样分解方法亦须稍作变动。因为要使Au能完全溶解，试样须先经过焙烧，但如用王水处理焙烧过的试样，可使Ag的损失达40%。改用$HF+HClO_4+HNO_3+HCl$的混合酸处理则未见有Ag的损失。因此Ag的损失不在焙烧过程，而在于变成难溶于王水混合酸中的化合物。采用空气—丙烷—丁烷火焰在2428Å和3281Å共振线分别测量Au和Ag的吸收。此法的检出限，当水相与有机相体积比为10:1时，按3σ计算，Au为0.01微克/毫升，Ag为0.001微克/毫升。可用于同时测定矿石、岩石和工艺加工产品中0.2～100克/吨的Au和0.02～10克/吨的Ag。方法的可靠性经对含Au、Ag$n\times10^{-4}$%的各种不同类型矿石及加工产品的40次测定值，算得相对标准偏差分别不超过0.14和0.065。

（2）沉淀—萃取—原子吸收测定：

为测定铜矿石中ppb(10^{-9}克)级的Au，文献[395]提出的方法是将岩石、矿物、采矿及冶金样品中的Au溶于盐酸—硝酸，然后以碲为载体使Au共沉(效率99.8%)，沉淀溶于盐酸—硝酸后，以MIBK将Au从其盐酸溶液中萃出。Au从含有Fe、Cu、Ni、Mn、Ca、Al、K、Na样品中的回收率是98～99%。测定范围是2～25ppm，分析了二种铜的氧化矿，相对标准偏差为2.5～5%。

（3）吸附分离—原子吸收测定

在湿法富集微量Au的方法中，吸附分离是一种较好的方法。根据所用吸附材料的不同，目前用于原子吸收法中主要有树脂吸附及泡沫塑料吸附等几种方法。

关于泡沫塑料富集，国内(1)首先已用于测定地质样品中的Au，但吸附Au后的塑料须经高温灰化，不仅费时且污染环境。文献[396]介绍，采用硫脲直接洗脱被塑料吸附的Au并以空气—乙炔火焰进行了原子吸收测定。此法用于矿石分析，操作简便快速、成本低、准确度好、可测定0.5克/吨的Au。

资料(2)介绍，研究甲基异丁基甲酮、醋酸丁酯、异戊醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等八种有机试剂对聚氨脂泡沫塑料吸附Au后的解脱能力，指出二甲基甲酰胺(DMF)对Au的解脱效率可达98%。试验了吸附及DMF解脱的最佳条件、试剂DMF在空气—乙炔火焰中的影响以及其它离子干扰情况。制定的方法用于矿石分析其测定灵敏度为0.05ppm，测定下限0.05克/吨。

---

(1) 湖北冶勘六〇四队化验室等，用泡沫塑料分离富集金的初步探讨（黄金分析技术资料），1976。

(2) 黑龙江第三地质队实验室，聚氨脂泡沫塑料吸附——DMF解脱、原子吸收法测定矿石中微量金（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。

资料[1]报导，用“树脂袋”富集，硫脲溶液解脱及原子吸收测定Au。将717强碱性阴离子交换树脂处理后装入5×5厘米的纱布袋中，树脂袋放入到已加热至40～60°C的含有Au的稀王水溶液中，振荡25分钟，取出树脂袋，水洗至中性。然后放入已置有10毫升1*M*硫脲溶液和pH为1.4的20毫升缓冲溶液的50毫升比色管中，加水至40毫升，于沸水浴中加热15分钟，将袋取出，用5%盐酸—5%磷酸混合液洗涤树脂袋并克服大量铁的干扰。溶液冷却后加水至刻度，以空气—乙炔火焰原子吸收测定。树脂袋可以在规定的解脱液中煮沸30分钟再生使用。此法用于选矿、冶金样品分析。

文献[397]用Amberlite XAD—7型树脂吸附，使氯化金（Ⅲ）与其它元素分离，以丙酮—1*M*盐酸溶液洗脱Au，空气—乙炔原子吸收测定。矿石样品以王水分解（当Au含量为0～10ppm级时，取样10克），过滤后的溶液以5毫升/分钟流速流经交换柱。因该Amberlite XAD—7型树脂能在较宽范围内吸附Au，故不须严格控制酸度。此法的灵敏度随丙酮浓度变化而变更，经试验，用含70～100%丙酮的1*M*盐酸溶液，洗脱Au均可定量回收。实验中采用体积比为4：1的丙酮—1*M*盐酸溶液，2毫升/分淋洗速度。淋洗时，前5毫升淋洗液中含有留在柱上的残余酸，故弃去。收集淋洗液25毫升。丙酮浓度不影响空白的吸收值，经放射性检查Au的吸附率及回收率皆大于99%。提出的方法应用于加拿大标准管理金样的分析，标准值为17.8ppm的Au，四次测定的结果是18.05±0.62ppm，相对标准偏差3.4%，方法的灵敏度以1%吸收计算是0.1微克/毫升。

资料[4]介绍，以GDX—101树脂—磷酸三丁酯为固定相吸附Au，热的0.1%硫脲溶液为洗脱液，水相进行测定的方法。如将水相浓缩，下限可测至0.0*x*克/吨Au。矿样经王水处理后，将减压过滤残渣和Au的吸附合为一步，缩短了分析时间。37种共存元素除大量Sb、W外均无明显干扰。

（4）反相萃取色层分离—原子吸收测定

用于富集金的反相萃取色层法已有报导[398,399]，如以聚四氟乙烯粉为载体，磷酸三丁酯为萃取剂[2]，但用温热浓硝酸洗脱Au，效果虽好，操作则极不方便，且会导致磷酸三丁酯的大量流失。本书作者[3]参照上述方法但改用新配的0.5%亚硫酸钠溶液洗脱Au，然后以火焰原子吸收或氢醌容量法测定。

（5）试金—原子吸收测定

经典的火试金法取样量大，使分析样品更具代表性。有较多文献报导，经试金富集原子吸收测定银珠中Au的方法[400,403]，此法对Au有较高的灵敏度（0.01～0.02克/吨）。但由于以银作捕集剂，而无法同时测定Ag。文献[401]提出了同时测定矿物原料中低量Au和Ag的方法。主要是采用不完全灰吹铅合金技术，使合金重量减至0.5～2克，相应提高了Au/Pb和Ag/Pb的比例。以空气—丙烷火焰完成测定Au和Ag的灵敏度分别为0.1和0.05微克/毫升。Ag的测定灵敏度主要受试金物料乙酸铅中存在Ag量的限制。如测定更低量的Au，可用异戊醇作进一步的富集[405]，在有机相与水相体积比为1:10的条件下，测定Au的灵敏度可达0.005克/吨。

（1）昆明冶金研究所，原子吸收法测定金（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。

（2）河北地质局实验室，地质实验，第八辑37。

（3）冶金部地质研究所等，矿石原料分析试验报告，第一集，105。

（4）天津地质调查所，原子吸收通讯，1978。

文献[406]也报导改进的试金—原子吸收法测定Au和Ag，采取的是用一次析取法就获得约2克重的铅扣，直接用硝酸浸提，继用原子吸收测定Au和Ag。所拟定的简化法曾用加拿大的三个管理样和南非的一个标准矿样进行验证。

2．非火焰原子吸收法

（1）萃取—原子吸收测定

文献[407]报导，用石油硫化物萃取盐酸溶液中的Au，萃取液既适用于火焰原子吸收法，又宜用子非火焰原子吸收法测定地球化学样品中克拉克值的 Au。取 10 克样如常法焙烧，王水分解，过滤后溶液加水至100毫升，用5毫升 0.1*M* 石油硫化物的甲苯溶液萃取。火焰法用空气—甲苯燃料及三缝燃烧器，根据3σ标准计算Au的检出限为0.02微克/毫升。非火焰法则用最小体积的萃取剂(1～3毫升)萃取，在使用HGA-72和HGA-74型石墨炉的情况下，检出限分别为2×10^{-4}和6×10^{-4}微克/毫升，若称样10克及萃取液体积为 1～2 毫升时，能分析含Au量高于1×10^{-4}克/吨的样品。以苏联的暗色岩，闪长岩等几种标样用该文提出的火焰与非火焰两种方法的分析结果与试金法、碲共沉淀的化学光谱法、中子活化法的结果相对照，无系统偏差。

文献[408]提出，在氢溴酸体系中用甲基异丁酮萃取及非火焰原子吸收测定地质样品中ppm级Au的方法。对GSP—1等硅酸盐岩石标样用氢氟酸—王水分解，将萃取分液注入HGA—2000型石墨管炉，灰化及原子化的温度和时间分别为500°C、20秒及2180°C、7秒。但指出，当甲基异丁酮有机相直接注子石墨管中，发现有30～40%的Au引起"表观损失"。由子此萃取方法已被证实是可靠的，因之对吸收讯号减弱的原因可归结为：1）溶剂的性质。因为有机溶液易润湿石墨，使溶液的组分分散；2）存在于甲基异丁酮相中的 Au—络合物要比水溶液中难产生Au的原子蒸气。

为测定地质和冶金样品中ppb或低量级的Au和Ag，文献[409]中建立的方法是使 Au 以氯络合物以及Ag以APDC（吡咯烷二硫代氨基甲酸铵）或TOTP（三异辛基硫代磷酸盐）的络合物先被萃入到甲基异丁酮有机相中，取微升量的萃取溶液于 CRA—61 型炭棒原子化器进行非火焰法原子吸收测定。从 Au242.8 及 Ag328.1 纳米共振波长分别测得它们的检出限量是3×10^{-4}和1×10^{-5}微克/毫升。低浓度的Ba^{2+}、Ca^{2+}、Cr^{3+}、Ce^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Ni^{2+}、Na^{+}、Zn^{2+}、Sr^{2+}的硝酸盐以及PO_4^{3-}和SiO_3^{2-}的钠盐均未出现干扰。

表 5-23 原子吸收和原子荧光法测定Au的灵敏度比较

方法	波长（毫微米）	炭丝原子化器法① (ppm)		H_2—O_2—Ar 火焰 (ppm)
		水溶液	MIBK萃取液	
原子荧光	242.8	0.001(5×10^{-12}克)	0.002	0.005
	267.5	0.0008(4×10^{-12}克)	0.002	0.02
	302.9	20	—	—
原子吸收	242.8	0.04(2×10^{-10}克)	—	0.06

注：光源为高强度空心阴极灯。

① 5微升取样。

文献[382]报导了以甲基异丁酮萃取Au，而后用敞开式的电热炭丝原子化器（即CRA类型的炭棒炉）进行原子吸收以及原子荧光分析方法测定。用两种方法从含Au的水溶液及萃取液中分别测得Au的检出限列于表5-23，数据并与H_2—O_2—Ar火焰法作了比较。原子荧光法测定Au比原子吸收法的灵敏度要高1～2个数量级。

（2）色层分离—原子吸收测定

从甲基异丁酮萃取Au的有机相进行非火焰原子化的方法虽比较简单常用，但它的缺点除文献[408]已有所述外，往往还出现分裂峰，使重现性变差。文献[410]介绍改用Dowex 1—X8（50～100目）离子交换树脂富集Au。他们在试验干扰物的过程中，发现Ag和Cd始终与Au伴存一起，考虑到Ag和Cd在地壳中的平均值分别为80和200ppb，拟定了用电热原子化法同时测定硅酸盐岩石中ppb级量Au、Ag、Cd的方法。称粉状岩样(70微米颗粒)用$HNO_3+HCl+HClO_4+HF$的混合酸分解后制成0.5*M*的盐酸溶液，以1毫升/分速度通过1×25厘米的树脂柱。先用0.5*M*盐酸60毫升淋洗，再以2*M*氢氧化铵洗脱，收集前50毫升洗脱液，蒸干后，残渣先以浓硝酸润湿，再溶于5毫升5%的稀王水中，取此液50微升于SP901型石墨炉，Au、Ag、Cd分别以1000、750、500°C下灰化40秒，Au于2250°C原子化9秒。氢氧化铵对Au、Ag、Cd都是极有效的洗脱剂，Ag、Cd形成氨络合物，而Au的$AuCl^-_4$则是被氨络合物取代。铵盐在原子化步骤之前幸好已加热除去，否则产生的烟雾将会引起不正常的特大讯号。制定的方法，对1克样品的检出限Au为0.2ppb、Ag0.05ppb、Cd0.03ppb。分别注入10次含有10ppbAu、10ppbAg的部分溶液测定相对标准偏差为1%和4%。通过对GSP—1，PCC—1标样中Au、Ag、Cd测定，方法的准确度已得到证实。

资料(1)介绍，进行反相萃取色层——非火焰原子吸收法测定Au，其分离步骤与资料(2)一样，测定矿石中Au的下限为0.001克/吨。

（3）沉淀分离—原子吸收测定

测定超微量的Au，有这样两种沉淀富集法可以采用：

一种是文献[411]中拟定的用于锌、铝、镉、铟、镍等纯金属中Au的测定方法。称样10克，用酸溶解后制成2*N*盐酸溶液，加2毫升0.1%双硫腙溶液，1毫升抗坏血酸溶液。沉淀生成后，立即过滤在可分解的硝酸纤维薄膜滤纸上，水洗后，沉淀和滤纸放在1毫升的容量瓶中，加入0.8毫升二甲基亚砜，在80°C水浴上加热溶解滤纸和沉淀，稀释至刻度；移取此液50微升于石墨炉中测定。此法的灵敏度为$2\sim5\times10^{-8}$%，方法的精密度也较好，测定5×10^{-7}%的样品时相对标准偏差为4～12%。

另一种方法[412]是用大豆蛋白来富集Au。含有0.01微克以上Au的溶液，加入20～50毫升6.34%的大豆蛋白（富集剂），调节溶液的pH值为4.4～5.0，并加入适量的葡糖酸内脂（凝聚剂），加热煮沸，蛋白凝固，用离心机分离出沉淀，灰化后用原子吸收法测定，Au的捕集率为99.2%，此法报导测定海水或食盐中0.01～1ppb的Au。

下面表5-24列出1965年以来所提出的原子吸收测定地质及其有关物料中Au的一些主要方法。

---

(1) 陕西冶勘公司地质研究所，反相萃取色层——非火焰原子吸收法测定金（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。

(2) 王平约等，西北冶金地质科技情报1977，2，690。

表 5-24 金的原子吸收分析方法一览表

分析对象	方法提要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
水溶液	3*M*HBr介质，MIBK萃取，火焰法测定	0.06微克/毫升S	〔488～490〕
氰化物溶液	3*M*HCl介质，MIBK萃取，火焰法测定	0.01微克/毫升S	〔395,491,492〕
矿石、矿渣	1.5～2*M*HCl介质，MIBK萃取，火焰法测定	0.02～0.07微克/毫升S	〔493～495〕
矿石	盐酸—溴素分解，HBr+1.8*N*HCl介质，MIBK萃取A-A焰测定	0.04微克/毫升S 0.1克/吨*	(1)
地质物料	酸混合剂〔$SnCl_2+Mg(NO_3)_2+FeCl_3+HCl$〕试管溶样法，MIBK萃取，A-A焰测定	0.05微克/毫升S	(2)
矿石	王水—KBr介质，乙酸丁酯萃取，A-A焰测定	0.002～1克/吨*	(18)
矿石、尾矿	1*M*HCl介质，异戊醇萃取，火焰法测定	0.X克/吨*	〔404〕
矿石及加工产品	1～3*N*HCl介质，0.1*M*DBS/甲苯萃取，萃取液加乙醇稀释，火焰法测定		〔394〕
黄铁矿、砷黄铁矿	0.27～10*M*HCl或有HCl存在的氰化物溶液中用三苯膦/苯萃取，A-A焰测定	0.002微克/毫升S	〔497〕
水溶液	0～3MHCl介质，DBS/苯萃取，火焰法测定	0.0015微克/毫升S	〔498〕
硫脲溶液	1*M*HCl介质 三辛基甲铵/二异丁基甲酮萃取	0.05微克/毫升S	〔499〕
地质样品	1*M*HCl介质，对二甲胺基苄叉若丹宁/乙酸戊酯萃取，火焰法测定	0.2微克S	〔496〕
氰化物溶液	0.01*M*KCN介质，三辛基甲铵/二异丁基甲酮萃取	0.01微克/毫升S	〔500〕
同上	0.01MKCN介质，三烷胺癸醇/煤油萃取	0.01微克/毫升S	〔501〕
银珠	1*M*HCl介质，异戊醇萃取	0.001%	〔439〕
铜	pH=1±0.5，1,10菲啰啉或β-菲啰啉/$CHCl_3$萃取	1×10^{-4}%	〔502〕
矿石	10%HCl介质，双硫腙/MIBK萃取，A-A焰测定		(19)
矿石、岩石	1.25*N*HCl介质，二苯基硫脲/乙酸丁酯同时萃取和测定Au和Ag，空气—丙烷火焰	Au0.02～10克/吨* Ag0.2～100克/吨*	〔3〕
岩石、矿物、采冶	以Te为载体使Au共沉，沉淀溶解后，再以MIBK萃取Au氯络合物	ppb级（10^{-7}克%）*	〔395〕
矿石	泡沫塑料吸附Au，硫脲解吸，A-A焰测定	0.5克/吨*	〔396〕
矿石	聚氨脂泡沫塑料吸附Au，用二甲基甲酰胺解吸，A-A焰测定	0.05ppm S	(4)
选矿、冶金试样	用“树脂袋”从热稀王水溶液中富集Au，硫脲溶液解脱，A-A焰测定		(5)
矿石	AmberliteXAD-7型树脂吸附Au（Ⅲ），以丙酮—1*M*HCl溶液洗脱，火焰法	0.1微克/毫升S	〔397〕
矿石	反相萃取色层分离Au，聚四氟乙烯为载体，TBP为萃取剂，以0.5%Na_2SO_3溶液洗脱Au，火焰法测定	0.5克/吨*	(7)
矿石	GDX-101-TBP为固定相，柱上吸附Au，热的0.1%硫脲溶液洗脱，洗脱液经浓缩后，A-A火焰测定，37种共存元素除大量Sb,W外，均无干扰	0.01克/吨*	(8)
银珠	火试金法预富集	0.01～0.02克/吨S	〔400～403〕
矿石	试金富集，用一次析取法得约2克重铅扣，直接用HNO_3浸提，同时测定Au，Ag		〔406〕
矿石	火试金富集，不完全灰吹铅合金，以空气—丙烷火焰同时测定Au、Ag	Au,0.1微克/毫升S Ag,0.05微克/毫升S	〔401〕

续表 5-24

分析对象	方　法　提　要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
矿　石	如测定更低量的Au，在上述火试金处理基础上，再用异戊醇进一步富集，有机相：水相=1:10	Au0.005克/吨S	〔405〕
岩　石	常法溶样后，从HCl溶液中用0.1M石油硫化物甲苯萃取Au，然后以火焰法测定：用空气—甲苯液体燃料及三缝燃烧器。非火焰法测定：用最小萃取体积（1～3毫升），HGA-72石墨炉	火：0.02微克/毫升D 非2×10^{-4}微克/毫升D	〔407〕
地质岩样	HBr体系中用MIBK萃取，有机相以非火焰法测定	ppm级*	〔408〕
地质和冶金试样	此为同时测定ppb或低量级Au和Ag方法，使Au以氯络合物，Ag以APDC或TOTP的络合物萃入MIBK，取微升量有机相于CRA-61炭棒原子化器测定	Au：3×10^{-4}微克/毫升D Ag：1×10^{-3}微克/毫升D	〔409〕
水溶液	1）MIBK萃取Au，CRA型碳棒炉进行原子化，用原子吸收法测定	—	
	2）MIBK萃取Au，CRA型碳棒炉进行原子化，用原子荧光法测定	0.002ppmS	〔382〕
硅酸盐岩石	HNO_3—HCl—HF—$HClO_4$混合酸溶样，制成0.5M的HCl溶液，用Dowex 1-×8树脂交换富集，以2NNH_4OH洗脱，可同时收集Au、Ag、Cd	Au，0.2ppbD （对1克试样）	〔410〕(17)
矿　石	反相萃取色层分离Au，非火焰法测定	0.001克/吨D	(9)
有色纯金属	2NHCl溶液中＋双硫腙＋抗坏血酸，生成沉淀连同滤纸用二甲基亚砜在热水浴中溶解，溶液以火焰法测定	$2\sim5\times10^{-3}$%S	〔411〕
海水、食盐	试液中加入大豆蛋白为富集剂，调整溶液pH=4.4～5.0，加葡糖酸内脂，加热煮沸，蛋白凝固，离心分出，沉淀物灰化后非火焰法测定	0.01～1ppb*	〔412〕
金矿、尾砂、石英矿石及各种固态物料	以固态试料直接测定Au		〔473〕
	用〈炉—火焰〉原子化器直接测定固态试料中Au	3×10^{-6}% S	〔503〕
矿石	活性炭吸附Au，火焰法测定，　活性炭吸附—有机萃取Au，火焰法测定	>0.1克/吨* 0.01克/吨*	(21)
矿石、岩石、土壤、地球化学试料、标准岩样、天然水	在H_3PO_4—HCl—HNO_3介质中，用MIBK萃取Au，A-A焰测定，消除了大量Fe、Ca干扰	0.05克/吨*	(22)
	2MHCl介质中，用0.2M有机硫化物的甲苯溶液萃取Au，〈炉—火焰〉原子化器测定	5×10^{-4}微克/毫升S	〔385〕
岩石、矿物、其它粉状试料	固态试样法：0.5克粉末试样装入中空石墨棒的空穴中，穴口用石墨粉堵封，棒壁上方开有一细缝，利用电加热蒸发试样，原子蒸气由细缝逸出，光束由缝上方通过	Au，0.001克/吨D Ag：0.0001克/吨D	〔384〕

注：S—灵敏度（1%吸收）；D—检出限（信/噪比=2）；*—测定下限或可测范围；　APDC—吡咯烷二硫代氨基甲酸铵；　TOTP—三异辛基硫代磷酸盐；　DBS—二丁基硫化物；　TBP—磷酸三丁酯。

(1) 冶金部地质研究所，矿物原料分析试验报告，第一集，281。　(2) 冶金部地质研究所，原子吸收法测定地质物料中微量金（冶金系统原子吸收光谱分析经验交流会资料汇编），1976。　(4) 黑龙江第三地质队实验室，聚氨脂泡沫塑料吸附——DMF解脱，原子吸收法测定矿石中低量金（冶金系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。　(5) 昆明冶金研究所，原子吸收法测定金（冶金系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。　(7) 冶金部地质研究所等，矿物原料分析试验报告，第一集，105。　(8) 天津地质调查所，原子吸收通讯，1978。　(9) 陕西冶金地质勘探公司地质研究所，反相萃取色层非火焰原子吸收法测定金（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。　(17) 湖南冶金研究所等，金银分析经验交流会资料，1977。　(18) 吉林冶金地质勘探公司研究所，原子吸收法测定岩石与矿物中痕量金（全国岩矿分析经验交流会资料），1980。　(19) 山西冶金地质勘探公司试验室，内部资料。　(21) 昆明冶金研究所，活性炭吸附原子吸收测定金，内部资料。　(22) 成都地质学院中心试验室，原子吸收光谱法测定金（全国岩矿分析经验交流会资料），1980。

资料提供：http://bbs.5001.com/

二、银

最灵敏分析线：3280.7Å。

贵金属的各元素中以银的原子吸收灵敏度为最高。银在火焰气体中全部离解，自由银原子的浓度仅受喷雾效率的影响。火焰法测定水溶液中 Ag 的灵敏度以 1% 吸收计一般在0.05～0.1微克/毫升。无论是用空气—丙烷或是空气—乙炔火焰，溶液中共存的各种阴、阳离子对Ag的火焰测定几乎都不产生干扰。此类方法有二种常用的测定介质：酸性介质一般含较高浓度的盐酸，方法最简单(1)，试液中大量Pb的影响采用加入醋酸铵、氯化铵[379]或在EDTA及硫代硫酸钠共存下消除之。在氯化物溶液中，二乙撑三胺[414]能络合Pb和Ag，阻止Ag的沉淀，适用的pH范围较宽，避免使用浓酸溶液；氨性介质使 Ag 以氨络离子保持在溶液中，Cl^-的影响可借加入柠檬酸铵克服[415]。在pH＞8的氨性介质及柠檬酸铵存在下，还可以防止通常同银矿物共存的一些金属离子沉淀，有利于避免由于吸附或共沉淀而导致损失Ag的可能性。酒石酸、磺基水扬酸有类似作用，但它们使Ag的原子吸收测定灵敏度稍微降低，而且背景波动较大。

用于有机萃取富集Ag而后以原子吸收测定的方法比较多。在氨性溶液中加入碘化钾以甲基异丁基酮萃取银(2)要比用盐酸介质[416]好些。在盐酸介质中，由于受Fe^{3+}氧化而析出的碘溶入甲基异丁基酮，使有机相粘度增加，降低了Ag的测定灵敏度，若试样中有大量Fe^{3+}存在时，碘化钾的消耗量也比较大。经过试验，Fe^{3+}在氨性中形成沉淀并不影响甲基异丁基酮对Ag的萃取和定量回收，而且可以不分离水相，待有机相分离后直接进行测定。

以双硫腙/甲基异丁基甲酮萃取Ag的方法可以测定硅酸盐岩石中痕量Ag[415]。矿样用氢氟酸—高氯酸分解，制成含8%高氯酸的50毫升试液，用2～5毫升的双硫腙/甲基异丁基甲酮溶液萃取，测定。但需要指出，在酸性介质中双硫腙能使大量的Cu与Ag一起萃取，但 Ag 优先被萃取，故 Cu的干扰实际上不存在，而如果样品中Hg^{2+}的含量大于100微克/克时，Ag的萃取会受到严重干扰。

在1*M*盐酸溶液以三苯膦/苯萃取，萃取液用乙醇稀释后，用空气—乙炔火焰测定岩石、矿石和矿物中的Ag[417]，此法灵敏度为0.01克/吨。

文献[418]介绍，曾用二苯基硫脲/氯仿从含有大量 Cu 和其它金属的盐酸介质中萃取 Ag，而后以火焰原子吸收测定，分析对象为贫矿产品及岩石，测定下限为0.01克/吨。

文献[419]报导了用氯化三辛基甲基铵(TOMA)/甲基异丁基酮萃取，原子吸收测定地质物料中Ag、Bi、Cd、Cu、Pb、Zn的方法。用盐酸——氯酸钾分解地球化学勘探中的许多硫化物和其它矿物，在抗坏血酸和碘化钾共存的体系中，该六种金属选择萃取到10% TOMA/甲基异丁基酮有机相，火焰原子吸收法测定了0.02ppm级的Ag。实验表明，当测定含20000倍过量的Fe、Al、Ca、Mg、Mn、K、Na（大量共存在地质物料中的七元素）的水溶液中5微克量的Ag、Bi、Cd、Cu、Pb、Zn等每一痕量金属，未发现干扰。分析6个地球化学已知标样，最大相对标准偏差18.8%。

---

(1) 冶金部地质研究所，矿物原料分析试验报告，第一集，284。

(2) 四川冶金地质科学研究所，矿石中低量银的萃取原子吸收光谱测定（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。

表 5-25 银的原子吸收分析方法一览表

分析对象	方法提要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
矿石	3*N*HCl介质，A-A火焰测定，26种大量杂质元素均不干扰	1克/吨*	(1)
矿石	HNO_3—HCl介质，样品中含Pb量高时，加NH_4Ac或NH_4Cl，A-A或空气—煤气焰		〔378〕
矿石	酸性介质，加EDTA或$Na_2S_2O_3$消除大量Pb及其它干扰		〔413〕
矿石	氯化物溶液，加二乙撑三胺络合Pb和Ag，阻止沉淀		〔414〕
硫化矿	氨性介质，Cl^-干扰，用柠檬酸铵消除，火焰法测定		〔415〕
矿石	氨性介质，有Fe^{3+}存在时可消除Sn^{2+}干扰，A-A焰测定		〔466～467〕
矿石	1*M*HCl介质，碘化钾/异戊醇萃取，火焰法测定	0.1克/吨S	〔416〕
矿石	氨性介质，碘化钾/MIBK萃取，A-A焰测定		〔378〕、(2)
硅酸盐岩石	$HClO_4$介质，双硫腙/MIBK萃取，Hg^{2+}>100微克/克时干扰萃取		〔415〕
岩石，矿石，矿物	1*M*HCl介质，三苯膦/苯萃取，用乙醇稀释萃取液，A-A焰测定	0.01克/吨S	〔417〕
水溶液	水扬酸+α—正—丁胺+MIBK萃取	0.01微克/毫升S	〔504〕
河水、海水	pH=2.3 APPC/MIBK萃取，非火焰法测定	1ppbS	〔505〕
岩石	6*N* HNO_3介质，TOTP/MIBK萃取	5×10^{-9}克D	〔506〕
硫化矿	1.5～2.0*N* H_2SO_4介质，NaBr十二安替吡啉甲烷+MIBK萃取	3×10^{-9}克S	(3)
铝及其合金	pH=8.5～9 DDTC/$CHCl_3$萃取		〔434〕
铜、镍、铝及合金	pH=8.5 DDTC/苯萃取	1×10^{-6}克S	〔413〕
岩石、矿物	PAN/MIBK萃取，空气—丙烷火焰测定	0.005微克/毫升D	〔428〕
地质物料	氯化三辛基甲铵(TOMA)/MIBK萃取，20000倍过量的Mn、Fe、Al、Ca、Mg、K、Na不干扰	0.02微克/毫升S 0.02ppm级*	〔419〕
矿石及其它	石墨炉非火焰法		〔421～427〕
非铁冶金产品	火焰法及非火焰法测定，非火焰法用HGA-72石墨炉在AgCl原子化前加NH_4NO_3	火：0.0005～0.002% 非：1×10^{-5}～5×10^{-4}%	〔484〕
岩石	0.5克试样+HF+HNO_3+$HClO_4$于氟塑料弹中溶解，在pH=4，以APPC/MIBK萃取，石墨炉非火焰法测定	ppb级*	〔420〕
矿石、冶金产品	火试金锡扣捕集，A-A火焰法测定		〔390〕
岩石	固态试料直接分析：用脉冲加热原子化器蒸发和原子化，15毫克试样以1:1或1:2与石墨粉混和后放入石墨电极中心，通以13安培电流	1.5ppb	〔433〕
硅酸盐岩石	固态试料直接分析：试样与乙醇混成泥状，放在铁棒上，火焰法加热		〔432〕
岩石	固态试料直接分析：试样与石墨混和，于石墨坩埚中电加热1500℃	1×10^{-7}%	〔431〕
硫化矿	固态试料直接分析：同时测定Ag、Bi、Cd		〔430〕
硅酸盐岩石	固态试料直接分析：1～20毫克通过270目的试样与等量石墨粉混和，送入高频感应发生器加热的石墨炉于1700℃原子化60秒，氘灯进行背景校正，标准与试样交替测定，标准物可用溶液也可用标准岩样	6×10^{-6}克D	〔429〕

http://bbs.3s001.com/ 质地地质论坛

续表 5-25

分析对象	方　法　提　要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
银矿，铜矿，铅锌矿	以5%NH_4Cl+5%HCl介质代替高浓度盐酸介质，A-A火焰测定	10～500克/吨*	(4)
硅酸盐岩石	以国产高分子胺N_{263}代替氯化三辛基甲铵(Alquat-336)，在HCl介质中用KI-N_{263}-MIBK萃取体系萃取和A-A火焰测定Ag、Bi、Cd抗坏血酸消除Fe的干扰	0.2ppmO 0.4ppm*	(5)
地质物料	在8N盐酸介质中萃取分除大量Fe后，调pH=2，加入EDTA，用铜试剂(NaDDC)/MIBK萃取测定Ag	0.5ppmD	(6)
化探地质试样	在pH=2～6有柠檬酸钠存在下，用$Zn(DDC)_2$/MIBK一次萃取定量富集Ag、Cd、Cu、Pb大量基体元素如Fe、Mn、及少量HNO_3存在，不影响测定	Ag=0.02ppm (取样1克) D	(6)
矿石、岩石	中性介质，以硫脲为络合剂，A-A火焰测定	0.1克/吨*	(7)

注：S—灵敏度，D—检出限(信/噪比=2)；*—测定下限或可测范围；DDTC—二乙基氨荒酸钠，PAN—1—(2—吡啶偶氮)—2—萘酚，NaDDC—铜试剂，二乙基二硫代氨基甲酸钠。

(1) 冶金部地质研究所，矿物原料分析试验报告，第一集，284。

(2) 四川冶金地质科学研究所，矿石中低量银的萃取原子吸收光谱测定(冶金地质系统原子吸收光谱分析经验交流会资料)，1978。

(3) 陕西冶金地质勘探公司研究所，全国岩矿分析经验交流会资料，1973。

(4) 河南地质局实验室，低酸度介质原子吸收法测定矿石中银(全国岩矿分析经验交流会资料)，1980。

(5) 湖北地质局实验室，N_{263}/MIBK萃取原子吸收法测定硅酸盐岩石中痕量银、铋、镉(全国岩矿分析经验交流会资料)，1980。

(6) 河南地质局实验室，$Zn(DDC)_2$—MIBK萃取原子吸收法测定地质样品中银、镉、铜、铅(全国岩矿分析经验交流会资料)，1980。

(7) 河北地质局实验室，硫脲为络合剂原子吸收测定银(全国岩矿分析经验交流会资料)，1980。

文献[420]介绍，测定岩石中ppb级的Ag时将0.5克试样用氢氟酸、高氯酸和王水于氟塑料弹中分解，溶液用氨水调至pH4，用吡咯烷荒酸铵(APDC)/甲基异丁基甲酮萃取Ag，取萃取液以石墨炉原子吸收法测定。

用非火焰石墨炉法测定Ag的工作虽还有不少报导[421～426]，但其测定结果的再现性不如火焰法。再现性变坏的原因在以往文献中还未有过专门的讨论，有人[427]研究了银在非火焰原子吸收测定中的行为特征，指出定量加样器、容器、原子化器等器壁吸附Ag，在一定条件下积累的Ag进入溶液，同时使结果畸变。为了保证得到重复和可靠的测定结果，特别是在低含量($n\times10^{-7}$～$n\times10^{-5}$%)时，应当用原子吸收法检查微量加样器、石墨管等洗涤之后所得的溶液中无Ag存在。

直接由固态试样原子化分析地质物料中的Ag，近些年来已相继提出了不少的方法[429～433]。这类方法主要优点在于免去了分解样品手续，不需任何分离或浓缩步骤，减少了玷污和被测元素的损失，节省时间和试剂。但是由于此种方法取用试料量少，可能会引起取样上的误差。在进行原子化时，辐射光的非选择性吸收可能超过背景校正器的最大补偿能

力以及试样的“记忆”等问题，以致方法的精确度稍差。此外，这种分析技术目前所用的原子化器基本都是实验中自制，还无定型的商品装置供应，因之迄今为止在实际生产中应用还比较少。

原子吸收测定Ag的各种方法，择要列子表5-25。

三、铂族金属

最灵敏分析线：

Pd—2476.4Å	Rh—3434.9Å	Ru—3498.9Å
Pt—2659.4Å	Ir—2639.7Å	Os—2909.1Å

1. 钯

火焰法原子吸收测定 Pd 可采用氧化性、不发亮的空气—乙炔火焰，或空气—丙烷火焰。

干扰情况和所用的火焰条件有关，用空气—乙炔焰时干扰小，而Ni在富焰火焰中干扰显著，并且还和火焰中测定位置有关，火焰上部吸收值增大，Ni的干扰减少，加入$LaCl_3$ 0.5克可以完全消除干扰，有10倍的铂族元素和Au共存也不引起干扰。

使用空气—丙烷火焰时，盐酸、硝酸、硫酸抑制 Pd 的吸收。用空气—氢气火焰时，Al，Ni、Co、Fe、Au、Hf、H_2SO_4产生显著干扰。

矿物和岩石中Pd含量极低，多数方法利用有机萃取剂富集后进行原子吸收测定。如Pd可从pH1.6的水溶液中被吡咯二硫代氨基甲酸铵/甲基异丁基酮萃取[435,436]；用二乙氨基二硫代甲酸钠/甲基异丁基酮萃取以测定银中的Pd，灵敏度达1×10^{-4}%[437]；从0.5～1*M*的盐酸介质中加碘化钾以二乙氨基二硫代甲酸钠/异戊醇测定水溶液[438]和银珠中[439]的Pd，其灵敏度分别为0.01微克/毫升及1×10^{-3}%。

2. 铂

火焰法测定Pt亦以用氧化性、不发亮的火焰为合适，一般采用空气—乙炔火焰。

Pt 在低温火焰灵敏度高，在火焰的高温区灵敏度降低，如用空气—丙烷或丁烷时，对Pt的吸收有严重的干扰。

在空气—乙炔火焰中，NH_4^+、Ca、Mg、Cu、Pb、Sr、Ba、Co、Ni、Fe、Cr、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Zr以及高浓度的Zn和Hg对Pt的测定均有干扰，但干扰效应可通过加进La相当子2毫克/毫升和0.1*M* 盐酸到试样溶液和标准溶液中来抑制。盐酸、硝酸、乙酸在低浓度时基本没影响，但硫酸、磷酸、氢溴酸和高氯酸低浓度时也产生干扰。加入过量的La 可以消除这些硫酸和磷酸的干扰。其它释放剂如硫酸铜、硫酸镉、氯化铀酰都可以消除其它阳离子和贵金属之间的干扰。

用氧化亚氮—乙炔火焰时，除Ru、Rh、Zn以外的阳离子不产生干扰，但灵敏度降低。

将Pt还原成二价，用双硫腙/甲基异丁基酮萃取后测定[440]，灵敏度能提高2个数量级，干扰同时也被分离了。文献[441]介绍，先以甲基异丁基甲酮萃取分离Au或Te、再以甲基异丁基酮萃取$H_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$络合物，用空气—乙炔火焰测定，允许Pb、Zn、Co、Mn量至20%，As＞4%有干扰。

用石墨炉非火焰原子吸收法测定Pt，文献[71]介绍，通过实验指出，在0.05*N*盐酸介质中，10～100倍过量的Au、Ag、Pd、Rh、Ir、Ru、Al、Ba、Ca、Cu、Fe、Na、K、Li、Mg、Pb、Sr、Zn对测定80毫微克Pt的影响，其中除Ru略使Pt的回收偏高、Sr略使

结果偏低外，其余基本都无干扰。对1N盐酸，0.5N硝酸，0.05N硫酸、磷酸、高氯酸以及0.02N氢氟酸进行试验表明，仅0.5N硝酸略使Pt的回收偏低。原子化温度采用2660°C，方法的灵敏度为8×10^{-10}克/1%吸收。

文献[443]介绍，以铅试金预富集，用HGA—2100石墨炉非火焰法测定矽中Pt。合金粒溶于王水，于25毫升体积中分取试液20微升，此法的灵敏度为590克/1%吸收。

3. 铑

一般采用空气—乙炔火焰，燃烧状态与Pt相同。Rh在贫燃焰中，酸的干扰比较小。在富燃焰中负干扰变大，磷酸干扰显著。$K_2Cr_2O_7$、$LaCl_3$、VCl_3有增感作用，碱金属、Al、Zn增感作用大，但Ni、Co的硫酸盐使Rh的吸收显著下降。Fe的硫酸盐在富燃焰中呈负干扰，在贫燃焰中则呈正干扰。可利用硫酸氢钠消除Co、Ni、Fe硫酸盐和磷酸盐的干扰。贵金属中Au、Pd、Pt呈正干扰，Ir、Ru呈负干扰，加铀盐消除Pd、Ru的干扰，也可以用La抑制Ru的干扰。

采用氧化亚氮—乙炔火焰中干扰比空气—乙炔小得多，但Ir和Ru有负干扰，可加0.5%锌盐消除干扰。

测定铬精矿中的Rh、先用火试金法或碲共沉淀法富集，而后以空气—乙炔火焰测定。大量阳离子的干扰可加1%$La_2(SO_4)_3$克服。其它铂族金属以及适当量的Ag、Au、Al、Bi、Ca、Cd、、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Te、Ti、U、Y和Zn能共存，在此情况下不引起干扰[444]。

4. 铱

在火焰法中，Ir宜用化学计量火焰测定。

在空气—乙炔焰中，Ir的原子吸收受到Al、Au、Ca、Co、Cr、Fe、Hg、Ho、Cu、Mn、K、Na、Mg、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Os、Sn、Ti、V、Y、Zn的干扰。

加入1000微克/毫升Na和500微克/毫升Cu，能抑制Al、Ti、Ni、Pb、Fe、Co、Pt、Pd、Rh、K、Mg、Cr和小于600微克/毫升Ca的干扰。加入7000微克/毫升Cu和3000微克/毫升Na，能抑制浓度达1000微克/毫升的Al、Bi、Ca、Cu、Cr、Co、Fe、Hg、Ni、Pb、V、Y、Ho、K、La、Mg、Mn和浓度达500微克/毫升Au、Pd、Pt、Os、Ru、Ti以及浓度达20微克/毫升Ag的干扰。也有人建议加入Cu1%和Na1%来抑制Pt、Pd、Rh、Ru、Os的干扰。

文献[445]报导，测定铁镁质岩石中Ir的方法是先将Ir经铅试金法富集到金珠中，Pt、Pd、Rh同时定量捕集，金珠经溶解处理，以空气—乙炔火焰原子吸收测定。

按谱线2639.7Å用空气—乙炔原子吸收法测定Ir的灵敏度当存在Cu与Na的硫酸盐时为3.2微克/毫升。据文献[446]报导为0.8微克/毫升。如分析含有$10^{-4}\sim10^{-6}$%Ir的工业原料，上述灵敏度是不够的。

文献[447]中介绍，在长为40毫米、直径2毫米石墨皿中，采用文中所述装置测定亚微克量的Ir。从含有色金属及贵金属的6M盐酸分析溶液中取样0.005毫升，采用的条件是空心阴极灯电流24毫安，单色器入口缝宽为7微米，皿的外壁温度为2500°C，而电极头为2900°C。当Ir蒸发时，必须保持电极头的高温，因为即使在2900°C，该元素的蒸气压也是很低的（≈2毫米汞柱），万一有Mo和Ti形成碳化物，Ir进入白热石墨池的过程也不致于复杂化。此法测定Ir的绝对灵敏度为2×10^{-10}克，相当于分析0.02毫升溶液用动力学法测

定Ir的灵敏度（0.01微克/毫升）。但当加热到2900°C时，盛有分析物质的石墨皿及电极头部的幅射，不可能在单光路记录器条件下可靠地记录小于0.03光密度单位的吸收值，因之实际测定的可能性为5×10^{-9}克Ir，单次测定相对误差为12%。对于5×10^{-9}～4×10^{-8}克Ir，光密度在0.05～0.5范围内，工作曲线是线性的。测定矿石，富选精矿及其它工业原料中微量Ir，用硫脲沉淀法将贵金属进行预富集。

5．钌

Ru宜用富燃性火焰测定。在空气—乙炔火焰中，当试样中存在Pt时，Ru的测定灵敏度增加，当存在Mo时，灵敏度减小。在有大量U〔如4%$UO_2(NO_3)_2$〕存在时能消除Mo、Pd、Rh以及其它许多金属离子对测定Ru的干扰[448]。

在多数情况下，Ru是与其它铂族元素同时富集，同时测定。在实际样品中单独测定Ru的方法还很少。

文献[449]中介绍，研究以空气—乙炔火焰原子吸收测定Ru的工作中指出，在2*M*盐酸及0.08*N*硫酸介质中有CN^-存在时，能有效地消除浓度为200微克/毫升的Na^+、K^+、Cs^+、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}以及$UO_2(NO_3)_2$、EDTA、草酸、苹果酸等络合物对20微克/毫升Ru的干扰。贵金属元素中仅Ir有严重干扰，Rh和Pt各允许共存50倍过量。而且有CN^-存在时可使Ru的灵敏度提高3倍。由于氰络合物的高度稳定，这一体系特别有用于从Ru的其它络合物介质中测定Ru。测定时制成含0.5毫升1*M*氯化钾、5毫升37%盐酸和1毫升2*M*硫酸的25毫升分析溶液。

6．锇

用氧化亚氮—乙炔火焰可以测定水或非水溶液中任何价态的Os，但由于灵敏度不高，故实际应用不广泛，一般是在蒸馏分离以后测定，灵敏度为1ppm。

测定时用锇的2909Å共振线，仪器工作条件及火焰状态为：单光路、空心阴极灯电流8毫安、光电倍增管负高压700或720伏，乙炔压力$1\frac{1}{4}$磅/英寸^2、氧化亚氮压力32磅/英寸^2。用此燃料气体压力，火焰的“红羽毛区”约高1/2英寸，光束从此区上部通过，因中性介离原子的浓度在此火焰区为最大。如从氯仿溶液中测定Os，则分析中须注意清除此种火焰在燃烧器缝槽中所出现的积炭。如从硫脲络合物中测定Os，则须先用过氧化氢破坏锇的硫脲络合物，并放置2.5小时待反应完成后，溶液再喷入火焰。

文献[450]中提出原子吸收测定Os的灵敏方法。据称，在其特殊的“炉—火焰”的氧化亚氮—乙炔火焰中，可测定低至0.2微克的Os。试液（如氯锇酸）经蒸发为残渣，Os由该特殊的炉装置电加热挥发，并借氧化亚氮气体掠送入火焰。Au、Ru、Ni、Fe、Sn、La、和Al严重干扰，测定前，Os须以OsO_4挥发而与这些金属分离。

7．多元素测定

（1）钯、金、银的测定

同时测定地质物料中的Pd和Au，文献[451]中提出用二丁基硫化物（DBS）萃取法。DBS（0.1～0.4*M*）能从0.01～3*N*盐酸介质中用苯、甲苯、辛烷一次定量萃取Pd和Au，萃取也可在稀王水溶液中进行，Ag只是部分地被萃取，其它离子不干扰。试样分析方法是称样25克，与10克硝酸铵混和，加热后于600～650°C焙烧，然后加入3克氯化钠及浓盐酸和硝酸，加热分解（硅酸盐先用氢氟酸处理），蒸至湿盐状，溶于2*N*盐酸，离心分离残

渣，溶液用0.2*M*DBS（在甲苯中）萃取，原子吸收测定。当取样25克，萃入5毫升有机相，用空气—乙炔火焰法可测定20ppbPd和Au，也可用于非火焰法测至0.25毫微克Pd或Au，相当于1ppb。此法相对标准偏差对0.3毫微克Pd或Au分别为10%及16%。

文献[452]介绍了在上法基础上改进了对Pd和Au的萃取方法：1）在一特殊设计的离心管中进行试样的分解和萃取（管的体积50毫升，另有一长为75毫米、φ8毫米的玻璃直管与该带有磨口的离心管口相连），使分析操作大为简便快速；2）以二异丁酮（DIBK）代替甲苯萃取，因DIBK较甲苯能得到更稳定的火焰，且从DBS/DIBK萃取Pd和Au所测得的吸收值均比其在DBS/甲苯中为高。DBS/DIBK只定量地萃取Pd和Au，而只有非常小量的Fe被萃取（小于共存铁总量的0.001%）。100毫克的Ag、Al、Ca、Co、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Pt、Ti和Zn均未见在萃取液中检出。此法的检出限，对5克样品，Pd、Au均为0.012微克/克。可分析铂矿、硫化精矿、贵金属矿及花岗岩等。

也有资料[1]介绍，采用活性炭吸附与甲基异丁基酮萃取相结合的富集方法，然后在空气—乙炔火焰中测定矿物中Pd和Au。

同时测定岩石中ppb级的Pd及Au、Ag系用湿法碲共沉淀及非火焰原子吸收的方法[453]。30克试样用王水—氢氟酸—盐酸分解，加$TeCl_4$并用$SnCl_2$还原。沉淀过滤后溶于王水，再重复一次，最后以HGA—2100石墨炉完成测定。

（2）钯、铂及金、银的测定

矿石中Pd、Pt及Au的测定，湿法用活性炭吸附及异戊醇萃取富集，用空气—乙炔火焰测定的灵敏度是Pd0.04克/吨、Pt0.2克/吨、Au0.05克/吨[454]。

用改进了的锡扣富集法[455]，在试金配料中加入了碲，当用盐酸分解锡扣时，Pd、Pt、Au更难溶解，定量地收集这三个贵金属的不溶性残渣，以火焰原子吸收法测定。此法特点较其它试金法快速，在一个工作日内就可作完。应用于各种类型样品分析，仅用一种组成比固定的溶剂即可。方法的准确度已从对磁铁矿、精矿、浮选精矿、铜—镍冰铜、南非矿等标准管理样的分析中得到证实。

文献[456]中介绍，用HGA—74石墨原子化器研究复杂组成溶液中的Pd、Pt、Au、Ag的测定。指出，当溶液中Na、K、Ca、Mg、Cu、Zn、Cd、Fe、Ni、Co及其它元素的含量较欲测元素的含量大1000～100000倍时，干扰元素的浓度从0.2微克/毫升开始已出现非选择吸收，特别是碱金属和碱土金属的影响更大，因此需用氘灯进行背景校正。当使用氘灯背景校正和采用温度—时间最佳条件时，可以消除大多数干扰元素的影响。但使用背景校正不能消除化学干扰的影响，如在溶液中有大于100微克/毫升Cu和Fe存在下，使用校正器时观察到Pd、Pt、Au、Ag四元素的测定结果全部偏低。偏低可能的原因是生成Fe和Cu的难挥发化合物，而妨碍被测元素的蒸发。以有机萃取液进行分析时，测定灵敏度在很大程度上不仅取决于萃取化合物的分解温度，而且也与驱除溶剂阶段温度有关。温度的选择取决于溶剂的类型及萃取的形式。如不能完全驱除有机化合物，引起很大的非选择性吸收。矿样分析经溶样处理后，Pt以$SnCl_2$络合物形式，Au以氯化物形式，用5毫升异戊醇萃取。原子化温度对Pd、Pt、Au、Ag分别采用2450、2600、2100及1900°C。方法灵敏度对

（1） 山西冶金地质勘探公司试验室，溶剂萃取原子吸收法测定矿物中微量金和钯(冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料)，1978。

Pd、Pt、Au、Ag分别为0.05、0.02、0.01、0.005微克/毫升/1%吸收。

（3）钯、铑及金的测定

冶金中间产品中的Pd、Rh、Au的同时测定法有人[507]提出用硫脲—活性炭富集，在盐酸介质中加入$CuSO_4$作抑制剂消除干扰，并加入一定量丙酮提高灵敏度，测定范围为0.0001～0.1%。

（4）铂、铑的测定

用于测定Pt、Rh的反相萃取色层分离—原子吸收方法[457]，是先将试样在6M盐酸中制成含有0.5$M$$SnCl_2$的20～30毫升溶液，放置4小时后，将溶液通过装有经乙酸异戊酯浸泡过的聚三氟氯乙烯粉（0.1～0.16毫米颗粒）的色层柱。共存离子先用10毫升的6M盐酸溶液（含有50m$M$$SnCl_2$），继用3～5毫升6$M$盐酸淋洗。然后用5～7毫升3.5$M$盐酸溶液（含50m$M$$SnCl_2$）溶液洗脱Rh，用5～7毫升的1$M$盐酸洗脱Pt，分别以火焰原子吸收法测定。

（5）钯、铂、铑及金的测定

原子吸收测定试金后银珠中Pd、Pt、Rh、Au的方法[458]，是先将银珠溶解转入溶液。为消除干扰，在测Pt溶液中使含有缓冲剂$CuSO_4$及$CdSO_4$浓度各为5毫克/毫升。Pt用空气—乙炔火焰而Pd、Rh、Au则用空气—丙烷火焰测定。测Rh时采用加入法，其余元素用标准曲线法。测定灵敏度(按银中金属含量%计算)：Pt为5×10^{-2}、Pd5×10^{-4}、Rh2.5×10^{-4}、Au5×10^{-4}。

利用HGA—72石墨炉法测定银合金中的Pd、Pt、Rh、Au与火焰原子吸收法相比，元素的检出限能降低约2个数量级，同时在试样的化学处理过程中采用热分解，这样缩短了分析时间。当铂族金属和Au的含量为银量的10^{-4}～10^{-5}%时，可以不经化学分离Ag，而直接用原子吸收测定硝酸银溶液中毫微克量的铂族金属和Au[459]。

（6）钯、铂、铑及铱的测定

有方法报导[460]，用HGA—72石墨原子化器测定有色金属的铜矿和镍矿以及热压工艺产品中的Pd、Pt、、Rh、Ir。确定了在原子化阶段“停气”的情况下所测得的表征浓度对Pd、Pt、Rh、Ir分别为0.005、0.02、0.004、0.05微克/毫升，工作曲线线性范围Pd为0～20毫微克，Pt为0～50毫微克、Rh为0～10毫微克，Ir为0～100毫微克，而且Pd在2～20毫微克、Pt在5～50毫微克、Rh在1～10毫微克、Ir在10～100毫微克内工作时获得的误差最小。经试验铂族金属、Au和Ag等元素在测定中相互影响，确定了允许共存量的浓度比例，指出Cu对Pd、Pt、Rh、Ir都有明显的影响，Fe、Ni对此四元素谱线有很强的非选择吸收。在测定Pd、Pt、Ir时，非选择吸收在一定范围（0.3～0.4分析讯号单位）内，可用氘灯校正，但测定Rh时则不能得到补偿，因氘灯的光谱亮度在这个波长范围非常弱，所以溶液中Fe和Ni的含量不应高于0.05克/升。在分析实际样品的溶液中，盐的浓度一般很大，氘灯校正器不能消除这种非选择吸收，因之须将样品基体元素分离。为分离和富集Pd、Pt、Rh、Ir而采用了以1，1—环己烷—3—苯基硫脲为萃取剂的萃取方法，或以树脂吸附的方法。

文献[461]介绍，研究了石墨炉法测定Pt、Rh、Ir的最佳工作条件，指出Pt、Rh、Ir的原子吸收讯号随着相等金属含量的不同取样体积增大而减小，如硝酸浓度增大，重现性差。按其所选定条件得到的检出限：Pt为1.1×10^{-9}、Rh为2.5×10^{-10}、Ir为7.5×10^{-9}

克。

（7）钌及铱的测定

应用于镍粉、阳极镍及镍泥等工艺产品中测定Ru、Ir的分析方法[462]是取0.5～2克试样用熟悉的方法予以分解，然后以0.1*M*辛基苯胺/甲苯萃出Ru、Ir，萃取液进行石墨炉非火焰法原子吸收测定。有色金属及其余铂族金属实际上不影响，Pt、Pd允许比例为1：200，Rh为1：50。在甲苯中辛基苯胺盐类浓度从0.05～0.15克分子/升也不影响Ru和Ir的原子吸收。在拟定条件下测定Ru和Ir重现性相应为5.4和5.5%。当测定相应为0.02和0.05毫升的分析溶液时，相对检出限Ru为0.05、Ir为0.1微克/毫升，绝对检出限Ru为1×10^{-9}、Ir为5×10^{-9}克。由于Ru和Ir具有较高的沸点（相应为4900和5300°C），从炉穴中除去残渣是比较困难的，建议在有50微升H_2O_2存在下进行烧残，H_2O_2的存在能促进易挥发的氧化钌或氧化铱的形成。测定Ir前则需要在极高的温度下先行使炉净化到所需程度。

（8）钌、锇的测定

测定冰铜中的Ru和Os[39]，试样先用过氧化钡半熔（每克试样用20克过氧化钡，置于25毫升镍坩埚中，在马弗炉内700°C半熔16小时），然后从半熔物溶液蒸馏，分别收集Ru和Os的馏分，Ru以原子吸收法测定，Os则采用硫脲比色法。

原子吸收测定Ru的方法是将Ru的馏份蒸发浓缩后转入10毫升容量瓶中，加0.4毫升铀溶液（U_3O_8溶于王水，稀释后1毫升＝250毫克U）及0.8毫升王水，用40%盐酸稀释至刻度，空气—乙炔火焰测定。

（9）钯、铂、铑、钌、铱、锇、金、银的测定

经研究[8,463]制定出关于锇铱矿、自然铂、砷铂矿及自然金中铂族金属的分析方法，并报告了包括贱金属在内以原子吸收法测定的全分析数据。在0.5%Cu—0.5%Cd缓冲剂存在下，火焰法测定Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au的表观灵敏度顺次为0.06、0.01、0.02、0.03、0.25、0.16、0.13、0.01ppm（1%吸收），其中Os用氧化亚氮—乙炔火焰，其余均用空气—乙炔焰。锇铱矿、自然铂试样（各为100和10毫克）在NaCl存在下于700°C通Cl_2进行氯化分解，或者用王水分解自然铂。对于砷铂矿（100毫克试样）则用$KBr-Br_2-HNO_3$处理。Os和Ru由高氯酸蒸馏分离并收集在氢溴酸中。从自然金中测定铂族金属时，Au的允许共存量可达26000ppm，如果铂族金属量很微，则可用沉淀富集或其它方法分离Au。

关于用非火焰原子吸收法同时测定地质物料中这些贵金属多元素的方法还未见有报导。但曾有文献[464]用CRA-61炭棒炉原子化器在其测定铂族金属的工作中指出，Os的测定由于其氯化物在低温时挥发和金属本身的熔点和沸点均高而产生了特殊的困难。对Pd、Pt、Rh、Ru、Ir和Au测得的检出限（信/噪比＝2）分别为Pd5×10^{-10}、Pt5×10^{-9}、Rh1×10^{-9}、Ru4×10^{-9}、Ir1×10^{-8}、Au5×10^{-10}克。从观察各种元素影响中发现在Cu存在下，Pd的光密度增加，存在Sn时，Pd、Pt、Rh的光密度增加。在下述情况时光密度降低：Ru—Cu、Pt—Ni、Pt、Ru、Ir—UO_2^{2+}、Ir—Fe、Au—Zn、VO^{2+}。光密度的降低部分是由于合金的形成改变了贵金属的蒸发速度引起的。

文献[465]详细报导了用Varain Techtron AA—5原子吸收分光光度计及CRA—63型炭棒原子化器测定Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Os的相宜工作条件以及在此条件下测得的灵敏度、检出限、重现性、工作曲线上限，100倍过量的铂族金属之间相互的干扰等数据。虽文

献作者所分析的对象为铜、镍以及有机物等样品，但这些参数对进行地质样品中铂族金属的非火焰原子吸收法测定同样具有实际意义。参数列于表5-26、27、29中。

表 5-26　适宜的实验条件（水溶液试液于120°C干燥15秒）

测定元素	Pd	Pt	Rh	Ru	Ir	Os
分析线波长　（Å）	2448	2660	3435	3499	2089	2909
空心阴极灯电流　（毫安）	7	8	10	20	15	15
单色器光谱通带　（Å）	0.33	0.66	0.33	0.17	0.17	0.33
氮气流速　（升/分）	4.4	6.0	4.4	4.4	4.4	4.0
氩—甲烷流速　（升/分）	—	—	—	0.9	0.9	0.9
允许最高灰化温度（℃）	1450	1730	1450	1730	1730	1730
灰化时间　（秒）	30	60	60	60	60	60
原子化温度　（℃）	2200	2200	2200	2400	2400	2400
原子化时间　（秒）	5	5	5	5	5	7

1）因Ir2639.7Å强线有相当大的散射光讯号，故文献作者采用2089Å线测Ir；2）这种CRA—63型系敞开式原子化器需耗用保护气体——氮气——流量较大。对测Ir等高温金属，如用含10%甲烷的氩气，由于石墨管在很高温度加热，甲烷裂解，炭沉积物留在管子表面，能起“再生”作用，可延长测Ir的使用次数；3）如按照所用炉子的不同性能，最佳原子化温度还可再高一点；4）灰化温度应根据分析对象通过试验选定。——编者注

表 5-27　标准液测定数据

测定元素	灵敏度（毫微克/1%吸收）	检出限（毫微克）	重现性（毫微克）	相对标准偏差（%）	工作曲线上限	
					毫微克	微克/毫升
Pd	0.01	0.0025	0.5	2.1	1.5	0.3
Pt	0.18	0.05	2.5	2.7	25.0	5.0
Rh	0.01	0.0075	1.0	1.6	1.25	0.25
Ru	0.04	0.2	2.5	1.7	5.0	1.0
Ir	0.11	0.5	10.0	3.5	25.0	5.0
Os	3.4	10	—	—	100.0	20.0

表 5-28　100倍过量干扰物时吸光值变化百分数

分析物	过量数（毫微克）	干扰物					
		Pd	Au	Rh	Pt	Ru	Ir
Pd	1.0		0	+20	0	0	+5
	0.2		+35	+40	+25	+10	+30
Rh	1.0	−5	−10		−35	−30	−40
	0.2	0	0		+10	+5	0
Pt	25.0	−20	−35	−65		−70	−80
	5.0	0	0	0		−30	0
Ru	5.0	−30	−60	−20	−30		−55
	1.0	0	−15	+5	+20		0
Ir	25.0	−50	−45	−20	−25	−75	
	5.0	−10	−30	0	−10	−10	

文献作者对于上述干扰问题，只是提出稀释试液或采用加入法克服。

现将近12年来（1969～1980）所提出的原子吸收光谱测定地质物料，冶金及其加工产品中铂族金属的各种方法及其有关的试验研究工作报导综合列于表5-29。

表 5-29 铂族金属原子吸收分析方法

测定元素	分析对象	方法提要	灵敏度，检出限或测定限	参考文献
Pd	水溶液	pH=1.6 APDC/MIBK萃取，火焰法测定		〔435、436〕
	同上	0.2～0.3m HCl介质，DBS/苯萃取，火焰法		〔475〕
	同上	0.2m H_2SO_4介质含正丁醇或乙酸20%，用Pb空心阴极灯247.6毫微米波长测Pd，A-A火焰	1.4微克/毫升*	〔479〕
	同上	炭丝电热原子化器，非火焰法		〔480〕
	矿石	硫脲沉淀，DDO/$CHCl_3$—石油醚萃取，非火焰法	0.03～2ppm*	(3)
	银	pH=4 DDTC/MIBK萃取，火焰法	1×10^{-4}%S	〔437〕
	贵金属及合金	pH=6.0～6.5，硫氰酸盐，吡啶络合物/MIBK萃取，火焰法	2×10^{-5}克S	〔474〕
Pt	贵金属及合金	HCl介质，$H_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$络合物/乙酸乙酯萃取，火焰法	2×10^{-5}微克/毫升S	〔476〕
	岩石	pH=0～0.5 双硫腙/MIBK萃取，火焰法	1×10^{-6}克 S	〔440〕
	矿石	3N HCl介质，碘化钾/MIBK萃取，火焰法	2×10^{-6}克D	〔477〕
	岩石，矿石，砂浆	1～3M HNO_3介质 DBS/苯萃取 火焰法		〔478〕
	水溶液	pH=3 APDC/MIBK萃取，火焰法		〔435〕
	催化剂	HGA—72石墨炉法	0.8毫微克/1%吸收S	〔442〕
	矿石、矿物	大量Cu、Fe、Ni中，非火焰法	0.03～2ppm*	〔482〕
	砂	试金富集，HGA—2100石墨炉测定	590微微克/1%吸收S	〔443〕
	土壤、沉积物	先以MIBK萃取分离Au或Te，再以MIBK萃取 $H_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$络合物，A-A火焰	0.1ppm *	〔441〕
	矿石	试金富集，非火焰法测定	0.05～5ppm*	〔481〕
Pd、Pt	水溶液	0.5～1M HCl介质，碘化钾+DDTC+异戊醇萃取，火焰法	Pd0.01微克/毫升S Pt0.4微克/毫升S	〔438〕
	银珠	1M HCl介质，碘化钾+DDTC+异戊醇萃取，火焰法	Pd1×10^{-3}% Pt0.01% S	〔439〕
	矿石	Te共沉淀，非火焰法测定	均为0.01克/吨*	(4)
Pd、Au	地质物料	0.01～3N HCl介质，0.2MDBS/甲苯萃取，火焰或非火焰法测定	A-A焰： Pd、Au20ppb* 非火焰： Pd、Au1ppb*	〔451〕
	铂矿、硫化精矿、岩石	改进上一方法，用DBS/DIBK萃取，火焰法测定	Pd 0.012微克/毫升D Au0.012微克/毫升D	〔462〕
	矿物	活性炭吸附分离、MIBK萃取，A-A焰测定		(1)
	矿石	2N HCl介质 DOS/二甲苯萃取 火焰法	Pd0.001克/吨* Au20ppb D	(5)
Pd、Au、Ag	岩石	Te共沉淀、HGA—2100石墨炉测定	测定ppb级	〔453〕
	矿石	活性炭吸附/异戊醇萃取，A-A火焰	Pd0.04克/吨 Pt0.2克/吨 Au0.05克/吨	〔454〕
	矿石、精矿	试金—火焰法，用1%La消除干扰		〔402〕
	矿石、冰铜	锡扣试金富集，加Te作载体，火焰法测定		〔455〕

续表 5-29

测定元素	分析对象	方　法　提　要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
Pd、Pt Au、Ag	矿　石	Pt以$SnCl_2$络合物，Au以氯化物形式用异戊醇萃取，石墨炉法测定，并研究了复杂组份及有机溶剂的干扰。	Pd0.05微克/毫升 Pt0.2　同上 Au0.01　同上 Ag0.005　同上	〔456〕
		试金—火焰法	0.05～1ppm *	〔386〕
Pt、Rh	铜或镍基合金	反相萃取，色层分离、固定相：PTFE/乙酸异戊酯 洗脱剂：Rh3.5M HCl/50mM $SnCl_2$，Pt1M HCl 火焰法测定		〔457〕
Pd、Rh Au	冶金中间产品	硫脲、活性炭富集，HCl介质中加入丙酮，加$CuSO_4$抑制干扰 A-A焰测定	Au0.28微克/毫升 Pd0.3　同上 Rh0.2　同上 可测0.0001～0.1%	(2)
Pd、Pt Rh、Au	铂合金	试金—银捕集，加$CuSO_4$—$CdSO_4$抑制干扰，空气—丙烷火焰测Au、Pd、Rh，A-A焰测Pt	银中含金属量计(%) $Au5\times10^{-4}$ $Pt5\times10^{-2}$ $Pd5\times10^{-4}$ $Rh2.5\times10^{-4}$	〔458〕
		HGA-72石墨炉测定，当铂族金属和Au为Ag量的10^{-4}～10^{-5}%时，可不分离Ag，直接测定	可测毫微克量	〔459〕
		用超声雾化器和带有选择调制的多元素空心阴极灯，火焰法测定		〔486〕
Rh	铂精矿	三缝燃烧器火焰法，为降低Pt对Rh的吸收影响，加入$ZnSO_4$	0.01～0.1% *	〔487〕
	铬精矿	先用试金或Te共沉淀富集，加入缓冲剂$La_2(SO_4)_3$消除干扰		〔444〕
Ir	矿石、富选精矿、工业原料	硫脲沉淀富集、石墨皿法测定	实测5×10^{-9}克 * 5×10^{-9}～4×10^{-5}克呈线性	〔447〕
	铁镁质岩石	铅试金富集于金珠中，溶解后加$CuSO_4$—Na_2SO_4克服干扰，A-A焰测定		〔445〕
Ru	水溶液（含Ru—络合物）	2M HCl + 0.08M H_2SO_4 + CN^-介质，贵金属元素中仅有Ir有干扰，Rh、Pt各允许共存50倍过量		〔449〕
Os		在〈炉—火焰〉装置的N_2O—乙炔火焰中测Os、Au、Ru、Ni、Fe、Sn、La、Al严重干扰	0.2微克 *	〔450〕
Ru、Os	冰　铜	试样先用BaO_2垂熔，垂熔物溶液蒸馏，分别收集Ru和Os的馏份，Ru以原子吸收测定，Os以硫脲比色法测定		〔39〕

续表 5-29

测定元素	分析对象	方　法　提　要	灵敏度、检出限或测定限	参考文献
Ru、Ir	镍粉、镍泥、阳极镍	0.1M辛基苯胺/甲苯萃取Ru、Ir非火焰法测定，有色金属及其余铂族金属不影响，Pt、Pd允许共存1:200，Rh为1:50	Ru0.05微克/毫升D Ir0.1　同上 Ru1×10^{-3}克 Ir5×10^{-3}克 (绝对)D	〔462〕
	合金、冶金废料	按所拟系统分析流程萃取分离，火焰及非火焰测定		〔468〕
	铜矿、镍矿热压工艺品	以1,1—环己烷—3—苯基硫脲萃取或树脂吸附富集，HGA—72石墨炉测定，Fe、Ni共存量不应高于0.05克/升	Pd0.005微克/毫升 Pt0.02　同上 Rh0.004　同上 S Ir0.05　同上	〔460〕
Pd、Pt、Rh、Ru、Au	试金合粒	试金—火焰法、加铀盐消除干扰		〔469〕
Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Au、Ag	水溶液	CRA—61炭棒原子化器测定，Cu使Pd光密度增加，Sn使Pd、Pt、Rh光密度增加，但Ru—Cu，Pt—Ni，Ir—Fe，Pt，Ru，Ir—UO_2^{+}等共存时，光密度降低。	检出限： Pd5×10^{-10} Ru4×10^{-9} Pt5×10^{-9} Ir1×10^{-8} Ru1×10^{-9} Au5×10^{-10}克	〔464〕
	铜、镍溶液、阳极泥	正—辛基苯胺萃取，A-A焰测Pd、Pt、Rh、Ru、N_2O—乙炔焰测Ir，测Pd无干扰，其它加La盐消除		〔470〕
	矿石，浮选尾矿、天然物料	铅试金预富集，不完全灰吹，脉冲原子化器测定	可测范围 0.01～0.001克/吨 灵敏度： Pd2×10^{-10} Au1×10^{-10} Pt1×10^{-9} Ag1×10^{-11} Rh3×10^{-10}克 *	〔472〕
Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Os	水溶液，生物样品，铜、镍	CRA—63炭棒原子化器测定，铂族金属间互相干扰，借稀释或采用加入法克服	检出限： Pd0.0025毫微克 Pt0.05　同上 Rh0.0075　同上 Ru0.04　同上 Ir0.11　同上 Os10.0　同上	〔465〕
贵金属单矿物全分析	锇铱矿、自然铂、砷铂矿	在0.5%Cu—0.5%Cd缓冲剂共存下，火焰法测定，分析方法详见文献		〔8〕
	自然金	测定铂族金属时，允许共存Au26000ppm，分析方法详见文献		〔463〕

S—灵敏度（1%吸收）；*D*—检出限（信/噪比=2）；*—测定下限或可测范围；APDC—吡咯烷二硫代氨基甲酸铵；DBS—二硫基硫化物；DDO—双十二烷基二硫代乙二酰胺；DDTC—二乙基氨荒酸钠；DOS—二正辛基硫醚；PTFE—聚四氟乙烯。

（1）山西冶金地质勘探公司试验室，“溶剂萃取原子吸收法测定矿物中微量金和钯”（冶金地质系统原子吸收分析经验交流会资料），1978。

（2）冶金部有色金属研究院广东分院，冶金系统原子吸收光谱分析经验交流会资料汇编，1976，28。

（3）地质科学院地矿所，冶金系统原子吸收光谱分析经验交流会资料汇编，1976，111。

（4）西北冶金地质勘探公司研究所，全国岩矿分析经验交流会资料，1980。

（5）河北地质局实验室，DOS/二甲苯萃取原子吸收测定金、钯（全国岩矿分析经验交流会资料），1980。

顶级地质论坛：http://bbs.cnki.com/

第六节　极　谱　法

贵金属元素具有较为特殊的电化学性质。即使没有外加电压存在，这些元素的离子或是它们的许多络合物也能被汞还原，但有些很稳定的络合物在所额定的电压范围内却不产生还原波。因此应用经典的极谱法测定贵金属元素的一些现有方法灵敏度较低，一般只能测定$10^{-3}\sim10^{-5}M$（个别可达$10^{-7}M$），[508,509]使得它们在矿物原料分析中的应用受到限制。

对阳极溶出伏安法和催化极谱法的研究和发展，引起人们对应用极谱法测定贵金属元素的重视。尤其是铂族元素催化波的应用。我国的极谱分析工作者在这方面作了大量的研究工作，提出了许多可以测定超微量（达$10^{-10}\sim10^{-11}M$）铂族元素的催化波体系，并且结合湿法（或干法）富集，拟定了能应用于矿石分析测定这些元素的一套系统分析过程。这些方法灵敏度高，选择性好，操作简便。

本节着重介绍金、银的阳极溶出伏安法和铂族元素的催化极谱法，还对一些有实用意义的方法提供较详细的操作流程。

通常在各种岩石矿物中贵金属元素含量甚微，与其共存的大量贱金属元素或多或少影响测定，因此，被测元素与共存元素的分离是必不可少的。

一、金

应用经典极谱法测定金必须使金形成不被汞还原的络合物，且能在汞滴电极上还原形成极谱波。这些络合物主要有：金的氰化物、金的羟基化合物、乙二胺络合物、乙二胺—酒石酸盐、乙二胺—柠檬酸盐等。文献[508]中介绍了在2.5NKOH和0.02%动物胶底液中，金产生E1/2≈－0.4伏的极谱波，金的浓度在$10^{-5}\sim10^{-4}M$范围内，波高与浓度有比例关系。类似的方法已应用于某些矿石分析中[510]。

但经典极谱法远不能满足例行分析的需要，故得不到广泛的应用。

近年来，阳极溶出伏安法有很大的发展，已成为解决痕量元素分析的一种有效的手段。痕量金的阳极溶出伏安法测定已有报导[515]。

阳极溶出分析法综合了各种电分析方法的特点。待测物质（如金、银）在分析以前首先用控制电位使其还原到电极上，预电解加以富集，将被测离子电沉积到汞电极上形成汞齐或电镀到固体电极上。经过一段时间的预电解后将富集的金属再进行电解溶出（电氧化反应），测量产生的溶出电流以计算被测元素的含量。但由于在溶出伏安法中，影响被测元素溶出电流的因素颇多（如预电解时的搅拌速度、时间和温度；所使用的电极面积，试液组分，扫描电压速率，电极的玷污，金属互化物的形成等等），使方法的重现性仍欠理想。

应用阳极溶出分析一般使用汞电极。电沉积后如需在较正电位下溶出时应使用惰性固体电极如铂电极、玻璃炭或石墨电极。被测元素电积后，如反应为不可逆（不易电氧化），也必须使用铂电极或玻璃炭电极，如测定Au、Ag、Hg时，以1MKCNS+0.02$M$$HNO_3$为介质，在较负的电位（如－1.2伏，相对于Ag/AgCl，0.1MKCl）富集，然后用脉冲极谱由－0.5伏向正电位扫描溶出，可同时记录Au、Ag的溶出峰分别在－0.2和－0.3伏[511]。

汞电极有各种形式也各具其特点。如悬汞电极虽容易制备，应用电位范围广，敏感性小，重现性较好，但却有较低的A（面积）/V（体积）比率，使电沉积效率低，分辨能力差，操作中不能用太高的搅速。汞薄膜电极可以克服上述的缺点，但它本身又存在有再现性

差，易形成金属互化物，干扰大等缺点。碳具有优良的导电性，有很高的过电位，在汞中不溶解，有化学惰性等特点，故出现了各种各样以碳为基体的固体电极，如玻璃炭电极、炭糊（浸蜡）电极等。

贵金属元素很容易与汞形成互化物，故测定金、银时必须使用非汞固体电极。对测定痕量金的阳极溶出法已有不少报导，有使用玻璃炭电极，也有使用炭糊电极[512、513]等。

文献[515]报导了用玻璃炭电极在脉冲极谱仪上测定痕量金的溶出法，方法检出下限达0.002克/吨（如用普通极谱仪，检测下限为0.01克/吨）。铂、钯、铋与金共存时可使测定结果偏高，铜使结果偏低，较大浓度的汞和硒干扰测定。因此矿物岩石中痕量金必须与干扰元素分离富集后方能进行极谱测定。含量为0.001克/吨的样品可预先用甲基异丁酮萃取富集金。

矿石中痕量金的阳极溶出极谱测定[515]。用仪器为JP—M1型脉冲极谱仪或883型直流极谱仪。

指示电极为旋转玻璃炭电极（XBD—1型），使用前电极用蘸过碳化硼粉的布擦拭，湿滤纸擦净、氨水、酒精、水各洗一次。对极为Ag/AgCl（0.1*M*HCl）电极。电解池用有烧结玻璃为隔板的H型电解池。

分析手续简述如下：试样（500～600°C灼烧2小时）用硝酸—盐酸—水混合酸（1：4：2.5）溶解，在1：4盐酸介质中用甲基异丁酮萃取富集金。吸取澄清的有机相5～8毫升于石英坩埚中加1～3滴0.1*M*氯化钾低温蒸干。加入王水、过氧化氢破坏有机物后，加热蒸发至剩一小滴，加5毫升0.1*M*盐酸溶解残渣。取2毫升于电解池中，插入电极并旋转，在－0.5伏（对Ag/AgCl电极）预电解富集2～5分钟，电位移至＋0.2伏左右，30秒后从＋0.2伏扫描到＋1.0伏并记录阳极溶出峰。再移到－0.5伏进行第二次预电解富集，取第二或第三次溶出峰电流进行测定。用标准加入法进行定量。

二、银

应用极谱法测定银常用氢氧化铵—氯化铵作支持电解质。银氨络离子在此体系中可产生良好的扩散还原波，但一般只能测定低至$10^{-5}M$，而对于高量银（>5毫克/50毫升）则有较大的测定误差。试液中若存在能形成氢氧化物沉淀的金属离子时将严重吸附银而使结果偏低，加入酒石酸可与某些金属离子形成稳定的络合物以避免氢氧化物沉淀的产生。在用铋试金富集贵金属后，可采用这一底液测定银。底液中可允许硝酸（至4毫升/5毫升）的存在，因此可取分金后的硝酸溶液直接测定。加入5毫升1*M*的酒石酸可使多达50毫克的铋不产生沉淀而不干扰测定。用亚硫酸钠除氧，动物胶抑制极大，效果良好(1)。

应用伏安法测定各种物料中微量银也有不少报导。如测定金属钽中痕量银（以0.1*M* HCl作支持电解质)[516]，用双硫腙萃取后，于非水介质中用溶出伏安法测定银[517]，也有用伏安法测定半导体合金中的银[518]。也已经拟定了矿物岩石中微量银的阳极溶出极谱测定方法[519](2)，该法利用极谱仪（笔录式极谱仪或示波极谱仪）与XBD—1型旋转玻炭电极连用，经过一次萃取分离后进行测定。可测定矿石中0.1克/吨以上的银，平均相对偏差小于20%。

1．银的极谱测定（氨底液法)(1)

（1）张石林 屠惠民，铋试金富集矿石中贵金属的研究，1980。

（2）中国科学院吉林应用化学研究所编，电化学分析，1978，53。

分析手续简述：试样经过配料，铋试金熔炼，所得铋扣在800°C进行灰吹，合粒用1：1热硝酸进行分金后，溶液转入50毫升容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀。吸取部分溶液于50毫升容量瓶中，加入5毫升1 *M*酒石酸溶液，摇匀，加入10毫升氢氧化铵，5毫升饱和氯化铵及5毫升20%的无水亚硫酸钠溶液和1毫升0.5% 动物胶，用水稀释至刻度，混匀。在JP—1A示波极谱仪上以213型铂电极作参比在−0.2伏起始作图。用比较法或曲线法计算结果。

2. 银的阳极溶出极谱测定(1)

仪器883型极谱仪或JP—1A示波极谱仪、工作电极为XBD—1型旋转玻炭电极，对极用硫酸亚汞（Hg/Hg_2SO_4，饱和K_2SO_4）作外参比电极。以两端有烧结玻璃隔板充满饱和硫酸钾溶液作盐桥。

分析手续简述：试料在聚四氟乙烯塑料坩埚中用硝酸、氢氟酸溶解，并用高氯酸处理。吸取部分清液在pH5～6下，用0.01双硫腙四氯化碳溶液萃取。有机相放入烧杯中蒸干并用硝酸—高氯酸—硫酸破坏有机物，蒸干后加5毫升1*N*氨水，5毫升1*N*硫酸，摇匀，插入旋转玻炭电极，连好盐桥，在−0.4伏预电解1～5分钟，再于−0.2伏静置30秒，然后进行阳极溶出扫描。

用标准加入法或比较法计算结果。

三、铂族金属

铂族金属离子在极谱上的氧化—还原情况已总结在半波电位表上[520]。

用极谱催化波测定微量和超微量铂族元素是我国极谱催化波研究工作的重大成果。有关专著[521,522]系统地阐述了催化极谱的理论，较为详细地叙述铂族元素的催化极谱法。

铂族元素的极谱催化波多属于氢催化波。关于氢催化波的机理尽管目前还没有完全弄清楚，但大体上有如下几类：

1）金属离子在滴汞表面上的电沉积，形成了具有催化活性的原子附聚物，降低了氢析出的超电压使氢提前放电而形成催化氢波。铂族金属的氯化物在0.01*N*盐酸中均可产生这类催化氢波。

2）金属离子与含氮、含硫（或周期表中第五、六主族其它元素）的有机物形成具有催化活性的螯合物，在电极反应中，催化了在原于化了的基团上的氢离子放电还原而形成催化氢波。这类催化波往往具有很高的灵敏度。

3）体系中某种无机离于（如碲）的电化学反应产物，加快了被测离子（或其与某一有机物形成的络合物）催化氢原子还原的电化学过程而形成高灵敏度的催化波。

上述三类中，第二、三类催化波具有较高灵敏度和较好选择性，具有实用价值。

1. 铂

虽然可以应用某些铂的络合物在滴汞电极上的还原波进行测定[509]，但由于灵敏度不高而难于应用到矿石分析中。

目前已有几种产生铂催化波的体系。例如在含有微量氯铂酸H_2PtCl_6的溶液中加入EDTA二钠盐（pH4.5）或加入一些醋酸钠（pH5.0），煮沸25分钟，稀释至一定体积，通氮去氧后便可在−0.6～−1.5伏间记录铂的催化波[523]。催化波高与铂的浓度2×10^{-7}～

（1）中国科学院吉林应用化学研究所编，电化学分析，1 1978，53.

$2\times10^{-5}M$之间有正比关系。Rh、Ir、Cu、Ni和某些贱金属不干扰测定。Ru（Ⅳ）和Au（Ⅲ）使催化电流增加，而Pd和Fe使催化电流减少。铂—乙二胺络合物在脉冲极谱上也可产生催化波[524]，与火法试金结合可测定矿石中$10^{-8}M$的铂。

铂在硫酸—六次甲基四胺—氯化铵体系中的催化波[525]和铂在邻苯二胺—醋酸钠体系中的催化波[526]具有很高的灵敏度（$10^{-10}M$和$10^{-9}M$），目前已应用于例行分析中。

（1）铂在H_2SO_4-NH_4Cl-$(CH_2)_6N_4$体系中的催化波[525]

痕量的铂在1.5N硫酸—1.5%氯化铵—0.004M六次甲基四胺底液中于示波导数极谱上产生催化波（$E_p\approx-1.0$伏，相对于饱和甘汞电极），灵敏度达0.00005微克/毫升（约$2.5\times10^{-10}M$）。当铂的浓度在0.00005～0.005微克/毫升范围内，催化波高与浓度成线性关系。大量贱金属元素（在10毫升体积中可允许5毫克的Fe^{3+}、2毫克Cu^{2+}、2毫克Ni^{2+}、10毫克Pb^{2+}、10毫克Co^{2+}、2毫克Cr^{3+}的存在）不干扰测定，可允许下列贵金属元素：10微克Au、25微克Ag（若有硫酸肼存在可允许1毫克Ag）、10微克Pd、2微克Ru、0.1微克Rh、5微克Ir和5微克Os的存在。方法具有较好的选择性。该体系已应用于矿石分析中。

底液的配制：取42毫升硫酸（1：1），50毫升15%氯化铵，20毫升1.4%的$(CH_2)_6N_4$于500毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置一天后使用。一周后需要重新配制。若加入0.25克硫酸肼，则此底液可稳定一个月。

标准曲线：分别吸取0.005、0.01、0.02、0.03、0.04微克铂的标准溶液于一组25毫升烧杯中，用1.5N盐酸补足到2毫升，使与所吸取的被测试液相同体积，加入10毫升底液，摇匀。与试液同时进行测定，绘制i-c曲线。

1）催化极谱法直接测定矿石中的痕量铂(1)。

分析手续简述如下：称20克样品于瓷皿中，600°C焙烧1小时。移入400毫升烧杯中，用80毫升王水溶解样品，以水将样品溶液移入200毫升容量瓶中，摇匀，静置澄清。准确吸取0.2～0.5毫升清液于25毫升烧杯中，加入1滴10%氯化铵溶液，在水浴上蒸干，并用盐酸赶尽硝酸，加入10毫升测定底液，于−0.75伏起始作铂的导数极谱图。结果按曲线法求得。

2）铅试金富集，催化极谱法测定痕量铂。

分析手续简述如下：样品经铅试金法富集，银合粒用酸溶解，并制成1.5N盐酸溶液。从中吸取适量（含铂量不超过0.04微克）的溶液于25毫升烧杯中，加10毫升底液，摇匀，于−0.75伏（对S.C.E）起始扫描作示波导数极谱图。结果按曲线法求得。

3）硫脲富集，催化极谱法测定铂。

试样经硫脲富集，并制成被测试液。吸取少量溶液（含铂量不超过0.04微克）于25毫升烧杯中，按2）法处理，进行测定。

如果改变底液中六次甲基四胺的浓（由0.004M改为0.00075M），并且加进少量硫酸肼（约0.0025%）则可与铑连续测定，而且底液的稳定性大大地增强(2)。（底液配制：取84毫升硫酸（1：1），100毫升15%氯化铵溶液，8毫升1.4%六次甲基四胺溶液和0.025克硫酸肼于1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置一天后使用）。

（1） 黄李威，某些酸溶样品中铂、钯的快速极谱测定，1978。

（2） 舒柏崇，矿石中微量铂、铑的连续催化极谱测定，1978。

铂、铑连测法的分析手续(1)简述如下：矿样经硫脲富集并制备成25毫升王水介质的待测试液。吸取0.5～2毫升（视样品中铂、铑量而定）于20毫升烧杯中，加1滴20%氯化铵溶液后，水浴上蒸干，加入少量盐酸、再次蒸干以驱尽硝酸根，取下加入10毫升底液、摇匀、放置10分钟后在示波极谱仪上于－0.75伏起始作铂、铑示波导数图，从标准曲线求得含量并计算结果。

标准曲线绘制：分别取0.0005、0.0010、0.0015、0.0020微克铑和0.005、0.01、0.02、0.03微克铂于一组20毫升烧杯中，加入1滴20%氯化铵、沸水浴上蒸干，加入10毫升底液，与试液同时作图，并绘制铂、铑的i-c曲线。

（2）铂在邻苯二胺—醋酸—醋酸钠底液中的催化波[526]

铂在0.075M邻苯二胺—0.5M醋酸—醋酸钠底液中产生一个灵敏的极谱波(峰电位为－1.40伏，对石墨电极）。实验证明为催化氢波。在经典极谱中铂的浓度在0.01～1.0微克/毫升范围内与波高有线性关系（在方法极谱中铂的浓度在0.01～0.6微克/毫升范围内与波高成直线关系)。在10毫升体积内，2微克Pd、1微克Ir、Ru、Os，5微克Au不干扰测定。0.1微克Rh有干扰，Ag严重干扰，必须除去。此法可用于试金合粒中铂的测定。

分析手续简述：试金后的银粒放入50毫升烧杯中，加入1：1硝酸5毫升，置于电热板上加热溶解，然后加入王水5毫升，盖上表皿，继续在电热板上煮沸数分钟，当溶液剩下2毫升左右，取下表皿，加入氯化钠溶液（约20毫克），然后移至沸水浴上蒸至刚干。加入浓盐酸2毫升继续蒸发至干，反复二次，赶尽硝酸，当最后一次溶液蒸至刚干时，往溶液中加入2滴浓盐酸同时加入水2毫升左右，放在水浴上加热片刻、取下，冷却，将烧杯内的溶液和氯化银沉淀用少量水全部移入10毫升试管中（总体积不超过5毫升），然后加2M醋酸—醋酸钠缓冲液2.5毫升，1%EDTA二钠盐0.3毫升，摇动试管使溶液混匀，放置4～5分钟后，再向试管中加入1.5毫升0.5M邻苯二胺溶液及1毫升4M氢氧化钠溶液，用水稀释至刻度于－1.20伏起始（相当于石墨电极）进行极谱测定。

（3）铂（Ⅱ）与乙二胺络合物$[Pt(en)_2]^{2+}$在脉冲极谱上的催化波[524]

试样经铅试金富集，灰吹约1毫克重的银合粒溶于王水，加热蒸发至干。多次加入10M盐酸并蒸发至干，用5毫升10M盐酸浸取。取1.0毫升待测溶液于25毫升烧杯中，水浴上蒸干，加0.5毫升氨性缓冲溶液和5毫升0.01M乙二胺，缓慢蒸发至干，经常滴加浓氨水，保持银成银氨络离子，最后加入2毫升0.01M乙二胺，再次蒸发至干。残渣用含有0.01M乙二胺的0.1M氨性缓冲溶液（pH10.0）的电解质溶解，进行照图，测量在－1.64伏处的催化波高度，同时绘制铂浓度为0.05～0.25微克/25毫升和0.2～1.0微克/25毫升的标准曲线。用曲线法求得结果。

2. 钯

在铂族金属中，由于钯（Ⅱ）的化学性质较为活泼，易与汞形成汞齐或金属互化物，其极谱行为与其它铂族元素不同。至目前为止尚未有较为实用的灵敏度高的极谱测定方法测定钯。毫克量的钯与某些有机试剂（如联吡啶、吡啶、乙二胺、三乙醇胺等）的络合物在滴汞电极上产生还原波[509]由于灵敏度不高，很少应用于矿石分析中。

本书作者在工作中发现在较大的硫酸浓度（50%，体积比）下，微量钯对Cr^{6+}被Cl'

（1）舒柏崇，矿石中微量铂、铑的连续催化极谱测定，1978。

还原为Cr^{3+}的反应有催化作用(1)：

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 2Cl^- \xrightarrow{Pd^{2+}} 2Cr^{3+} + Cl_2\uparrow + H_2O$$

此反应速度随介质中钯离子浓度的变化而变化，钯含量越高，反应速度越快。当降低反应介质的酸度（<30%硫酸）时，反应几乎停止。由于Cr^{6+}在氨性介质中于$E_p \approx -0.3$伏处产生清晰的扩散还原波，可用极谱法测定溶液中 Cr^{6+} 的浓度变化而求得钯量。实验表明上述反应属一级反应，$\lg\frac{i_0}{i}$与钯浓度成线性关系。应用此反应可测定低至0.0025微克/25毫升的 Pd^{2+}。对 0.005 微克钯而言，可允许0.2微克铂、0.5微克金、 1 微克铱、0.2微克铑、 0.1 微克钌、锇的存在。银、锰、铅、铜不同程度地干扰测定，尤其是银和锰严重干扰测定。应用硫脲富集法并用 DDO—氯仿萃取分离后可测定矿石中微量的钯。

分析手续简述如下：矿样经硫脲湿法富集后，硝酸和硫酸破坏有机物，经王水处理后转入25毫升比色管中，稀释至刻度，摇匀。吸取1～5毫升试液于25毫升烧杯中蒸干。加入 5 毫升6～8*N*盐酸，盖上表皿煮沸片刻，取下，冷至室温后加 1 毫升0.2%DDO 丙酮溶液，放置20分钟后用6～8毫升氯仿转入15毫升分液漏斗中，再用 3 毫升盐酸（1：1）洗烧杯三次。振荡 1 分钟，分离后将有机相转入15毫升高型（5×φ2 厘米）烧杯中，低温蒸干后加入 1 滴5%氯化钠溶液，4～5滴硫酸（1：1），3～5滴硝酸，盖上表皿、高温处蒸发至冒硫酸烟，取下，稍冷后，沿杯壁补加2～3滴浓硝酸、高温蒸发至冒浓白烟2～3分钟，打开表皿，继续加热至硫酸烟冒尽，取下烧杯冷却后，用微量移液管准确加入0.5毫升重铬酸钾—盐酸—氯化铵混合液（混合液组成见表5-30），摇匀，放置 5 分钟使盐类完全溶解。然后在通风橱旁按顺序用滴定管准确加入 2 毫升硫酸溶液（硫酸浓度见表 5-30），于烧杯中边摇动边加入，每隔半分钟加一个，置于室温（或一定温度下恒温），30～50分钟后（参照表5-30）依顺序用水5～10毫升每隔半分钟稀释一个烧杯中的溶液，使反应停止。将试液转入25毫升容量瓶中，在不断摇动下滴加 5 毫升浓氨水，冷却后用水稀释至刻度，摇匀，在 JP-1A示波极谱仪于约−0.15伏起始（对S.C.E）记录Cr^{6+}的极谱电流。

表 5-30　反应条件的选择

测定范围 / 反应条件 / 温度（℃）	0.025～0.25微克		0.0025～0.025微克	
	反应介质组成	反应时间	反应介质组成	反应时间
15以下	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—2*N*盐酸0.5毫升;65%硫酸2毫升	30～50分	在30～35℃的水浴上反应，采用本表30℃以上的反应介质	30～40分
15～25	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—1.5*N*盐酸 0.5毫升;62%硫酸2毫升	30～40分	0.25%重铬酸钾—10%氯化铵—2*N*盐酸0.5毫升；65%硫酸2毫升	1 小 时
25～30	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—1.5*N*盐酸0.5毫升；60%硫酸2毫升	30～40分	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—1.5*N*盐酸0.5毫升；65%硫酸2毫升	50～60分
30以上	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—1*N*盐酸0.5毫升；60%硫酸2毫升	30分	0.5%重铬酸钾—10%氯化铵—1.5*N*盐酸0.5毫升；65%硫酸2毫升	30～40分

（1）郑日云、黄李威、舒柏崇，动力法极谱测定矿石中微量钯，1978。

标准曲线绘制：根据需要分别吸取含0、0.025、0.050、0.10、0.20、0.30微克（或0、0.0025、0.0050、0.010、0.020、0.030微克）钯的标准溶液于一组15毫升高型烧杯中，加1滴5%氯化钠溶液，2滴硫酸，蒸发至硫酸烟冒尽，冷却后加入0.5毫升重铬酸钾—氯化铵—盐酸混合液，以下操作按下面分析手续进行。用测得的电流值及查出其相应的对数值作$\lg\frac{i_0}{i}$-c曲线。试样结果按曲线法计算。

近年，资料(1)提出钯在0.1M氢氧化钠—$1\times10^{-3}M$1，2环己烷二酮二肟底液中产生灵敏度为$5\times10^{-8}M$的催化波，峰电位为−1.02伏（对S、C、E），利用硒和钯共沉淀法以及活性炭动态吸附富集后测定矿石中微量钯。

分析手续简述：经富集分离后制得的含钯溶液中，加入2%氯化钠溶液2滴在水浴上蒸发至干，加入1毫升盐酸，加热蒸发至干并重复一次，加盐酸2滴和少量水溶解盐类，溶液移入25毫升比色管中，加1 M氢氧化钠溶液1.6毫升，摇匀后加0.1M1，2环己烷二酮二肟溶液0.1毫升，用水稀释至10毫升，混匀，在90°C水中浸放15～20分钟，冷却后于−0.70～−1.20伏范围作示波导数极谱图。

取不同量钯的标准溶液于25毫升比色管中，加2%氯化钠2滴及盐酸2滴，加1M氢氧化钠1.6毫升，以下按分析手续用比较法计算试液中钯的含量。

3．铱

由于铱（Ⅲ）的化合物有较大的稳定性，因而在极谱上所应用的电位范围尚未见到铱在滴汞电极上的还原波。铱（Ⅳ）在强碱性溶液中有氧存在下有一还原波[530]，铱（Ⅳ）还与SCN^-反应在−1,63伏处产生一催化波[531]。虽可应用于分析，但灵度敏仅达10^{-4}～$10^{-3}M$。

我国极谱工作者早在1965年就找到铱在硫脲—碘化钾—盐酸的复合底液中产生很好的催化波[532]，灵敏度达$5\times10^{-8}M$，有抗坏血酸存在时可进一步提高灵敏度。对1微克/10毫升而言，铑、钯、钌各10微克，钇0.5毫克，钛、铁、锌、铝、镍、铜、锡各1毫克，钽、铋各5毫克，镁0.5毫克，金10微克，银、硒各200微克，碲100微克对铱催化波无干扰，锇、钨、铝及大于铱10倍量的铂对测定有干扰。必须除去。

采用0.07M硫脲—0.2M碘化钾—2N盐酸作底液，以石墨电极作参比电极。在振动于方波极谱仪上峰电位约−0.91伏。

分析手续简述如下：试样预先灼烧后，用盐酸处理，以氢氟酸除硅，然后在镍坩埚中以过氧化钠熔融。溶液酸化至pH1.5左右，通过Zerolit225阳离子交换树脂柱，铱以$IrCl_6^{2-}$形式流出，贱金属被树脂吸附。若含铂量远大于铱，则流出液中加碘化钠后用15%磷酸三丁脂的己烷溶液萃取分离铂。水溶液以少量硝酸除去碘离子，再以盐酸除去硝酸根，用1：1磷酸三丁脂的己烷溶液萃取铱，再用水反萃取，然后加入一些稀盐酸，在比色管中再加适量的硫脲、碘化钾，在沸水浴上加热5～10分钟，放冷，加盐酸使最后浓度为2 N。若原矿中含有钨、钼，则加入3～4M磷酸后即可进行方波极谱测定。

经进一步研究，在上述体系中引进碲（以TeO_3^{2-}形式加入）时，催化电流进一步增大，波形更为清晰，灵敏度达$10^{-10}M$（0.00005微克/毫升），催化波高与铱的浓度在

---

(1) 薛子文等，钯的极谱催化波试验及其在矿石分析中的应用，1978。

0.00005～0.0001微克/毫升之间有良好的线性关系。方法有较好的选择性[533]。但在所应用的体系中，铱只有IrX_6^{2-}（X＝Cl′、Br′）形式的络离子才有最大的催化活性，铱的硫酸盐几乎不产生催化波。如果试液中的铱以硫酸盐形式存在就必须将其转化为IrX_6^{2-}[533,534]。对0.0025微克/10毫升来说，共存的500微克银、20微克金、1微克铂、5微克钯、0.05微克铑，0.005微克锇和0.01微克钌不干扰测定。经火法或湿法处理后，钌、锇均可与铱分离。方法允许相当量的其它贱金属元素存在。此法已应用于下列方法中，铱的测定范围为0.1～0.001克/吨。测定可在笔录式极谱仪或示波极谱仪上进行，用银汞电极作参比。

（1）湿法富集，催化极谱法测定铱

矿样分解后，用硫脲沉淀法富集铱，硝酸和硫酸破坏沉淀和滤纸，经王水处理后转入25毫升比色管中并稀释至刻度。

吸取0.5～1毫升试液（若矿样中铱＜0.01克/吨则吸取2毫升）于25毫升烧杯中，加1滴5%NaCl溶液，低温蒸干。加几滴浓硫酸和1毫升硝酸、盖上表皿，在高温处加热至冒硫酸烟2～3分钟，打开表皿，继续加热至硫酸烟冒尽，取下冷却，加入3～4毫升氢溴酸，于电炉上蒸发至小体积（不要煮沸，以免跳溅，不能蒸干），浸在沸水浴中蒸干，取下，滴加几滴盐酸，再在水浴上蒸干，取下。准确加入2.5毫升含碲的盐酸（1：1）溶液(每毫升含碲1.6微克)，2毫升1*M*碘化钾溶液和0.5毫升0.001*M*硫脲溶液，并移入10毫升比色管中，用水稀释至刻度，摇匀，于沸水浴中加热15分钟，取下，在流水中冷却并放置15分钟，在笔录式极谱仪上于－0.5～－0.9伏（对银汞阳极）间作图。结果按曲线法求得。

标准曲线的绘制：取0.0025、0.0050、0.0075、0.010微克铱标准溶液于10毫升比色管中，加入2.5毫升含碲的盐酸（1：1）溶液，2毫升1*M*的碘化钾，0.5毫升0.001*M*硫脲，以下操作同矿样处理，作浓度—波高曲线。

（2）试金法富集、催化极谱法测定铱

矿样经铅试金法富集，分解合粒制成盐酸溶液后，转入25毫升容量瓶中，摇匀后吸取0.2～0.5毫升试液于10毫升比色管中，加入2.5毫升含碲的盐酸（1：1）溶液，2毫升1*M*碘化钾，0.5毫升0.001*M*硫脲，用水稀释至刻度，混匀，以下按湿法分析手续进行。

4．铑

各种铑络离子都能在滴汞电极上还原产生极谱波[508,509,522]，但由于灵敏度及选择性欠佳而妨碍了它们的应用。

我国的极谱工作者提出了几种产生铑催化波的体系，灵敏度很高，选择性好，已广泛应用到日常分析中。例如铑在盐酸—六次甲基四胺（或硫酸—氯化铵—六次甲基四胺）体系中产生灵敏度达$10^{-11}M$（0.000005微克/毫升）的催化波[527]，是目前测定铑的最灵敏方法，干扰元素少，操作方便，有较大实用价值。对于0.001微克/10毫升的铑而言，20微克的铱，0.1微克的铂，20微克的钯，50微克的金、银，0.01微克的钌和0.1微克的锇不干扰测定。大量的贱金属元素（50毫克Fe^{3+}、10毫克铜、50微克镍、1微克铅、1毫克铬、0.1毫克锡等）也不干扰测定。与火法试金或湿法富集相结合可测定矿石中0.0001克/吨的铑。根据实验现象分析，推断此波属“表面催化氢波”，其反应机理可能是：

$$(CH_2)_6N_4+4H_2O+4H^+=6H_2C=O+4NH_4^+$$

$$2CH_2O+[RhCl_6]^{3-}\longrightarrow[Rh(CH_2O)_2Cl_4]^-\cdot H^+$$

$$[Rh(CH_2O)Cl_4]^- + H^+ \longrightarrow [Rh(CH_2O)_2Cl_4]^- \cdot H^+$$

$$[Rh(CH_2O)_2Cl_4]^- \cdot H^+ + e \longrightarrow [Rh(CH_2O)_2Cl_4]^- + H$$

铑在六次甲基四胺—碳酸氢根（pH4.7）体系中的催化波灵敏度达 $10^{-10}M$[1]。铑在醋酸缓冲液（pH4.7）—邻苯二胺体系中催化波灵敏度达$10^{-9}M$[526]。利用这些催化波，结合火试金富集和分离（灰吹时以金或铂保护铑)[445]或共沉淀分离（砷做载体，$SnCl_2$和次亚磷酸钠做还原剂）可应用于矿石中痕量铑的测定。国外也报导了一些铑的催化波，如铑（Ⅲ）—半胱氨酸的氢催化波[528]、铑（Ⅲ）—氨基硫脲的氢催化波[529]等。但这些催化波的灵敏度、选择性远不如上述几种催化波。催化极谱法测定矿石中痕量铑的几种方法介绍如下：

（1）硫酸—六次甲基四胺法

分析手续简述：

1）火法试金预富集。矿样经火法试金处理后（铅试金熔炼，铂作载体，灰吹所得铂珠经乙炔焰煅烧，王水溶解，在盐酸介质中用氢碘酸还原，磷酸三丁脂萃取除去铂后）取部份溶液（使铑含量小于0.002微克）于20毫升烧杯中，加1滴5％氯化钠溶液和1滴过氧化氢（30％），置沸水浴加热蒸干，取下，加入10毫升（或5毫升）底液❶，在示波极谱仪上于－0.90伏起始（对S.C.E）作铑的导数极谱图。

也可吸取用于催化比色法测定铱的试液（即焦硫酸钠—硫酸锂熔融的浸取液，取1/20或更少，使含铑量不大于0.002微克）于20毫升烧杯中，不经处理直接加入10（或5）毫升底液后作极谱图，结果按曲线法求得。

2）湿法预富集。用硫脲进行沉淀富集后，制成待测溶液，取部分溶液，按上述1）手续进行铑的测定（硫脲沉淀富集铑的方法见第四章第二节）。

（2）邻苯二胺法

使用经典极谱仪，银片做参比电极，对0.03微克/10毫升铑而言，70倍的 铂、钯、铱、锇、钌、600倍的金、1000倍的银，200微克锌、300微克铅、40微克镍、30 微克三氧化二铬、100 微克铁（Ⅲ）、20 微克锡（Ⅰ）、100 微克钴对测定无影响，微克量 的 铜 严重干扰。

分析手续简述如下：矿样经铅试金富集，铂合粒用王水溶解，以磷酸三丁酯分离铂、钯后（铱用催化比色法测定），吸取部分溶液（使含铑量小于0.07微克）于10 毫 升 比 色管中，加入2M醋酸——醋酸钠缓冲液2.5毫升，0.2M邻苯二胺溶液❷1.5毫升，1％ EDTA 0.3毫升，4M氢氧化钠0.4毫升，用水稀释至刻度，摇匀（此时pH应为4.7），浸在沸水浴中加热1～2分钟，流水冷却，于－1.20～－1.60伏范围内作铑的极谱图。

标准曲线绘制：取不同量的铑（视需要取0.002～0.01微克之间或0.01～0.07 微 克间或0.0008～0.006微克之间）于一组10毫升比色管中与试样同时操作，作i—c曲线图，试样

（1）武汉大学化学系分析化学教研室，铑在六次甲基四胺溶液中的极谱氢催化波，1964.

● 底液即是1.5NH_2SO_4—1.5％NH_4Cl—0.00075M $(CH_2)_6N$—0.0025％硫酸肼的混合液。

● 该溶液现用现配。

表 5-31 极谱法测定铂族元素一览表

去极剂	支持电解极	电极	电极反应	$E1/2$, V(对S.E.C)	测定量, M	参考文献
$PtCl_6^{2-}$	0.2MNaCl+0.2MNaNO$_3$,pH7~8.5	Hg	Pt(Ⅳ)→Pt(Ⅱ)	−0.3	—	[543]
$PtCl_6^{2-}$	2MNaCl pH7~8	Hg	—	−0.15	5×10^{-5}~5×10^{-4}	[544]
$PtCl_6^{2-}$	0.2N $NaNO_3$	Pt	Pt(Ⅳ)→Pt(0)	+0.34	3×10^{-5}~7×10^{-4}	[545]
Pt(Ⅳ)	0.05M乙二胺+0.2MKSCN+KNO_3	Hg	—	−0.51	4×10^{-5}~3×10^{-3}	[546]
$Pt(OH)_6^{2-}$	1M NaOH	Hg	Pt(Ⅳ)→Pt(Ⅱ)	−1.25	—	[547]
H_2PtCl_6	2M HCl	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.0	10^{-7}~10^{-6}	[548]
H_2PtCl_6	0.12MEDTA+0.16MNaCl pH4.5	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.1	2×10^{-7}~10^{-5}	[523]
Na_2PtCl_6	0.12MEDTA+0.16MNaCl NaOH pH11~12	Hg	—	−1.2	2×10^{-4}~2×10^{-3}	[549]
$PtCl_6^{2-}$	1.5$N$$H_2SO_4$—0.3$M$$NH_4Cl$—0.004$M$$(CH_2)_6N_4$	Hg	—	−1.0	2.5×10^{-10}~10^{-8}	[525]
Pt(Ⅳ)	0.5MHAC-NaAC-0.075M 邻苯二胺 pH4.7	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.4(对石墨电极)	5×10^{-8}~10^{-7}	[526]
$Pd(NH_3)_4^{2+}$	1MNH_4OH+1MNH_4Cl+1MNa_2SO_3	Hg	Pd(Ⅱ)→Pd(0)	−0.95	10^{-5}~10^{-3}	[550]
$PdPy_4^{2+}$	吡啶+KCl	Hg	Pd(Ⅲ)→Pd(0)	−0.08~−0.30	10^{-4}~5×10^{-3}	[551]
Pd(Ⅱ)	1M乙二胺+KCl	Hg	Pd(Ⅱ)→Pd(0)	−0.74	10^{-5}~10^{-3}	[552]
Pd(Ⅱ)	1M二乙胺	Hg	Pd(Ⅱ)→Pd(0)	−1.35	10^{-4}~2×10^{-3}	[552]
$Pd(EDTA)Cl_2^{2-}$	EDTA,0.4—1M NaCl pH3—7	Hg	Pd(Ⅱ)→Pd(0)	−0.10	2×10^{-4}~6×10^{-3}	[553]
$Pd(EDTA)(OH)_2^{2-}$	0.015MEDTA+0.2MNaOH+0.6M KCl +50%C_2H_5OH	Hg	—	−1.3	10^{-4}~10^{-3}	[554]
$Pd(NH_3)_4^{2+}$	0.1$M$$NH_4OH$—$NH_4Cl$+$10^{-4}M$联吡啶	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.75	10^{-4}~5×10^{-4}	[555]
Pd(Ⅱ)	0.1MNaOH—$1\times10^{-3}M$1,2环己烷二酮二肟	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.02	5×10^{-5}~$10^{-5}M$	(1)
Rh(Ⅲ)—EDTA	0.01MEDTA+0.5MNaClpH6—7	Hg	Rh(Ⅲ)→Rh(0)	−0.90	3×10^{-5}~1×10^{-4}	[556]
$RhCl_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$	0.1MHCl+0.6MNaCl	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.20	2×10^{-7}~10^{-6}	[557]
Rh(Ⅲ)	0.1M NH_4Cl+$1\times10^{-7}M$ 半胱氨酸(pH 10.0)有Triton×−100存在	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.70	2×10^{-9}~2×10^{-8}	[528]
Rh(Ⅲ)	0.2 M HAC—NaAC—0.16 M NaCl—$1\times10^{-3}M$氨基硫脲pH4.6	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.35	4×10^{-7}~4×10^{-6}	[529]
Rh(Ⅲ)	0.5M HAC—NaAC—0.03M 邻苯二胺 —0.03%EDTA pH4.7	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.45	0.0002~0.007微克/毫升 (10^{-9}~$10^{-8}M$)	[526]
Rh(Ⅲ)	1.5NHCl—0.001M$(CH_2)_6N_4$	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.10	0.000005~−0.0002微克/毫升	[527]
Rh(Ⅲ)	0.2M HAC—NaAC—0.02$M$$(CH_2)_6N_4$ (通$CO_2$5分钟)pH4.8	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.25	10^{-10}~10^{-8}	(2)

原始电子论坛：http://bbs.3s001.com/

续表 5-31

去极剂	支持电解极	电极	电极反应	$E1/2$, V (对S、E、C)	测定量 M	参考文献
$IrCl_6^{3-}$	$0.1N$ NaCl+$0.1N$ HCl	Pt	Ir(Ⅳ)→Ir(Ⅲ)	+0.73	3×10^{-6}～2×10^{-3}	〔558〕
Ir(Ⅳ)	$2N$HCl−$0.2M$KI−$0.07M$硫脲	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.4（对石墨电极）	5×10^{-5}～1×10^{-4}	〔532〕
I(Ⅳ)	$1.5N$HCl−$0.2M$KI−$0.00005M$硫脲—碲（4微克/10毫升）	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−0.8（对银汞电极）	5×10^{-10}～1×10^{-8}	〔533〕
Ru(Ⅲ)	$0.1M$葡萄糖酸钠pH14		Ru(Ⅲ)→Ru(Ⅱ)	−0.67	10^{-4}～5×10^{-3}	〔559〕
Ru(Ⅲ)	$H_2C_2O_4+0.5M$ $HClO_4$	Hg	Ru(Ⅲ)→Ru(Ⅱ)	−0.81	10^{-4}～10^{-3}	〔560〕
Ru(Ⅲ)	$0.3MNH_2OH$ pH>9	Hg	Ru(Ⅲ)→Ru(Ⅱ)↑NH_2OH	−0.6～−0.7	$<5\times10^{-7}$	〔537〕
Ru(Ⅲ)	$0.01NH_2SO_4+0.1MK_2SO_4$		$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.0	2×10^{-7}～5×10^{-7}	〔514〕
RuO_4(用支持电解质吸收)	$1MH_2C_2O_4$(或$0.3M$酒石酸)+$0.15M$ NaOH+百里酚	Hg	—	0.44～0.53	2×10^{-5}～1×10^{-4}	〔530〕
Ru(Ⅲ)	$0.4NH_2SO_4-3\%NH_4Cl-0.00025M$硫脲	Hg	—	−0.83	5×10^{-10}～10^{-8}	(3)
Os(Ⅳ)	$0.2M$ --皮啉啉	Hg	—	−1.0	10^{-4}	〔551〕
Os(Ⅷ)	$0.25MK_2SO_4-1.6\times10^{-3}MH_2O_2$	Hg	—	—	10^{-4}	〔541〕
Os(Ⅳ)	$1.5NH_2SO_4-0.1M$KI−$0.00005M$硫脲—碲(5r/10毫升)	Hg	$H^+\rightarrow H^\circ$	−1.10	10^{-9}～10^{-8}	(3)

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

(1) 薛子文等，钯的极谱催化波试验及其在矿石分析中的应用，1978。

(2) 武汉大学化学系分析化学教研室，铑在六次甲基四胺溶液中的极谱催化波，1964。

(3) 舒柏崇，郑日云，钌、锇的极谱催化波及其在矿石分析中的应用，1979。

结果按曲线法求得。

（3）六次甲基四胺——二氧化碳法

使用经典笔录式极谱仪，饱和甘汞电极作参比电极，进行极谱测定时，在含有$5\times10^{-9}M$铑的溶液中，钯在$10^{-8}M$以下，铂、钌在$10^{-7}M$以下，铱、锇在$10^{-6}M$以下，钴在$5\times10^{-5}M$以下，铜、铁在$10^{-4}M$以下，镍在$5\times10^{-4}M$以下，金在$8\times10^{-4}M$以下均无干扰。

分析手续简述如下：取一定量试样，置试金坩埚中，加入试金熔剂，加入金50毫克，盖上一层氯化钠进行试金熔炼，将灰吹后合粒装入石墨电极中，用6安培的电流强度打弧灼烧2分钟，然后将合粒放在100毫升烧杯中，加入王水50毫升，盖上表皿，在电热板上加热至溶解完全，并继续加热蒸发至干，再每次加入盐酸10毫升，反复蒸发三次，加水60毫升，调节溶液pH值至4.8，转入250毫升容量瓶中，加入PH值为4.8的2M醋酸—醋酸钠缓冲溶液25毫升，1M六次甲基四胺溶液5毫升，$1\times10^{-3}M$EDTA溶液2.5毫升，用水稀释至刻度、摇匀。移取部分溶液于10毫升烧杯中，通入二氧化碳5分钟，在$-1.0\sim-1.4$伏间记录极谱图。按曲线法求得铑含量。

标准曲线绘制：取$5\times10^{-7}M$铑标准溶液0.1、0.2、0.3、……1.0毫升及$5\times10^{-6}M$铑标准溶液0.1、0.2、0.3、……1.0毫升，分别置于50毫升容量瓶中，加入pH为4.8的2M醋酸—醋酸钠缓冲溶液5毫升，1M六次甲基四胺溶液1毫升，用水稀释到刻度，摇匀。移取部分溶液于10毫升烧杯中，通入二氧化碳5分钟，在$-1.0\sim-1.4$伏间记录极谱图，并作$i-c$曲线。

5．钌和锇

在矿石分析中对钌、锇二元素的测定通常都同时给予考虑。

钌、锇均是多价态元素，其还原电位一般均在正电位。钌（Ⅲ）和钌（Ⅵ）与柠檬酸、酒石酸、草酸等的络合物可在滴汞电极上还原产生极谱波[535]。对锇的极谱行为也已作了较为详细的研究[536]。但有实用价值的还是具有较高灵敏度的催化波。对钌催化波已有不少报导[537~540]和专著[522]。由于钌的各种络离子的存在形式和催化活性很不相同，因而要应用到矿石分析中尚有困难。锇的催化波很少报导过，已报导的锇（Ⅷ）——过氧化氢催化波[541,542]处于正电位，干扰因素较多，灵敏度也不是很高（$10^{-4}\sim10^{-5}M$），实用价值不大。

本书作者最近分别找到产生钌、锇催化波的新体系(1)。钌在4.5$N$$H_2SO_4$——3%$NH_4Cl$—0.00025$M$硫脲体系中产生一个灵敏度达0.00005微克/毫升的阳极催化溶出峰(示波极谱)，峰电位约为-0.83伏（对S.C.E），钌的浓度在0.00005～0.0025微克/毫升范围内与峰电流有良好线性关系。锇在1.5N硫酸—0.00005M硫脲—0.1M碘化钾—碲(10毫升底液中含碲5微克)体系中产生催化氢波(示波导数极谱)，峰电位为-1.10伏(对S.C.E)，灵敏度达0.0005微克/毫升，锇的浓度在0.0005～0.004微克/毫升范围内，其峰电流与锇的浓度有良好的线性关系。采用蒸馏法使钌、锇与共存元素分离，故可不必考虑共存离子的干扰。蒸馏时，采用0.2%盐酸—4%乙醇—1M硫酸作为钌的吸收液，采用0.1N盐酸—1%氯化铵—0.0001M硫脲作为锇的吸收液。上述二催化波已初步应用于矿石分析中。

（1）舒柏崇、郑日云，钌、锇的极谱催化波及其在矿石分析中的应用，1979。

分析手续简述如下：样品（5～10克）用过氧化钠熔融，冷却后以水浸取，加入高锰酸钾—溴酸钠—氯化钠，在硫酸介质中蒸馏钌、锇，在第一吸收管中加入25毫升钌吸收液，在第二吸收管中加入25毫升锇吸收液。然后进行蒸馏吸收液分别用水稀释至50毫升，摇匀。

吸取第一吸收管溶液0.5～1毫升（使含钌量不大于0.02微克）于10毫升比色管中，加入2.5毫升硫酸（1：1），2毫升15%氯化铵溶液，0.5毫升0.005*M*硫脲溶液，用水稀释至刻度，摇匀，浸在沸水浴中加热15分钟，取出在流水中冷却。在室温下放置约20分钟后，倒出部分溶液于电解池中，并在示波极谱仪上于起始电位－0.5伏（电解电位为－1.0伏、对S.C.E)作阳极化正常波(或导数)曲线，测量波高。从标准曲线上查得钌量并计算结果。

吸取第二吸收管溶液0.5～1毫升（使含锇量不大于0.04微克）于10毫升比色管中，加入5微克碲（以TeO_3^{2-}形式加入），1.5毫升10*N*硫酸，1毫升1*M*碘化钾，0.5毫升0.001*M*硫脲，0.3毫升0.01%Triton X-100溶液，用水稀释至刻度，沸水浴加热10分钟，流水冷却，在室温下放置约20分钟后于－0.85伏开始扫描，测其导数峰电流。从标准曲线上查得锇量并计算结果。

标准曲线绘制：

1）钌标准曲线。分别取0.0025、0.005、0.01、0.02微克钌于10毫升比色管，补加进0.5*M*硫酸若干毫升，使与分取试样溶液酸度一致，以下与试液同时操作，并作*i*-*c*曲线。

2）锇标准曲线。取1微克锇或2微克锇的标准溶液于蒸馏瓶中，加0.5毫升1*N*盐酸，加400毫升1*M*硫酸和其它试剂（同矿样处理），进行蒸馏和吸收，将得到的蒸馏吸收液分取相当于0.05、0.01、0.02、0.03、0.04微克锇于一组10毫升比色管中，然后与矿样试液同时操作并作*i*-*c*曲线。

上述流程的矿样处理及蒸馏过程均参照第四章的方法，其有关注意事项大致相同。但蒸馏时溶液沸腾后应马上降低温度。如温度过高，四氧化锇逸出速度太快，则吸收不完全。室温的高低对测定锇影响较大，最好为20～30°C。

第七节　发射光谱法

一、金

金的沸点较高（3239K）。在炭电弧游离元素的挥发顺序中，它位于Cu、Sn之后。在分析主要由挥发性元素组成的矿石时，金是在矿石中其他更易挥发的组分蒸发之后才开始进入弧焰的。如在Cd、As、Pb、Sn、Zn、Cu、Mn的氧化物中，金要在Zn、Pb、As、Cd从熔融物中完全蒸发和Cu、Sn、Mn部分蒸发之后才开始蒸发，蒸发曲线见图5-2[565]。

在蒸发硫化矿和含Fe、Cu比较富的氧化矿时，大部分的金和铁、部分的金与铜一起蒸发，见图5-3[565]。

当把火试金富集所得到的铅珠放在炭电极（阳极）孔内蒸发时，可以观察到明显的分馏效应。蒸发曲线见图5-4[565]。铅在弧焰一开始就大量蒸发，随后银进入弧焰。在铅基本蒸发完毕，并在大部分银蒸发之后，金的蒸发才达到高峰。铂族元素是在铅完全蒸发，大部分银以及一部分金蒸发之后才开始进入弧焰。

金是属于光谱线比较简单的元素。它的强特征线有：2352.65，2427.95，2641.49，2675.95、2688.71、2700.89、2748.26、3029.21、3122.78(Å)。

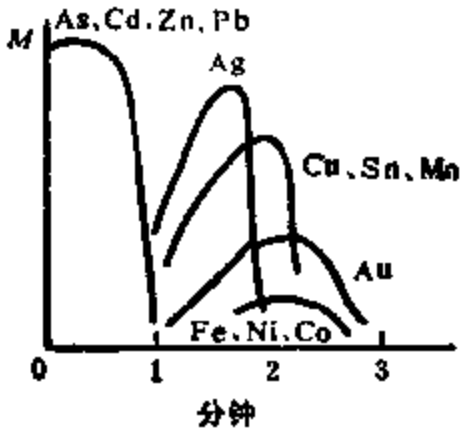


图 5-2 含有Ag、Au杂质的Zn、Pb、As、Cd、Sn、Mn、Cu、Fe、Ni、Co的氧化物的混合物中，各元素的蒸发曲线

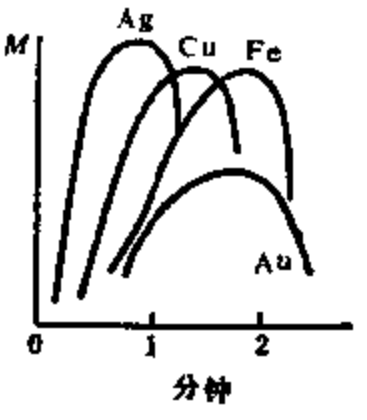


图 5-3 含有金和硫化银杂质的黄铜矿（$FeCuS_2$）中，各元素的蒸发曲线

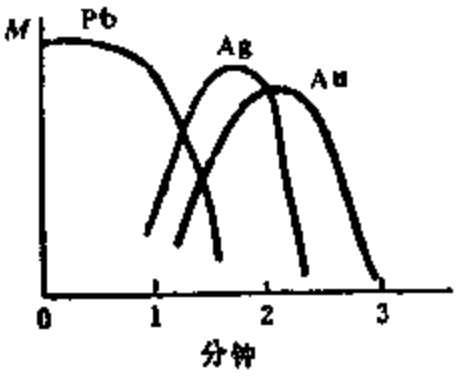


图 5-4 含有Ag、Au的铅合金（Pb：Ag：Au＝20：1：1）中，各元素的蒸发曲线

测定地质样品中的金，主要是利用它的最强的特征线2675.95Å和2427.95Å，测定灵敏度为1×10^{-3}%。但需注意，在分析硅含量很高的岩石样品时，金线2427.95Å受到以2413Å为带头的SiO_2分子光谱的严重干扰[577]。金线2675.95Å同样也受到一定程度的干扰。这时，可利用金比硅更易挥发的性质，截取初始低电流弧烧的爆光来消除硅的干扰。也可在隔绝氧的气氛中进行弧烧。这样既可消除SiO_2分子光谱线的干扰，还可提高金的测定灵敏度。

金的一些特征分析线的测定灵敏度及其干扰影响列于表5-32。

表 5-32 金的特征分析线[578]

波长(Å)	电弧中金的测定灵敏度(%)	干扰情况		
2675.95	0.001	W	2675.87	(1%)
		Co	2675.98	(1%)
		Ti	2676.08	(≥3%)①
2427.95	0.001	Mn	2427.98	(1%)
		Sr	2428.10	(~1%)
		Pt	2428.04	(~1%)
3122.78	0.01	V	3122.90	(0.03%)
		Cr	3122.60	
2748.26	<0.03	W	2748.308	(≥1%)①
		Cr	2748.29	(~0.3%)①
2700.89	~0.3	V	2700.94	(0.01%)
2352.65	≥1		—	

① 资料来源：黄是克，地球化学普查样品中金的光谱测定（直接矿浆吸附法），1965。

由于金在岩石中的平均含量极低（$\sim5\times10^{-7}$%），通常金的光谱分析灵敏度（1×10^{-3}%）远不能满足地质样品的分析要求。同时由于金在样品中常以自然金的形态存在，粒度大小不一，分布很不均匀，如果取少量样品进行分析，显然会导致很大的误差。故在金的地质样品分析中，通常多采用预先把金从样品中分离出来，然后对浓缩物进行光谱测定。

在地质样品中通常预先经火试金法或湿法富集分离然后进行测定。就是通常所说的火

顶级地质论坛：http://bbs.3500.com/

试金—光谱法和化学—光谱法。

火试金—光谱法测定金，多数是在需要同时测定其它铂族元素时才采用[570~572、579~587]、(1、2)。在单独测定金时，此法很少采用[588、589]。人们多倾向于采用湿法富集分离手段。

在化学—光谱法中，金的湿法化学富集方法基本上可分五种：

1）活性炭吸附[575、591~605]。

2）与硒[606]、碲[590、607~608]、汞[609]等元素共沉淀。

3）与各种金属硫化物共沉淀。如CuS[610~612]、PbS[613]等。

4）有机溶剂萃取法[573~574、593、614~617]。

5）离子交换法[596、618]。

在上述五种富集方法中，应用得最广泛的是活性炭吸附法。它也是国内最常用的方法(3~12)。这一方法的特点是：操作简便快速，条件控制要求不严，吸附完全。文献[36]中曾试验了活性炭对金的吸附能力，认为无论是在H_2SO_4、HCl、HNO_3或混合酸溶液中，也不管酸度多大，约0.05克活性炭就足以将100毫升溶液中的0.1毫克金完全吸附。方法的测定灵敏度一般可达10^{-6}，有的可达10^{-7}%数量级。基本上可满足大部分地质样品的测定灵敏度要求。

分析手续简述如下：样品经酸分解后，过滤，取部分含金溶液，加入0.2~0.5克活性炭，搅拌吸附，过滤出活性炭，洗涤后连同滤纸置于瓷坩埚内，在500~600°C时灰化，灰分称重后与缓冲剂混合，装入炭电极孔穴中，作光谱分析。

这里必须指出的是，在测定高硅样品中极微量的金时，单独采用王水提取，金是不足以完全转入溶液的[588]。其中仍有所谓顽固金或称硅酸盐不溶物包金不能溶解，故加入一些HF、$KClO_3$等助溶剂是可取的(13)。有些作者[608、613]则采用H_2SO_4(1：1)和浓HF的混合酸来分解这类样品。

为了确保金在用王水溶解时能较完全地转入溶液，试样预先在500~600°C的含氧气氛中灼烧1~2小时也是十分必要的。这样可使样品中可能存在的硫化物、有机物、炭素、二价铁以及其它妨碍金转入溶液的还原性物质充分氧化除去。但灼烧温度不能超过600°C，因为以胶态形式存在的金，在此温度下有挥发损失的可能[604]。

为了简化操作，王水提取后的不溶残渣也可不必过滤[602]，直接加入颗粒状活性炭吸附金，不加滤纸，直接在布氏漏斗上过滤，滤去溶液和残渣，灰化漏斗上的粒状活性炭，

（1）胡教瑜、刘淑兰，火试金光谱法测定铂、钯、金和铑、铱，1974。
（2）许华文，试金光谱法测定矿石中的铂族元素，1976。
（3）谢正元，湍水中微量铂、金、钯的光谱测定方法，1964。
（4）黄是克，地球化学普查样品中金的光谱测定，1965。
（5）刘育，金属量测量样品中金的化学——吸附光谱分析法，1965。
（6）陈绍云等，化学光谱法定量测定矿石及矿物中的金，1965。
（7）冶金部中南冶金地质研究所，单矿物中微量金的化学光谱测定，1967。
（8）浙江省地质局实验室光谱组，矿石中金的化学光谱测定，1973。
（9）吉林冶金研究所，化学光谱同时测定矿石中的金、铂、钯，1974。
（10）江西冶金地质勘探公司十三队实验室，矿石中微量金的光谱化学测定法，1976。
（11）管新民，化学光谱法测定矿石中的微量金，1979。
（12）湖北省鄂西地质实验站，岩石和矿石中痕量金的测定——活性炭吸附化学光谱法，1979。
（13）周长杰，地质试样中微量金分析的现状，1976。

灰分作光谱分析。也可在王水溶解后连同不溶残渣移入容量瓶，稀至刻度，吸取一定量的澄清液[1,2]。或用倾泻法倾出清液和活性炭吸附[604]，以免去过滤不溶残渣的操作。

用硒、碲[3]、汞等元素共沉淀分离富集金的方法，富集倍数较高，测定灵敏度与活性炭吸附法基本相当。在分析10^{-7}%数量级的含金试样时，以硒共沉淀法较好。优点是：共浸淀时可允许的酸度范围宽，少量硝酸根不影响沉淀，因而操作较简便，分析结果的重现性好[606]。浓缩过程中分解样品的手续与活性炭吸附法相同，存在捕集剂硒时用盐酸肼沉淀金，过滤出沉淀，并且盐酸溶液和热水洗涤，灰化并称量灰分后作光谱分析。为了改善金的光谱激发条件，灰分用缓冲剂（ZnO，含内标Ge0.05%）1：1稀释，ZnO能抑制灰分中Si,Al等元素的蒸发，并在光谱图上不产生附加的背景。用ДФС—13型光栅摄谱仪摄取光谱、光栅1200条/毫米，一级光谱，色散2Å/毫米。直流电弧激发，12安培、分析线对：Au2675.95Å—Ge2651.58Å，以$\log R$—$\log C$为坐标绘制工作曲线。原始料品中金的含量C_x以下式计算：$C_x = C_0 \cdot \frac{P_0}{P}$，式中$P_0$和$C_0$是浓缩物的重量和其中金的含量，$P$是原始样品的重量。测定灵敏度以取样10克计为$3\times10^{-7}$%。

用金属硫化物共沉淀分离金的方法，由于浓缩倍数小，测定灵敏度低，现已很少采用。

联合使用阴离子交换树脂富集和光谱测定硅酸盐岩石中金和其它铂族元素的研究方案是在1960年提出来的[618]。此后，文献[596]介绍，曾研究过用氯型阴离子交换树脂AH—18从1NHCl溶液中和用717型强碱性阴离子交换树脂[4]从稀王水溶液中吸附富集Au、Pt、Pd。树脂灰化后作光谱分析。富集倍数可达2×10^4倍。但所报导的金的测定灵敏度仍是10^{-7}%的数量级。这种方法虽然操作时间较长，但当需要同时测定其它多种铂族元素时，这是一种值得注意研究的分离富集手段。

在萃取分离的方法中，所用的萃取剂有乙醚[573,617]、二苯基硫脲[574]、二丁基硫[614]、二乙基二硫代氨基甲酸铜[615]以及二安替吡啉甲烷[616]等。其中用二丁基硫萃取的方法效果很好。岩石样品用HCl和HNO_3(3：1）的混合酸提取后，过滤除去不溶残渣，向滤液（~150毫升）中注入5毫升0.1M二丁基硫的苯溶液，振荡萃取，取有机相，加入20毫克炭粉（内含NaCl0.5%），烘干，即可做光谱分析。光谱测定的基本条件见表5-31。测定灵敏度以取样1.5克计，可达1.8×10^{-8}%，作者声称，此法比活性炭吸附法具有更高的准确度。

应用有机溶剂液—液萃取分离金和其它铂族元素的方法，是很有发展前途的，它不仅浓缩倍数高，而且萃取物引入光谱激发光源前的处理手续也很简便，测定灵敏度较高。

在金的富集手段中，个别文献[619]中应用了电化学富集的方法。把从矿石中转入溶液的金，电解沉积在炭电极的平顶上作光谱分析。

用化学——光谱法测定地质样品中金的某些方法概梗列于表5-33。

（1）冶金部中南冶金地质研究所，单矿物中微量金的化学光谱测定，1967。

（2）浙江省地质局实验室光谱组，矿石中金的化学光谱测定，1973。

（3）周长杰、毛秀如、李敏辉，矿物岩石中微量金的化学光谱测定，1966。

（4）陈绍仁，离子交换富集光谱定量测定矿石中的铂、钯和金，1973。

对少数含金高的地质样品，曾报导[564、567、568、620、621]采用过直接光谱测定法。有的作者[588]先把样品用王水处理，所得含金溶液直接引入光谱激发光源进行测定。或者把溶液加炭粉蒸干，所得残渣作光谱分析(1)。

文献[622]报导，为了减小直接测定法中由于取样少而带来的样品不均匀性的误差，采用了大电极孔穴和多次重叠曝光的方法，以增加分析样品的用量。方法是先把样品用王水处理，蒸干后，磨匀，取4克所得到的粉末，加0.12克NaCl混合，然后分装入12支阶梯式杯形深孔（14毫米）碳电极中，在$Ar-O_2$混合气氛中，以直流电弧激发摄谱。每条光谱重叠曝光四次，分析线对采用 Au2675.95Å—Cu2618.37Å，但所报导的测定灵敏度也仅为1.56×10^{-4}%。

个别文献报导[623]用600毫克样品和200毫克助熔剂(NH_4NO_3：NH_4Cl=1：3)混合，装在双电弧石墨坩埚电极中蒸发，测定灵敏度可达1×10^{-6}%。

表 5-33　金的化学—光谱测定法的一览表

分析对象	富集方法	光谱测定的基本工作条件	测定的灵敏度(%)	参考文献
岩　石	活性炭吸附	灰分与炭粉(含内标Be 2ppm)1:1，混合。直流电弧激发，8安培。分析线对：Au2427.95Å(2675.95Å)—Be 3321.34Å	2×10^{-6}	〔592〕
岩石、矿石、精矿	活性炭吸附	灰分与炭粉（含内标 Pt0.02%、Pd0.1%）1:1混合。直流电弧激发，16安培。分析线对：Au2675.95Å—Pt 2659.45Å或Pd2447.91Å	5×10^{-7}	〔597〕
地质样品	活性炭吸附	灰分与缓冲剂（石英粉、含内标Be 0.03%）1:10混合。交流电弧激发。撒料法。ИСП-28，分析线对：Au 2675.95Å—Be2650.47Å	5×10^{-7}	〔601〕
矿　石	活性炭吸附	灰分与炭粉（含内标Pt0.015%）1:20混合，装入杯形细颈碳电极孔穴(φ3×3)。ИСП-28，交流电弧激发，18安培，分析线对：Au2675.95Å（或2748.26Å)—Pt2659.45Å	2.5×10^{-7}	(1)
岩　石	硼共沉淀	灰粉装入炭电极孔穴(φ3×3)，ИСП-28直流电弧激发，8安培，分析线对：Au2675.95Å背景作内标	1×10^{-7}	〔590〕
地质样品	二丁基硫萃取	萃取液注入炭粉(内含NaCl0.5%)，烘干装入炭电极孔穴(φ4×3)。ДФС-8，单透镜聚光系统。分析线：Au2675.95Å以$\log I$—$\log C$为坐标绘制工作曲线	1.8×10^{-8}	〔614〕

(1) 河南省地质局实验室，化学光谱法测定矿石中的金，1968。

二、银

银是属于易挥发元素。在炭电弧游离元素的挥发顺序中它是位于前半部[561]，在Fe、Cu之间、Pb的后面。用电弧光源蒸发铅的试金熔珠时，银要在大部分铅蒸发之后才进入弧焰。

在银和金同时存在的矿石中，银总是比金和其它铂族元素蒸发得更快。

(1) 周兆丰、嘉式国，黄铁矿的光谱化学分析——痕量金的测定，1964。

银的电弧光谱线并不多，灵敏线仅有3280.683Å和3382.891Å两条。其中3280.683Å要更灵敏些，测定灵敏度通常可达1×10^{-4}%。其余的次灵敏线，如2246.412、2413.184、2437.791、5209、067、5465.487Å等，测定灵敏度仅为0.03～0.1%。银缺乏中等灵敏度的谱线。

采用上述两条灵敏线测定地质样品中的银是很方便的。它们的光谱干扰很少，对于Ag 3280.683Å需注意Mn3280.756Å和Zr3280.748Å的干扰。当矿样中的Cu、Zn含量高时，Cu3273.962Å、Cu3279.816Å以及Zn3282.333Å的扩散背景，也将对利用这条银线产生极不利的影响。

样品组分对银谱线强度的影响问题，人们研究得并不多。在早期的研究中[562]，发现当样品中有大量的Fe、Co、Ni存在时，能使Ag3280.683Å和Ag3382.891Å两条谱线的强度降低。元素状态的硫以及Na、K、Se也有相同的影响。但化合状态的硫的影响甚微。也未发现碱土金属有显著的影响。有的资料报导(1)，大量的Cu、Pb、Zn有增强银线的作用。这很可能是由于高量Cu、Pb、Zn引起的高背景所造成的影响之误。用光谱法直接测定矿石和矿物中的银时，样品组分的影响可利用与分析样品组分相近似的标准以及混合适当的缓冲剂来消除。

例如，文献[563]介绍在分析铁锰矿时，标样采用组成为：Fe_2O_3：SiO_2：Al_2O_3：MnO_2=70：15：5：10的人工合成基体配制。当分析磁铁矿、赤铁矿时，采用磁选后的磁铁矿作基体。当分析硅酸盐时，则另以组成为：SiO_2：Al_2O_3：Fe_2O_3：Na_2CO_3：CaO：$MgCO_3$≈60：15：10：5：5：5的人工合成基体配制标样。

有的作者[564]在分析岩石，斜长石、石英和长石等晶时，标准采用花岗闪长石和石英作基体。磁铁矿、黄铁矿、辉石、磁黄铁矿、黄铜矿和辉锑矿等用磁铁岩和石英作基体。黑云母和普通闪石则用黑云母作基体等。

由于银的光谱灵敏度较高，接近银在地壳中的平均含量——1×10^{-5}%。故在地质样品分析中，银是贵金属中唯一可不经任何富集与分离而直接进行光谱测定的元素。对于含银较富的基性岩、砂岩、碳酸盐、粘土、土壤以及大部分硫化矿物中，多可用光谱法直接检测到银。

在银的直接光谱测定法中，采用矿样与硫化物混合，在管式炭电极中进行蒸发的方法[565]，测定灵敏度可达1×10^{-6}%。该方法的要点是：取样1克、与1克炭粉、0.04克硫化镉在玛瑙乳钵中仔细地研磨混合，装入加热到1300°C的管式炭电极中，加热是由降压变压器供给的通过管式电极200安培左右的电流而实现。再增大电流到340安培，经20秒钟，电极温度提高到1800～1900°C，摄取蒸发物的光谱。激发光源采用交流电弧，10安培。这一方法还可同时检测出：Zn——2×10^{-4}%；Cd——3×10^{-5}%；Hg——3×10^{-5}%；Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb——1×10^{-5}%；As——1×10^{-4}%；Sb——3×10^{-5}%；Bi——3×10^{-6}%；Te——1×10^{-4}%；P——3×10^{-3}%。但此方法对于大批的分析任务来说并不是方便的。

其它的一些直接光谱测定法的基本工作条件列于表5-34。

在银的光谱分析操作过程中，应特别注意防止银的玷污。在磨样混样时，每更换一个

(1) 陕西省地质局西安实验室光谱组，铅锌矿中银的光谱测定，1973。

样品都必须用去污粉严格清洗乳钵。配制缓冲剂用的化学试剂，事先也应仔细检查试剂空白。

应用光谱法单独测定地质样品中的银时，如上所述，一般是不采用预先富集和分离的方法的，但在一些联合火试金富集[569~572]或化学富集[573~575]测定其它贵金属元素的方法中，也可同时测定其中的银。当然，这时的测定灵敏度会有很大的提高，个别火试金—光谱法[569]的测定灵敏度高达10^{-11}%。该方法主要是要用大量矿样（50~100克）进行铅试金富集。所得合粒用少量硝酸分解，这时Ag（Pd）转入溶液，将此小体积溶液（~1毫升）取0.1毫升滴到平头炭电极上，为了提高光谱测定的灵敏度，再滴上载体溶液（NaCl、

表 5-34 地质样品中银的直接光谱测定法一览表

分析对象	光谱缓冲剂	仪器和激发光源	分析线对（Å）	测定范围或检出限(%)	参考文献
矿石	石英粉:白云石:Na_2CO_3=8:1:1（含内标$V_2O_5$0.3%）与试样1:2混合	ИСП-22，水平交流电弧，13安培，撒料法	Ag 3382.891—V3198.01	1×10^{-3}~1×10^{-5}	[566]
方铅矿、闪锌矿，黄铜矿黄铁矿	炭粉与试样1:1混合	ДФС-8，交流电弧，从12安培升高到18安培，炭电极孔穴φ3.5×6.5	Ag 3280.683—背景	1×10^{-4}	[567]
	炭粉:NaCl=1:1，与试样1:1混合				
磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿黄铜矿、辉锑矿、斜长石、黑云母、普通角闪石	炭粉:石英粉:Al_2O_3=2:1:1（含内标$PdCl_2$0.035%），与试样1:1混合	ДФС-13，直流电弧，8安培，阳极（带侧孔）激发	Ag 3382.891—Pd3242.7	5×10^{-5}	[564]
铁锰矿、磁铁矿，赤铁矿、硅酸盐	$K_2S_2O_7$:SiO_2=2:1（含内标CdO 0.05%），与试样2:1混合	ИСП-28或光栅摄谱仪，直流电弧，11安培，杯形细颈炭电极（阳极），孔穴φ3.5×4.5	Ag 3382.891—Cd 3261.06（ИСП-28）Ag 3280.683—Cd 3261.06（光栅摄谱仪）	1×10^{-4}~1×10^{-4}（ИСП-28）3×10^{-3}~1×10^{-5}（光栅摄谱仪）	[563]
	K_2SO_4:SiO_2=2:1（含内标CdO 0.05%），与试样3:2混合				
	$K_2S_2O_7$:Fe_2O_3=1:1（含内标CdO 0.05%），与试样1:1混合				
铅锌矿、方铅矿、闪锌精矿、砂锡矿、硫铁精矿、黄铜精矿	ZnO:SiO_2:NaF=50:45:5（含内标CdO0.4%），与试样6:1混合	110M中型摄谱仪，交流电弧，10安培，杯形细颈炭电极，孔穴φ3×4	Ag 3382.891—Cd 3403.65	2×10^{-3}~5×10^{-5}	(1)
硅酸盐	Al_2O_3:Ci_2CO_3:K_2CO_3=7:3:1（含内标$Bi_2O_3$0.1%），与试样1：1混合	E478，交流电弧，从12安培升高到15安培，下电极孔穴φ4.3×3.0，外径6.2	Ag 3280.683—Bi2897.98	1×10^{-4}	[568]
铅锌矿，黄铁矿、砂卡岩，灰质岩	K_2SO_4:S:SiO_2：炭粉=50:30:20:5（含内标$In_2O_3$0.03%；CdO0.1%），与试样4:1混合	PGS-2，交流电弧，14安培，杯形细颈炭电极，孔穴φ3×4	Ag 3280.683—In3258.56或 Cd3261.06	5×10^{-3}	(2)
铅锌矿	$CaCO_3$：K_2SO_4：长石：Sb_2O_3=38:20:40:2，与试3:1混合	ИСП-28，交流电弧，14安培，下电极孔穴φ2.5×3.5	Ag 3382.891—Sb3267.51	2×10^{-1}~1×10^{-4}	(3)

（1）潘亚龙、尹海洋，矿石矿物中微量银的光谱测定，1965。

（2）李建秀、张松林，矿石中痕量银的光谱定量测定，1974。

（3）陕西省地质局西安实验室光谱组，铅锌矿中银的光谱测定，1973。

KCl),烘干后对电极头上所形成的干渣作光谱分析。在此条件下，银的灵敏度为1×10^{-11}克。

对于铅试金富集所得的铅扣，也可用火花光源直接摄谱测定其中的银[571]。但这种方法的灵敏度不高，仅为1×10^{-4}%。

应用激光显微光谱分析仪，可对方铅矿、闪锌矿、斑铜矿等矿物作微区域分析[576]，测定其中1×10^{-3}%的银。

三、铂族金属

铂族元素具有高的沸点。在炭电弧游离元素的挥发顺序中，位于Co、Mo之间。其中Pd、Rh蒸发最快、而Ru、Os特别是Os，蒸发时间拉得很长。

铂族元素通常要在矿石中的易挥发组分蒸发之后，才与难挥发组分一起进入弧焰。

对矿石火试金所获得的铅珠的蒸发研究知道，在弧烧初期，铅总是最先蒸发。弧焰中出现铂族元素的蒸气，要在铅从炭电极（阳极）孔穴中完全蒸发掉之后。当铂族元素中有Ag、Au存在时，铂族元素要Ag、Au（基本上）蒸发之后才开始蒸发（图5-5）[565]。

锇的氧化物具有很高的挥发性。在蒸发矿石与氧化物（易于释放出氧的化合物）的混合物时，锇一开始就同易挥发元素一起进入弧焰。

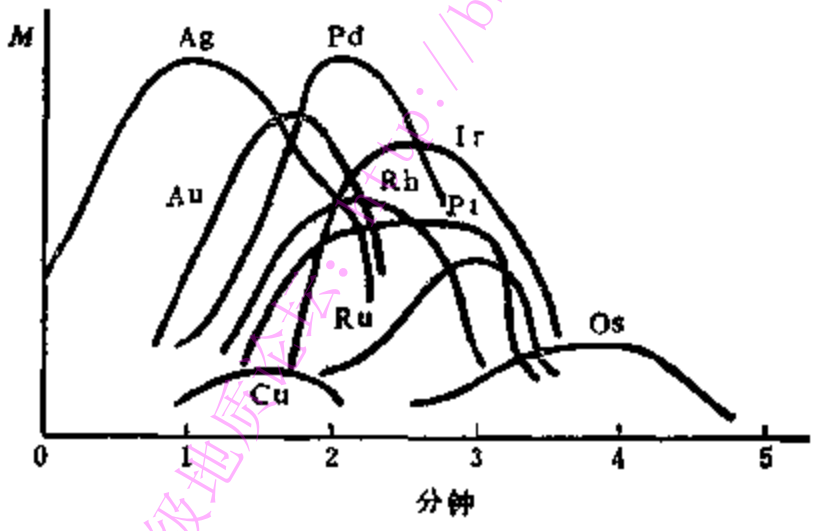


图 5-5 铂族元素和等量的Ag和Au合粒中，元素的蒸发曲线

在矿石分析中，测定铂族元素最常用的分析线有：Ir2849.72、2924.79、3220.78；Os3058.66、2909.06、2838.63；Pd3404.58、3421.24、3460.77；Pt2659.45、3064.71、2997.97；Rh3434.89、3396.85、3323.09；Ru3498.94、3436.74、2678.76。其余可供利用的分析线见表5-33，5-34[565]。

铂族元素是非常稀有的，同时，由于他们的光谱灵敏度不高，一般为1×10^{-3}%，其中Ir仅为1×10^{-2}%，故对于地质样品的分析，一般均需预先用火试金法或化学法对铂族元素进行富集，以分离基体元素，然后将浓缩物作光谱分析。即所谓的火试金—光谱法和化学—光谱法。这些方法的灵敏度和准确度实际上主要是取决于富集倍数和分离完全的程度。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com

1．火试金—光谱法

火试金富集是光谱测定地质样品中铂族元素时最常用的富集方法。[569、571、572、579～587、624～641](7、8)(1～6)这时，是将获得的铂族元素与金属（Pb、Ag、Au、Pt、Ru、Cu、Sb）形成的试金合粒作光谱分析。方法的准确度和对分析元素的适用范围，主要取决于在试金过程中对贵金属元素富集完全的程度以及富集倍数的大小。

业已证明铅试金法能将八个贵金属元素定量地富集在铅扣中，和用灰吹法可以方便的将铅除去。在灰吹过程中加入各种灰吹保护剂（如Ag、Au、Pt等）后，可使某些贵金属的灰吹损失减小，并与贵金属形成试金合粒（有关捕集剂和灰吹保护剂的性能详见第三章)。例如在银合粒中能测定Au、Pt、Pd；在铂合粒中能测定Au、Pd、Rh、Ir等。铅本身就是很好的灰吹保护剂。灰吹时只要有一定量的铅存在，可以使贵金属的灰吹损失大大减小。因此采用留铅灰吹法，可以在铅合粒中测定Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru等贵金属●。这种方法已被人们重视，并列入美国国家标准方法（ASTM)[641]。

简要分析手续如下：取研细到150～200目的分析样品29.166克(1试金吨)●置于瓷皿内，在有氧气的条件下，于试金炉内加热（700℃）1小时，使硫化物或砷化物转化为氧化物，样品冷却，与下述组或的熔剂混合●。

硼酸钠	30克
一氧化铅（不含Ag、Au）	40克
面粉	5.5克
氟化钙	10克
二氧化硅	36～40克
碳酸钠	40克

把混合物置于试金坩埚里，在试金炉内加热（1150℃）1小时，把熔融的混合物倾入圆锥形铁模中，冷凝后，分离炉渣。灰皿在1000℃时预热30分钟，用灰皿钳把铅扣放到热灰皿上，关闭炉门，待扣完全熔化后，微微地打开炉门，进行灰吹，直到留在灰皿上的铅珠直径只有4～5毫米大小时，把灰皿移到炉门口。当铅珠直径小于2～3毫米时，即取出灰皿，在氮气流下，让铅珠凝固。珠重约50～100毫克。用小锤将此铅珠锤镶于事先用冲头冲有四个深约0.8毫米小孔的铜棒（高纯，ϕ4.76毫米）端面上。由于一些铅被锤入小孔，故最后锤打成的一片均匀覆盖棒端的圆片，其附着是非常牢固的。将此铜棒作下电

（1）宋国泰、林应荣等，矿石中微量铑、铱、钯的试金—光谱法测定，1973。
（2）冶金部矿冶研究所分析室光谱组，试金光谱法测定矿石中微量的铂和钯，1973。
（3）腾云业、贾齐松，试金光谱法测定矿石中的铑、铱，1974。
（4）天津地质调查所光谱组，试金光谱法测定矿石中微量铂族元素，1976。
（5）杨忠涛、容浩泉，火试金光谱法测定铑、铱，1975。
（6）胡敦瑜，铅试金富集光谱测定超基性岩中的铂、钯、铑、铱、钌，1975。
（7）胡敦瑜、刘淑兰，火试金光谱法测定铂、钯、金和铑、铱，1974。
（8）许华文，试金光谱法测定矿石中的铂族元素，1976。

● 当Ag或Au作为试金其它贵金属元素的捕集剂时，它们就不能在同一份试金样品中进行测定。

● 如果在1试金吨样品中，Ni>4克，Cu>7.5克，Cu—Ni>3克则少量贵金属就可能被它们带入炉渣。因此，对于这类矿样，必须用酸分解（通常用盐酸），以除去这些元素。分解后进入溶液的贵金属可用加入锌粉使与铜共沉淀而重新获得（当样品中无铜时，可补加入1克），过滤出沉淀和残渣，灼烧，同熔剂混合后作火试金。

● 这样的熔剂组成对多数岩石、矿物、矿石来说是适宜的，但必须强调，没有通用的火试金法，熔剂仍需根据样品的类型、试金分析人员的判断和经验作适当的调整。

极，上电极用炭棒。以高压火花光源进行光谱分析，用$\log R-\log C$为坐标绘制工作曲线。分析线对及贵金属在铅珠中的分析含量范围列于表5-35。可以用改变样品的称量和铅珠重量的办法来调整Ag、Au、Pt、Pd、Rh在铅珠中的百分含量，使本方法能适用于矿石、矿物和岩石中很广宽的测定范围。方法的相对标准偏差为：Ag-12.6%、Pd-5.7%、Pt-6.1%、Au-9.1%、Rh-7.5%。

表 5-35 分析线对和测定范围

元素	分析线（Å）	内标线（Å）	测定范围(%)
Ag	Ag 2437.79	Pb 3118.92	0.025～1.50
	Ag 2357.92①		
Pd	Pd 3242.70	Pb 3118.92	0.0025～0.150
	Pd 3373.00		
	Pd 3027.92		
Pt	Pt 3064.71	Pb 3118.92	0.0025～0.150
	Pt 3042.63		
Au	Au 2675.95	Pb 3118.92	0.0025～0.150
	Au 2427.95②		
	Au 3122.78		
Rh	Rh 3396.85	Pb 3118.92	0.0025～0.075
	Rh 3323.09		
	Rh 3283.57		
	Rh 3372.25		

① 如果样品中铂含量高时，铂线2357.58Å可能干扰。

② 用透过率50%的滤光器。

四川省地质局矿产综合利用研究所贵金属分析研究组[683]拟订了应用锍试金和锑试金富集贵金属，光谱法测定铜镍硫化矿中的微量铂族元素的方法。该方法能同时富集测定全

表 5-36 分析线及测定范围

元素	分析线（Å）	激发电位（电子伏特）	测定范围（微克）
Pd	3441.396	5.05	0.02～10
	3027.91	5.05	5～50
	3009.78	7.23	50～500
Pt	2997.97	4.23	0.1～10
	3139.386	4.04	5～200
	3071.94	5.29	50～500
Rh	3434.89	3.60	0.01～1
	3396.85	3.64	0.5～5
	3191.19	4.58	5～100
Ir	3220.78	4.20	0.1～20
	3133.32	4.74	5～50
Ru	3436.74	3.75	0.05～5
	3428.32	3.61	0.05～5
	3339.55	4.80；4.84	5～100
Os	3058.66	4.05；5.80	0.1～15
	3156.25	4.57	5～50
Au	3122.78	5.10	<50

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

表 5-37 铂族元素的火试金—光谱测定法一览表

分析对象	分析元素	光谱测定的基本工作条件	分析线对(Å)	分析范围 (微克)	文献
地质样品，包括精矿	银粒：Au、Pt、Pd 铂粒Au、Rh Pd、Ir	合粒置于杯形炭电极(阳极)，孔穴(φ2.2×5.0)中，直流电弧激发，12安培，曝光100秒。Jarrell—Ash1.5米光栅摄谱仪，光栅1180条/毫米，一级光谱	Au 2675.95 2748.26 2700.89 Pt 2659.45 2646.89 2698.43 Pd 3404.58 3421.24 3441.49 2927.49 Rh 3462.04 3372.25 2924.09 Ir 3220.78 2927.02 2981.12	0.01～3 2～300 20～600 0.01～3 1～30 10～300 0.01～1 0.1～3 0.5～50 5～300 0.1～10 1～30 5～60 0.1～5 0.1～10 5～60	〔579〕
地质样品	银粒：Au、Pt、Pd、Rh Ru、Ir	合粒置于装有3毫克$(NH_4)_2Os-Cl_6$的炭电极孔穴中 在Ar-O_2气氛中，直流电弧激发，15安培，曝光120秒，3.4米光栅摄谱仪，二级光谱，色散2.5Å/毫米	Pt 2659.45 Pd 3242.70 Rh 3434.89 Ir 3220.78 Ru 3436.74 Au 2675.95	0.03～15 0.015～0.3 0.03～0.75 1.5～7.5 1.5～7.5 0.015～0.75	〔586〕
地质样品，包括精矿	铅粒：Ag、Pt、Pd	合粒经硝酸和王水溶解，调整溶液酸度到pH＝4，滴到平头炭电极上，干渣用交流电弧激发，8安培，曝光30秒，ИСП-28中型石英摄谱仪，以logR—logC为坐标，绘制工作曲线	Pt3064.71—Mo3170.35 Pd3242.70—Mo3170.35 Ag3280.68—Mo3170.35	0.01～0.1 0.005～0.15 0.00001～0.1	〔569〕
地质样品	金粒：Pt、Pd、Rh	合粒溶于王水，取0.2毫升溶液滴在平头炭电极上，干渣用间歇直流电弧激发，7安培，曝光20秒，3米光栅摄谱仪，色散4Å/毫米	Pd3242.70—Mo2816.15 Pd3404.58—Mo2816.15 Pt2659.45—Mo2816.15 Rh2490.77—Mo2816.15 Rh3396.85—Mo2816.15 Rh3434.89—Mo2816.15	0.05～5.0(微克/毫升) 0.025～0.5 同上 0.125～5.0 同上 0.125～5.0 同上 0.05～5.0 同上 0.05～1.25 同上	〔629〕
地质样品	钌粒：Pt、Pd、Rh、Ir	合粒置于杯形细颈炭电极(阳极)孔穴(φ2.5×5)中，直流电弧激发，8安培，KCA-1大型石英摄谱仪，以ΔW—log$C$为坐标绘制工作曲线图	Pd3421.24—Au3355.19 Rh3396.85—Ru3399.38 Pt2830.30—Ru2848.59 Ir2849.73—Ru2848.59	0.15～10 同 上 同 上 同 上	〔632〕
超基性岩石	铱扣：Pt、Pd、Rh、Ir、Ru	铱扣以1:1HCl溶解，过滤出不溶铂族元素，灰化后与缓冲剂（炭粉：$KCl:K_2SO_4:Sr(NO_3)_2$＝1:1:1:1）1:1混合，装入杯形细颈下电极孔穴(φ2.5×2.2)、交流电弧激发，14安培、ДФС-13光栅摄谱仪，一级光谱，以ΔW—log$C$为坐标绘制工作曲线	Pt2997.97—Gd3027.60 Pd3027.91—Gd3027.60 Pd3341.40—Gd3418.73 Ir3220.78—Gd3068.65 Rh3396.85—Gd3418.73 Ru3428.31—Gd3418.73	0.5～32 1～32 0.25～8 0.2～12.8 0.1～3.2 0.1～6.4	(1)
矿石	铂—钯粒：Rh、Ir	合粒置于杯形细颈炭电极(阳极)孔穴(φ1×1)中、直流电弧激发、16安培，完全燃烧、PGS-2光栅摄谱仪、一级光谱、色散7.4Å/毫米，以ΔP—log$C$为坐标绘制工作曲线	Rh 3323.09—背景 Ir 2924.79 背景 Ir 2694.23 背景	0.15～15 同 上 同 上	〔631〕

顶级地质论坛：http://bbs.3001.com/

续表 5-37

分析对象	分析元素	光谱测定的基本工作条件	分析线对(Å)	分析范围 (微克)	文献
矿　石	铂粒：Rh、Ir、Pd	合粒以HNO_3、HCl处理成溶液，滴于平头碳电极上，干渣用交流电弧激发，10安培、两次重叠曝光，每次40秒、3.4米光栅摄谱仪，一级光谱，以$\log I$—$\log C$为坐标绘制工作曲线	Rh 3396.85 Rh 3462.04 Ir 2924.79 Pd 2922.49 Pd 2447.91	0.012～0.33(微克/毫升) 同　上 0.11～9.0(微克/毫升) 同　上 同　上	(2)
地质样品	铂-金粒：Rh、Ir	合粒置于杯形细颈碳电极(阳极)孔穴($\phi 1\times 1$)中、直流电弧激发，12安培、曝光40秒、赫尔格大型石英摄谱仪、以ΔP—$\log C$为坐标绘制工作曲线	Rh3434.89—Pt3431.85 Ir2924.79—Pt2928.11		(3)

(1) 胡敦瑜，锍试金富集光谱测定超基性岩中的铂、钯、铑、铱、钌，1975。

(2) 杨忠涛、容浩泉，火试金光谱法测定铑、铱，1975。

(3) 宋国泰、林应荣等，矿石中微量铑、铱、钯的试金—光谱法测定，1973。

部六个铂族元素和金。测定的灵敏度也较高。

分析手续[633]简述如下：试样经锍、锑试金后所得的合粒，(锍锑试金方法详见第三章第六、七节）直接放入预先垫有硅粉的杯形细颈炭电极孔穴（$\phi 2.2\times 5.0$）内，用交流电弧，14安培，在通氧气氛中激发，采用ДФС-13-1型光栅摄谱仪记录光谱（二级）。三透镜狭缝照明系统。所选用的分析线（不用内标）及测定范围列于表5-36。

光谱测定部分的相对标准偏差为：Au13%、Pt11%、Pd8%、Rh10%、Ir9%、Ru10%、Os9%。

用火试金—光谱法测定地质样品中铂族元素的某些方法的一览表见表5-37。

2．化学—光谱法

在利用化学—光谱法测定铂族元素的方法中，常用的化学富集方法有：活性炭吸附法、硫脲或金属硫化物共沉淀法、离子交换法、有机溶剂萃取法以及与碲、汞等元素共沉淀的方法。

活性炭吸附法应用较普遍[584,596,599,600,642,643](1,2)操作也比较方便，但仅能用于对Au、Pt、Pd的富集。个别方法也有扩大到对Rh的富集[599]。矿样用王水或H_2SO_4、HF分解、铂族元素转入溶液、过滤、除去不溶残渣，加活性炭吸附、滤出活性炭灰化，灰份作光谱分析。操作手续与用活性炭吸附富集金的方法完全相同，测定灵敏度一般为10^{-6}%数量级。

用硫脲在硫酸介质中沉淀分离贵金属的方法[644,645]，可同时富集测定Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru等六个元素。所得沉淀用王水溶解后，加碳粉蒸干，即可用作光谱分析。测定灵敏度为：Pt、Rh、Ru——$(2\sim 5)\times 10^{-6}$%；Pd、Ir——1×10^{-5}%。

联合使用硫脲和活性炭沉淀吸附Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru的方法[598](3)，效果较好。简要操作步骤如下：

(1) 谢正元，滴水中微量铂、金、钯的光谱测定方法，1964。

(2) 吉林冶金研究所，化学光谱同时测定矿石中的金、铂、钯，1974。

(3) 韦祖森，矿石中铂、铑、铱、钌的化学光谱分析，1978。

取样～2克，在500～600°C时灼烧，置于氟塑料皿内，加入20毫升HNO_3和HCl的混合酸（1：3），在砂浴上加热15～20分钟，随后注入20毫升浓HF，蒸至近干，加30毫升水，加热溶解盐类，溶液和沉淀转入烧杯，注入20毫升H_2SO_4(1：1)，并加热到沉淀几乎完全溶解，向溶液中加入50～70毫克NaCl，200毫克硫脲，并在砂浴上蒸煮，使温度达到210～215°C，冷却烧杯，在溶液体积为100～150毫升时，加热溶解盐类，并加入300毫克活性炭和10毫升浓HCl，过滤活性炭，用5%热HCl洗涤，再用水洗几次，滤纸和沉淀在500～600°C时灰化，加入30毫克炭粉（内含NaCl 4%，Co0.03%），混合物装入炭电极孔穴(ϕ3.5×3.0)中，作光谱分析。СТЭ—1型摄谱仪，交流电弧激发，13～15安培，曝光1分钟。分析线对：Pt2659.45—Co2649.94，Au2675.95—Co2649.94，Pd3242.70(3258.78)—Co3137.33，Ir3220.78—Co3137.33，Rh3434.89(3396.85)—Co3395.375，Ru3436.74—Co3395.375。测得灵敏度为Pd，Au—2×10^{-6}%；Pt、Rh、Ir、Ru—(1～2)$\times10^{-5}$%。回收率97～100%，Ru稍低为80～90%。

也可采用联合硫脲和铜共沉淀的方法[646、647]，测定Ru、Rh、Ir。过滤出的CuS沉淀在700°C时灼烧2～3小时（增加灼烧时间或提高灼烧温度Ru、Ir就有明显的挥发损失）。把灼烧成的CuO压片作光谱分析。

应用硫代硫酸钠[610～612]或H_2S[648]使贵金属与CuS共沉淀的方法可测定Au、Pt、Pd。也有报导[648、650]用CuS或HgS，Sb_2S_3、Bi_2S_3（通H_2S）共沉淀的富集方法可同时测定几个元素，其灵敏度：Au为2×10^{-6}%、Pt、Pd为5×10^{-6}%、Ru、Rh为5×10^{-5}%，Ir为2×10^{-4}%。

应用阴离子交换树脂可以富集Au、Pd[596](1)也有报导[618、651]可以同时富集Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru六个元素。把树脂灼烧后的灰分作光谱分析。浓缩倍数可达10^4倍，是一种值得注意研究的富集手段。

文献[652]报导，用螯合树脂（ПВБ—ПМ—20Т）从氯化物溶液和硫酸盐溶液中吸附富集微克量的Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os。当溶液中含有20克/升Cu^{2+}、Fe^{3+}时，仍可定量地提取微克量的这些贵金属元素。富集分两次进行，当富集Ru、Os时，把试液蒸至近干，残渣用1*M*HCl（50～100毫升）煮沸1分钟，加入100毫克磨细的螯合树脂，混合物煮沸2小时后（不准强烈蒸发），过滤前加入75毫克炭粉，过滤出树脂和炭粉，向滤出物上滴加0.3%Na_2SO_4溶液0.4毫升，并在500°C时灰化20分钟，灰分作光谱分析。另取一份试液富集Au、Pt、Pd、Rh、Ir。方法与富集Ru、Os时相同，只是在加1*M*HCl和螯合树脂前，残渣用5毫升浓HCl和HNO_3的混合酸（3：1）煮沸1小时，并蒸至近干。此法已应用于富集Cu—Ni矿石和浮选尾矿中的贵金属。

用有机溶剂萃取分离富集贵金属的方法[574、653、654]是很有发展前途的。其中应用二苯基硫脲萃取的方法[574、654]，可允许从含有0.2～60毫克/毫升Ni、Co、Fe、Mn、Zn和小于60微克/毫升Cu的溶液中同时富集Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru等七个元素。

分析手续简述如下：分析溶液用盐酸蒸至近干三次。残渣用4毫升6*M*HCl溶解，加

（1）陈绍仁，离子交换富集光谱定量测定矿石中的铂、钯和金，1973。

入1毫升0.5$M$$SnCl_2$（溶于6$M$HCl中）溶液，加热煮沸10分钟，冷却、加5毫升0.05M二苯基硫脲的丙酮溶液，把溶液转移入试管，在水浴中加热40分钟，冷却，用5毫升氯仿萃取，把两相机械混合15分钟，分出有机相，用等体积的6MHCl洗涤1～2次，再加等体积的0.1M络合剂Ⅱ（5M氨溶液），混合30～40秒，有机相在10毫克炭粉中蒸干，作光

表 5-38 铂族元素的化学—光谱测定法的一览表

分析对象	富集方法及测定元素	光谱测定的基本工作条件	分析线对 （Å）	分析范围或检出限	参考文献
矿 石	活性炭吸附	灰分与缓冲剂(炭粉：Li_2CO_3=9:1含内标BeO0.05%)1:2混合，装入炭电极(阳极)孔穴(φ3×3)中，直流电激发，10安培，E742大型石英摄谱仪，以log$R$-log$C$为坐标绘制工作曲线	Au2675.95—Be2650.78 Pt3064.71—Be3130.42 Pt2659.45—Be2650.78 Pd3421.24—Be3130.42 Pd3242.70—Be3130.42	0.2～4微克 0.2～4微克 0.2～4微克	〔642〕
硫化矿、铬铁矿、砂矿等	汞共沉淀 Pt、Pd	灰分用石英粉补至50毫克，与缓冲剂(炭粉，含内标$Nb_2O_5$0.15%、V_2O_5 0.6%)1:2混合，装入杯形细颈炭电极(阳极)孔穴(φ3.5×4)中，直流电弧激发，15安培，KC-55大型石英摄谱仪，以logR-logC为坐标绘制工作曲线	Pt2659.45—Nb2590.94 Pd3242.70—V3376.06	0.001～0.1% 0.0003～0.03%	〔655〕
硫化铜镍矿	硫脲沉淀 Pt、Pd、Rh、Ru、Ir	沉淀用王水溶解，加入150毫克炭粉、蒸干。样品用АИ-3半自动粉样光谱分析装置引入弧隙，交流电弧激发，25～28安培，СТЭ-1型摄谱仪	Pt2659.45、2646.89 Pd3027.91、2922.49 Rh3396.85、3283.57 3263.14 Ru3436.74、3417.33 Ir3220.78、2664.79	5×10^{-6}～4×10^{-4}% 1×10^{-6}～2×10^{-4}% 2×10^{-6}～4×10^{-4}% 2×10^{-5}～2×10^{-4}% 1×10^{-5}～4×10^{-4}%	〔644〕
岩 石	阴离子交换树脂(AH-18)动态交换或活性炭吸附。Au、Pt、Pd	树脂灰分与炭粉(内含NaCl 4%、Co0.02%)20毫克混合，装入炭电极孔穴(φ3.0×1.5)中，交流电弧激发13—15安培，完全燃烧，ИСП-28中型石英摄谱仪，单透镜系统	Pt2659.45—Co2648.64 Pd3242.70—Co3409.18 Au2675.95—Co2648.64	0.020～0.0005% 0.020～0.00025% 0.01～0.0001%	〔598〕
矿 石	阴离子交换树脂（国产717型)动态交换 Au、Pt、Pd	树脂灰分补至5毫克，与缓冲剂(炭粉内含Li,Co,5%，CoO0.2%)10毫克混合，全部装入一支杯形细颈炭电极孔穴(φ2.5×3)中、交流电弧激发，11安培，完全燃烧，约90秒、Q-24中型石英摄谱仪。以ΔW-log$C$为坐标绘制工作曲线	Pt2659.45—Co2648.64 Pt3064.71—Co3061.82 Pd3242.70—Co3061.82 Pd2447.91—Co2648.64 Au2675.95—Co2648.64 Au2427.95—Co2424.93	0.1 微克 0.03微克 0.03微克	(1)
地质样品	二苯基硫脲/氯仿萃取 Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Ag、Au	萃取物于10毫克炭粉(含NaCl 5%)中蒸干，装入炭电极（阳极）孔穴(φ3.6×2.5)中，直流电弧激发，16安培，完全燃烧。ДФС-13光栅摄谱仪，光栅600条/毫米，二级光谱，以ΔS—log$C$为坐标绘制工作曲线图	Pt3064.71、2929.79 Pd3242.70、3404.58 Ir2924.79、3220.78 Ru3428.31、2810.65 2988.95 Rh3283.57、3323.09 3263.14 Ag3280.68、3382.89 Au2675.95、3122.78 以背景作内标	1×10^{-4}% 5×10^{-4}% 1×10^{-3}% 1×10^{-3}% 5×10^{-4}% 1×10^{-5}% 1×10^{-4}%	〔574〕

(1) 陈绍仁，离子交换富集光谱定量测定矿石中的铂、钯和金，1973。

谱分析。测定条件见表5-38。测定灵敏度Ag为1×10^{-7}%、Au、Pt为1×10^{-6}%；Pd、Rh为5×10^{-6}%；Ir、Ru为1×10^{-5}%。相对误差为10～45%。

在用化学—光谱法测定Pt、Pd时，尚可应用Hg[655]、Te(1)共沉淀富集的方法，富集后的沉淀物进行光谱分析，效果较好。文献[657]中曾采用纸色层分离的方法，灰化色谱纸作光谱分析。但这种方法效果不好，测定的灵敏度仅达100微克/毫升。

个别作者[667]曾用金属锌置换溶液中的铂族元素和铜，使成金属沉淀下来，过滤出沉淀，灼烧成熔珠作光谱分析，测定Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru。

对于矿石中锇的测定，文献[656]曾采用硫化钠沉淀的富集方法。先把样品用Na_2O_2和NaOH在600°C时熔融、浸取、锇形成四氧化物，蒸馏、用10%NaOH收集，再用硫化钠沉淀，以ДФС—13光栅摄谱仪（光栅1200条/毫米）分析沉淀物。直流电弧激发，15安培。分析线对：Os3058.66—Ge3039.06Å，当取样20克时，测定灵敏度为2×10^{-6}%。

用化学—光谱法测定地质样品中铂族元素的某些方法概梗见表5-36。

3．直接光谱测定法

在有些情况下，对含钯较高的硫化铜镍矿和工艺产品中钯的分析，也可直接用光谱方法进行测定[584、599、658、659]。它们主要是采用大分辨率的光栅摄谱仪（ДФС-13型）进行摄谱，以提高钯的测定灵敏度。其中文献[658、659]报导采用ДФС-13光栅摄谱仪，光栅用1200条/毫米，二级光谱，色散率达1Å/毫米。这时，可利用钯的最灵敏线3404.58Å进行分析，测定灵敏度可达3×10^{-5}%。在色散较小的仪器上工作时，这条钯线被粗大的氰分子带谱3404.8Å和Fe3404.36Å所覆盖。该方法的基本工作条件如下：

样品和标准用缓冲剂(炭粉：硫酸锶＝3：1含内标Ru或Zr0.05%)1：3稀释。取此混合物65毫克，装在炭电极（阳极）孔穴中。直流电弧激发，15安培，完全燃烧，用单透镜狭缝照明系统，三阶梯减光器。以分析线对（见表5-39）的强度比（扣除背景）和浓度的对数为坐标绘制工作曲线。

表 5-39　分析线对及分析范围

分析线(Å)	激发电位（电子伏特）	内标线 (Å)	激发电位（电子伏特）	分析范围(%)
Pd 3404.58	4.46	Ru 3430.77	3.95	3×10^{-5}～5×10^{-3}
		Zr 3269.66	4.29	
Pd 3242.70	4.64	Ru 3417.33	3.85	5×10^{-5}～1×10^{-2}
		Zr 3269.66	4.29	
Pd 3065.31	5.00	Ru 3064.83	5.17	5×10^{-3}～1.0
		Zr 3120.74	4.49	

标准样品用组成接近分析样品的基体制备。在文献[584]中曾观察到钯的化合物形态对分析结果有影响。

个别资料也曾报导过用直接光谱法测定矿石中的Ru[660]、Os[661]。他们用大型光栅摄谱仪ДФС-13（色散1Å/毫米），以氧化剂（如MnO_2）作缓冲剂，使Ru，Os转化成易挥发的氧化物而实现分馏蒸发。并认为测定灵敏度可达Ru为5×10^{-5}%，Os为2×10^{-5}%。

（1）青海省地质局实验室，矿石中铂、钯的化学光谱分析法。

4. 提高光谱测定铂族元素灵敏度的途径

关于这个问题，近年来有些光谱分析工作者[662、665]曾作过研究。有的作者[663、665]研究了炭粉中Pt、Pd、Rh、Ru、Ir在直接电弧中的蒸发行为。发现当炭粉中加入3%Ga_2O_3时，对Ru、Rh、Pd的谱线有明显的增强。研究指出，谱线增强的原因是由于Ga_2O_3的存在增强了Rh、Ru在直流电弧激发区域中的平均滞留时间（对Pt、Ir不起作用）和减少了原子扩散速度的结果。在此条件下，Pd、Ru、Rh、Pt的觉察限可降低到$(1\sim5)\times10^{-4}$%，Ir为1×10^{-3}%。如果在隋性气氛（如Ar）中进行弧烧，就可消除氰分子光谱和得到更低的光谱背景，这时，就可利用原被氰带覆盖的Pd、Ru、Rh的最灵敏线Pd3404.58、Rh3434.89、Ru3436.74进行测定。因此，这些元素的测定灵敏度可得到进一步的提高。

有的作者认为[662]载体在电弧放电中增强谱线强度的机理，是由于它降低了电弧等离子体的温度和电弧的电场强度，从而导致了减小电弧等离子体中元素的电离度，也就是增加了它们在放电中的原子总浓度的结果。根据载体的这种作用机理，认为在放电中引进载体不能提高Os、Ir、Pt、Au等难电离贵金属元素（电离电位＞9电子伏特）的谱线强度。作者研究了铂族元素的阴极层谱线增强效应，找出了阴极层激发贵金属元素谱线的最适宜的条件，是从直流电弧的阴极（下电极）蒸发样品，并在放电中引入少量易电离元素（Na、Ba）。在这些条件下，阴极层附近发射的贵金属元素谱线的强度要比用直流电弧放电的中心部分所获得的最大发射强度高3～10倍。铂族元素Ru的检出限（以毫微克表示）为20，Rh为5，Pd为4，Os为15，Ir为30，Pt为10。

为了提高光谱测定贵金属元素的灵敏度，文献[664,666]提出采用4—电极电弧和阶梯式电极孔穴。用阶梯式电极孔穴进行分析时，把炭粉和硫酸钠的混合物（3：4）装入阶梯式电极孔穴的下部（$\phi2.2\times5.0$），上部（$\phi3.8\times4.0$）装入含有待测贵金属元素和含钠为2%（以Na_2SO_4或NaCl形式加入）的炭粉。这就可保证载体元素（K、Na）在整个燃弧期间充分地进入弧焰。采用直流电弧激发，8～10安培起弧，经20秒后，电流再逐渐加大到20安培。这样可消除试样从电极孔穴内喷溅出来。光谱用ДФС-8光栅摄谱仪记录，光栅600条/毫米，一级光谱。这时Rh、Pd、Pt、Au可达到如下的光谱灵敏度：

表 5-40 贵金属在不同类型仪器上的测定灵敏度

元素	ДФС—13		在ИСП-28石英摄谱仪上的
	分析线 （Å）	灵敏度 （%）	测定灵敏度 （%）
Os	3058.66	0.001	＜0.01
Pt	3064.71	～0.0003	0.001
Au	3122.782	≥0.001	0.001
Ag	3280.682	～0.00001	0.001
Pd	3382.890 3404.60	＜0.0001	≥0.0005
Rh	3242.72 3434.893	＜0.0001	≥0.0005
Ru	3396.85 3436.737	0.0005	0.003
Ir	3220.772	～0.0003	～0.005

顶级地质公共：http://bbs.3s001.com/

附表　贵金属元素的分析线

波　长(Å)	测定灵敏度 (%)	强度		激发电位
		电　弧	火　花	(电子伏特)
		银—Ag		
2246.412	0.1	25	300ha	10.36
2248.740	0.3	15	150wh	10.55
2309.644	0.3	150h	200h	9.11
2413.184	0.1	50	300h	10.18
2437.791	0.1	60	500wh	9.93
2447.929	1	30	200wh	10.77
2721.768	1	20	25	8.30
2824.370	1	150wh	200W	8.13
3280.683	<0.0003	2000R	1000R	3.78
3382.891	<0.0003	1000R	700R	3.66
4055.264	0.3	800R	500R	6.72
4476.079	0.3	40	8	6.44
4668.483	0.3	200	70	6.44
5209.067	0.1	1500R	1000R	6.04
5465.487	0.03	1000R	500R	6.04
5471.551	0.3	500	100	6.04
		金—Au		
2352.65	0.03	25	—	6.40
2387.75	0.03	30	10	6.32
2427.95	0.0003	400R	100	5.10
2590.04	0.3	30	50	7.44
2641.49	0.03	5	20	5.82
2675.95	0.0003	250R	100	4.63
2688.71	0.3	2	20	7.26
2700.89	0.1	20	25	5.72
2748.26	0.01	40	80	5.64
3029.205	0.03	25	30	5.22
3122.781	0.003	500	5	8.99, 5.10
		铱—Ir		
2372.744	0.1	100	40	5.22
2475.122	0.1	100	10	5.01
2481.183	0.1	50	10	5.00
2502.983	0.1	100W	5	4.95
2543.971	0.03	200h	100	5.22
2639.712	0.03	100h	15	4.70
2664.786	0.01	200h	50	4.65
2694.233	0.03	150h	50	4.95
2849.725	0.01	40h	20h	4.35
2924.792	0.03	25wh	15	4.24
3133.086	0.1	20	1	—
3133.321	0.1	40	2h	4.74
3220.780	0.1	100	30	4.20
3513.645	0.3	100h	100	3.52

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续附表

波　长(Å)	测定灵敏度　(%)	强　　度		激发电位 (电子伏特)
		电　　弧	火　　花	
		锇—Os		
2265.847	I	125	2	5.49
2282.26	1	100	125	5.43
2488.548	0.03	50w	15	5.62
2838.626	0.1	100R	100	5.00
2909.061	0.03	500R	400	4.26
3018.039	0.03	300R	50	4.11
3058.66	0.03	500R	500	5.80, 4.05
3262.290	0.1	500R	50	4.32
3267.945	0.1	400R	30	3.8
3301.559	0.1	500R	50	3.76
4420.468	0.03	400R	100	2.80
		钯—Pd		
2447.909	0.01	200R	100	5.06
2476.418	0.01	300R	50	5.00
2763.092	0.003	300R	30r	4.48
2922.492	0.003	200	25	5.05
3002.652	0.03	100R	60	4.94
3027.910	0.01	150	200h	5.05
3065.306	0.01	10	100	5.00
3114.040	0.003	400W	500w	4.94
3242.703	0.003	2000wh	600R	4.64
3251.640	0.1	200	500	5.06
3258.780	0.01	300	200h	5.05
3287.249	0.03	300W	25	4.58
3302.108	0.01	1000wh	200h	5.00
3373.001	0.01	800R	500wh	4.64
3404.580	0.003	2000R	1000R	4.46
3421.24	0.003	2000R	1000R	4.58
3433.449	0.01	1000h	500h	5.06
3441.396	0.01	800h	2h	5.05
3460.774	0.01	300R	600R	4.40
3516.943	0.01	1000R	500R	4.49
3609.548	0.01	1000R	700R	4.40
3634.695	0.003	2000R	1000R	4.23
		铂—Pt		
2174.67	0.03	30	30	—
2274.38	0.03	30	20	5.54
2292.395	0.03	400	100	5.51
2357.104	0.01	30	20	5.35
2368.276	0.03	35	25	6.05
2403.089	0.01	400	50	5.92
2440.057	0.003	800W	100wh	5.08
2467.443	0.01	800R	100	5.02

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

续附表

波　长(Å)	测定灵敏度　(%)	强　　度		激发电位
		电　　弧	火　　花	(电子伏特)
2487.168	0.03	600R	20	4.98, 5.08
2628.029	0.003	1000W	100	4.81
2464.886	0.003	1000h	100	4.68
2659.454	0.001	2000R	500R	4.66
2702.399	0.001	1000	300	4.68
2705.894	0.003	1000wh	200wh	4.68
2719.038	0.001	1000W	100w	4.66
2733.961	0.003	1000h	200h	4.63
2830.295	0.003	1000R	600r	4.38
2929.794	0.003	800R	200w	4.23
2997.967	0.003	1000R	200r	4.23
3042.637	0.003	200R	250R	4.18
3064.712	0.001	2000R	300R	4.04
3301.861	0.1	300	250W	4.57
4442.552	1	800	25	4.04
		铑—Rh		
2334.77	0.1	25	500	7.40
2386.14	0.1	80	8	—
2444.270	0.3	100w	3	—
2490.770	0.3	100	1000wh	7.07
3323.092	0.01	1000	200	3.92
3396.85	0.01	1000w	500	3.64
3434.893	0.003	1000R	200r	3.60
3462.040	0.01	1000	150	3.91
3502.524	0.01	1000	150	3.53
3528.024	0.01	1000w	150	3.70
3657.987	0.1	500w	200w	3.57
3692.357	0.3	500hd	150wd	3.35
4288.706	0.03	400	100	3.85
4374.80	0.01	1000w	500	3.54
		钌—Ru		
2272.089	0.3	100	3	5.45
2279.569	0.1	100	10	—
2402.717	0.1	100	150	6.29
2642.960	0.1	150	—	5.75
2678.758	0.03	100	300	5.76
2692.065	0.1	8	200	5.86
2719.516	0.1	100	30	5.48
2916.255	0.03	100	25	4.40
2988.948	0.03	250	100	4.15
3428.309	0.03	100	100	3.61
3436.737	0.01	300R	150	3.75
3498.942	0.01	500R	200	3.54
4554.509	0.01	1000R	200	3.53

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

元　素	Rh	Pd	Pt	Au
分析线（Å）	3434.89	3242.70	2659.45	2675.95
阶梯式孔穴	6×10^{-5}%	3×10^{-5}%	1×10^{-4}%	1×10^{-4}%
4—电极电弧	3×10^{-5}%	6×10^{-6}%	5×10^{-5}%	3×10^{-5}%

另外，采用大分辨率的摄谱仪，如ДФС-13型光栅摄谱仪（色散2Å/毫米），铂族元素及其它元素的测定灵敏度较中型棱镜摄谱仪可提高3～10倍，表5-40列出了ДФС—13和ИСП—28两种型号摄谱仪的灵敏度数据[565]。

参考文献

[1] Strong, B., Talanta 1974. 21 (2), 1254.
[2] Kothny, E. L., J. Geochem. Explor. 1974, 3 (3), 291-99.
[3] Бажов, А. С., Ж. А. Х. 1977, 32 I, 65-69.
[4] Beamish, F. E., Anal. Chem. 1964, 36, 872.
[5] Данилова, Ф. И., Ж. А. Х. 1974, 29 11, 2276-78.
[6] Chowdhury, Indian J. Technol 1976, 14, 353-54.
[7] Bowditch, D. C., amdel bulletin 1973, 15, 71-79.
[8] Sen Gupta, J. G., Anal. Chim. Acta 1972, 58 (1), 23-37.
[9] Palmer, Ildiko J. Sou. Afr. Chem. Inst. 1972, 25 (3), 190-97.
[10] И. Н 普拉克辛，取样与试金分析，冶金工业出版社，1959, 9.
[11] «岩石矿物分析» 编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1973, 637.
[12] Барышникова, И, Ф, Пробоотбирание и Анализ влагородных металлов М, Металлургия 1978.
[13] 黄子卿，化学通报，1978 (5), 52-58.
[14] Кузнецов, В. И., Доклады Ан СССР 1946, 52, 23.
[15] Кузнецов, В. И., Ж. А. Х. 1947, 2, 179.
[16] Macnulty, B. J., Anal. Chim. Acta 1955. 13. 154-58.
[17] Набиванец, Б. И., Ж. А. Х. 1973, 28 (10), 1901-03.
[18] Stanton, R. E., Analyst (London) 1964, 89 (1065), 767-70.
[19] 岩石矿物分析编写小组，岩石矿物分析，626-629 地质出版社，1974, 627.
[20] Kothny, E. L., Analyst (London) 1969, 94 (1116), 198-203.
[21] 冶金工业部有色生产技术司，稀有金属分析法，冶金出版社，1958.
[22] 胡之德等，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 269.
[23] 林辉概等，化学通报，1965, (4), 52-54.
[24] Lichtenstein, I. E.. Anal. Chem. 1975, 47 (3), 465-68.
[25] Sandell, E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals 3th. 502 1959.
[26] Marczenko, Z., Soectrophotometric Determination of Elements 282 1976.
[27] Beamish, F. E., Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals 317 1972.
[28] 福建地质局中心实验室，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 110.
[29] ПИЛИПенко, А. Т., Зав. Лаб. 1972, 38 (3), 257-60.
[30] 刘群珍等，分析化学，1979, 7 (1), 43-46.
[31] Пилипенко, А. Т., Ж. А. Х. 1979, 34 (6), 1088-94.
[32] Iwao, Tsukahara, Talanta 1977, 24 (10), 633-37.
[33] Christopher, A. J., Analyst (London) 1969, 94 (1118), 397-98.
[34] 同 [14].
[35] Tarbell, B. D., J. Amer. Chem. Soc. 1946, 68 (10), 2110.
[36] Радушев, А. В., Зав. Лаб, 1978, 44 (12), 1431-58.
[37] 同 [14].
[38] Бусев, А. И., Аналитическая химия золота изд. наука, 1973.
[39] Beamish, F. E., Analysis of Noble Metals. Overview and Selected Methods, 1979.
[40] Тараян, В. М., Арм. Хим. Ж. 1970, 23, 338.
[41] Задорожная, Е. М., Ж. А. Х. 1974, 29 (10), 2042-46.
[42] Ganchev, N. P., Mikrochim. Acta 1969, (6), 1257-61.
[43] Ganchev, N. P., Mikrochim. Acta 1971, (3), 476-78.

[44] Ganchev, N. P., Talanta 1972, 19 (6), 821–24.
[45] Rokuro, Kuroda, Mikrochim. Acta 1974, (4), 653–62.
[46] Демина, Л. А., Ж. А. Х. 1972, 27 3, 593–95.
[47] Скрипчук, В. Г., Зав. Лаб. 1976, 42., 781-83.
[48] Подоберезская, Н. К., В сб: Исследование и Разработка Фотометрических методов для Определения микроколичеств элементов в минеральном сырье, 110 1967.
[49] Маркова, Н. В., Методы химического анализа минерального сырья Вып. II 9 1968.
[50] Хоменко, Г. А., Анализ и Технология благородных металлов 62-66 1971.
[51] Fogg, A. G., Analyst (London) 1970, 95 (1137), 1012–17.
[52] Бусев, А. И., Ж. А. Х. 1970. 25 (10), 1880–83.
[53] Бусев, А. И., Зав. Лаб. 1973, 39 (3), 268–69.
[54] Горюнова, И. Ф., Анализ и технология благородных металлов 144–46 1971.
[55] Lucien, Ducret, Anal. Chim. Acta 1959, 21 (1), 74–79.
[56] Тараян, В. М., Зав. Лаб. 1968, 34 (11), 1281–84.
[57] Тараян, В. М., докл. АН. Арм. ССР 1968.46 (1), 15–17.
[58] Ilica, D. D., Chim. Anal (RSR) 1971, 1 (4), 218–23.
[59] Shahine, S. A., Indian, J. Chem. 1975, 13A (6), 626–28.
[60] Набиванец, Н. А., Ж. А., Х. 1972, 27 (11), 2140–45.
[61] Балакирева, Н. А., Ж. А. Х. 1975, 30 (4), 684–88.
[62] Ким Ик Сен Пунсон Квахак 1970, 8 (4), 27–33 РЖХим. 1971, 19г57, 1972, 9г66.
[63] Kim, D. S., Kingnig Kongop Youguso Pogo 1969, 19, 77–81 C. A. 1971, 74: 150767x.
[64] Kozeva, F., Chem. Anal. (warsaw) 1974, 19 (3), 577–83.
[65] Девятое всес совещание по химии анализу и технологии благородных металлов 250 1973.
[66] Подберезская, Н. К., Зав. Лаб. 1970, 36 (10), 1197–1197.
[67] Pompowski, T., Chem. Anal. (Warsaw) 1965, 10, 1211.
[68] Бочкарева, И. А., Ж. А. Х. 1975, 30 (5), 874–82.
[69] Прописцова, Р. Ф., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2097–2103.
[70] Прописцова, Р. Ф., Новые методы выделения и опредения благородных элементов 69–79 1975.
[71] Прописцова, Р. Ф., Ж. А. Х. 1971, 26 (12), 2424–33.
[72] Саввин, С. В., Ж. А. Х. 1972, 27 (8), 1554–60.
[73] Rahila, Borissova, Talanta 1975, 22 (10–11), 797–802.
[74] Patil, P. S., Mikrochim. Acta 1977, 11 (3-4), 331–37.
[75] Nagarkar, S. G., Anal. Chim. Acta 1974, 71 (2), 461–62.
[76] Rzeszutko, W., Z. Anal. Chem. 1977, 285 (2), 125–125.
[77] шкробот, Э. П., Зав. Лаб. 1971, 37 (11), 1296–98.
[78] Еременко, С. Н., Зав. Лаб. 1974, 40 (10), 1194–95.
[79] Subrahmanyan, B., Anal. Chim. Acta 1976, 82 (2), 435–37.
[80] Berger, A. S., Microchem. J. 1971, 16 (2), 286–90.
[81] Shome, S. C., J. Indian, Chem. Soc. 1974, 51 (1), 256–59.
[82] Cox, J. J., Anal. Chim. Acta 1973, 66 (1), 123–29.
[83] Borissova, R., Z. Anal. Chem. 1975, 274 (1), 31–31.
[84] Hiroshi, Onishi, Mikrochim. Acta 1959, (1), 9–17.
[85] Марченко, Э., Фотометрические методы определения элементов 364 1971.
[86] «岩石矿物分析»编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1974, 629.
[87] West, T. S., Talanta 1964, 11 (11), 1533-41.
[88] 华方侠，分析化学，1978, 6 (4), 322–322.
[89] 奥村·逸男等，分析化学（日），1969. 18 (5), 651–53.
[90] El-Ghamry, M. T., Anal. Chem. 1968, 40 (13), 1986–90.
[91] Banerjee, S. K., Chim. Anal. 1958, 40, 202.
[92] Rahila, Borissova, Talanta 1975, 22 (10–11), 791–96.
[93] Лисицына, Д. Н., Ж. А. Х. 1973, 28 (6), 1174–83.
[94] Пятницкий, И. В., Аналитическая химия серебра, 1975.
[95] Cheng, K. L., Mikrochim. Acta 1967, (5), 820–27.
[96] Castagna, M., Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1165.
[97] 木下·弥兵卫等，分析化学（日），1965, 14 (7). 610–14.
[98] Тапчова, В. Г., Ж. А. Х. 1966, 21 (10), 1179–82.

[99] Gagliardi, E., Mikrochim. Acta 1964, (6), 1175-80.
[100] Grote, M., Z. Anal. Chem. 1979, 295 (5), 366-70.
[101] Koh, Tomozo, Anal. Chim. Acta 1979, 109 (1), 107-13.
[102] Гурьева, Р. Ф., Ж. А. Х. 1978, 33 (4), 632-41.
[103] Бусев, А. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (6), 1138-43.
[104] Эшвар, М., Ж. А. Х. 1976, 31 (12), 2319-22.
[105] Rebertus, R. L., Anal. Chem. 1968, 40 (13), 2053-55.
[106] Лисицына, Д. Н., Ж. А. Х. 1970, 25 (12), 2310-13.
[107] Mulye, R. R., Anal. Chim. Acta 1975, 76 (1), 204-07.
[108] 奚干卿，分析化学，1974, 2 (6), 418-22.
[109] Dagnall, R. M., Anal. Chim. Acta 1962, 27 (1), 9-14.
[110] Jacobs, W. D., Anal. Chem. 1960, 32 (4), 512-13.
[111] Goeminne, A., Anal. Chim. Acta 1963, 28 (6), 512-18.
[112] Pyle, J. T., Talanta 1962, 9 (9), 761-67.
[113] Jacobs, W. D., Talanta 1962, 9 (3), 243-48.
[114] 同 [76].
[115] 束原·巖，分析化学（日），1979, 28 (4), 253-58.
[116] Cheng, K. L., Anal. Chem. 1955,27 (5), 782-85.
[117] Бусев, А. И., Ж. А. Х. 1964, 19 2, 232-38.
[118] 卜卫红等，分析化学，1978, 6 (2), 94-100.
[119] 陈明德等，分析化学，1979, 7 (4), 263-68.
[120] 卜卫红等，科学通报，1978, 23 (7), 415-19.
[121] Mahgoub, A. E., Analyst (London) 1978, 103 (1229), 879-83.
[122] Beaupre, P. W., Mikrochim. Acta 1978, (3-4), 327-32.
[123] Beaupre, P. W., Mikrochim. Acta 1979, 1 (3-4), 279-84.
[124] Sen, B., Anal. Chem. 1959, 31 (5), 881-84.
[125] Banks, C. V., Anal. Chim. Acta 1959, 21 (4), 308-11.
[126] Пшеницин, Н. К., Зав. Лаб. 1958, 24 (10), 1185-88.
[127] Dupuis, L. T., Mikrochim. Acta 1978, (1-2), 83-88.
[128] Menis, O., Anal. Chem. 1955, 27 (12), 1932-34.
[129] Yoe, J. H., Anal. Chem. 1954, 26 (8), 1335-39.
[130] 五十岚淑郎，分析化学（日），1978, 27 (1), 66-68.
[131] 田中　共生，分析化学（日），1978, 27 (3), 148-52.
[132] Сычкова, В. А., Методы Хим. Анализа Горн. Пород. и минералов, 10-15, 1973.
[133] Bocanegra, Sierra, L., Anal. Chim. Acta 1972, 59 (2), 231-59.
[134] Rao, A. L. J., Indian, J. Chem. 1978, 16A (5), 463-64.
[135] Matnur, S. P., Chem. Anal. (Warsaw) 1977, 22 (4), 819-20.
[136] 小友　久，分析化学（日），1977, 26 (7), 455-60.
[137] Rizvi. G. H., Indian, J. Chem. 1978, 10 (8), 873-74.
[138] Радушев, А. В., Ж. А. Х. 1973, 28 (12), 2360-66.
[139] Halder, P. K., J. Indian, Chem. Soc. 1978. 55 (8), 784-86.
[140] Косолапова, С. Н., Узб. Хим. Ж. 1972, (3), 19-21.
[141] Shozo, Shibata, Anal. Chim. Acta 1973, 64 (2), 305-09.
[142] 王修林，理化检验，化学分册，1978, (6), 787-89.
[143] Singh, I., J. Indian, Chem. Soc 1977, 54 (8), 787-89.
[144] Балюта, И. Г., Ж. А. Х. 1977, 32 (12), 2398-2402.
[145] 佐竹正忠，分析化学（日），1978, 27 (8), 486-90.
[146] Stupavsky, S., Mikrochim. Acta 1972, (1), 122-25.
[147] Toei, Kyoji, Anal. Chim. Acta 1978, 10 (1), 169-75.
[148] 桐栄　恭二　等，分析化学（日），1978, 27 (10), 668-71.
[149] Corigliano, F., Analyst (London) 1977, 102 (1210), 25-28.
[150] Gracia-Vargas, M., Microchem. J. 1978, 23 (3), 366-73.
[151] 森　逸男，分析化学（日），1979, 28 (11), 685-90.
[152] Uesugi, K., Anal. Chim. Acta 1976, 84 (2), 377-82.
[153] Kuroda, R., Anal. Chim. Acta 1972, 60 (1), 71-77.
[154] Щербов, Д. И., Ж. А. Х. 1977, 32 (10), 1932-35.
[155] Gowda, H. Sanke, J. Indian, Chem. Soc. 1976, 53 (7), 688-90.
[156] Puzandwska-Tarasiewicz, H., Microchem. J. 1974, 19 (4), 353-61.

http://bbs.3s001.com/

[157] Gowda, H. Sanke, Mikrochim. Acta 1975, 1 (4), 437 41.
[158] Gowda, H. Sanke, Z. Anal. Chem. 1975, 273 (1), 31-31.
[159] Ayres, G. H., Anal. Chem. 1951, 23 (2), 299-304.
[160] Berman, S., Can. J. Chem. 1959, 37, 370.
[161] Pantani, F., Anal. Chim. Acta 1960, 22, 231.
[162] Uttarwar, R. M., Microchem. J. 1978, 23 (2), 151-59.
[163] Басаргин, Н. Н., Зав. Лаб. 1972, 38 (3), 260-63.
[164] Johnson, L. D., Anal. Chem. 1966, 38 (9), 1218-21.
[165] Keil, R., Z. Anal. Chem. 1971, 254 (3), 191-92.
[166] Пилипенко, А. Т., Ж. Укр. Хим. 1971,37, 1146-54.
[167] Marczenko, M., Chem. Anal. (Warsaw) 1979, 24 (2), 341-46; C. A. 91: 116695p.
[168] Kirkland, J. J., Anal. Chem. 1954, 26 (8), 1335-44.
[169] Gangopadhyay, P, K., Anal. chim. Acta 1973, 66(3), 460-63.
[170] Bag, S. P., Talanta 1977, 24 (2). 128-29.
[171] Uttarwar, R. M., Z. Anal. Chim. 1977, 287 (4-5), 317-317.
[172] Bag, S. P., Indian, J. Chem. 1977, 15A (6), 545-46.
[173] Акимов, В. К., Ж. А. Х. 1978, 33 (12), 2407-10.
[174] Gangopahyay. P. S., Z. Anal. Chem. 1976, 281 (2), 143-143.
[175] Gowda, H. Sanke, Talanta 1978, 25 (7), 416-17.
[176] Gowda, H. Sanke, Mikrochim. Acta 1979, I (3-4), 183-90.
[177] Gowda, H. Sanke, Indian, J. Chem. 1979, 17A (2), 208-10.
[178] Gowda, H. Sanke. Analyst (London) 1979, 104 (1238), 400-06.
[179] Gowda, H. Sanke, Z. Anal. Chem. 1979, 295 (5), 413-413.
[180] Gowda, H. Sanke, J. Indian, Chem. Soc. 1979, 56 (6), 568-71.
[181] Ayres, G. H., Anal. Chem. 1955, 27 (11), 1742-44.
[182] Maynes, A. D., Analyst (London) 1954, 79 (937), 230-38.
[183] Kolthoff, I. M., «Treatise on analytical chemistry» Part II Vol. 8 p468 (1963).
[184] Krystna, Brajter, Talanta 1979, 26 (5), 417-19.
[185] Koch, O. G., «Handbuch Der Spurenanalyse» s 789 1974.
[186] Berman, S. S., Can. J. Chem. 1958, 36 (8), 1151-55.
[187] Jacobs, W. D., Anal. Chem. 1960, 32 (4), 514-16.
[188] Усатенко, Ю. И., Ж. А. Х. 1979, 34 (6), 1211-13.
[189] Прописсова, Р. Ф., Ж. А. Х. 1973, 28 (9), 1768-71.
[190] ayres, G. H., Anal. Chim. Acta 1960, 23, 448.
[191] Радушев, А. В., Ж. А. Х. 1972, 27 (11), 2209-13.
[192] Das, D. K., J. Indian, Chem. Soc. 1977, 54 (8), 779-82.
[193] Wilson, R. W., Anal. Chem. 1961, 33 (12), 1652-54.
[194] Горшко, Г.Г., Ж. А. Х. 1978, 33 (6), 1114-19.
[195] Paria, P. K., J. Indian, Chem. Soc. 1976, 53 (8), 846-47.
[196] Puri, B. K., Talanta 1978, 25 (8), 484-85.
[197] Vorlicek, J., Z. Anal. Chim. 1972, 260 (5), 369 70.
[198] Ayres, G.H., Anal. Chem. 1950, 22, 1403.
[199] Berman, S.S., Analyst (London) 1956, 81 967, 566-70.
[200] Westland, A. D., Anal. Chem. 1955, 27 (11), 1776-78.
[201] Roebisch, Gerhard Z. Chem. 1977, 17 (10), 421-22.
[202] Ayres, G.H., Anal. Chem. 1957, 29 (1), 72-75.
[203] Berman, S.S., Anal. Chim. Acta 1956, 15 (4), 363-66.
[204] Marks, A. G., Anal. Chem. 1958, 30 (9), 1464-66.
[205] Faye, G.H., Anal. Chem. 1963, 35 (8), 985 87.
[206] Ginzburg, S. I., Analytical Chemistry of Platinum Metals, p. 299 1975.
[207] Rangnekar, A. V., Chemist-Analyst 1967, 56 (4), 84-84.
[208] Nasouri, F.G., Anal. Chim. Acta 1970, 50 (1), 163-64.
[209] Booth, M. D., Anal. Chim. Acta 1972, 59 (2), 304-05.
[210] Berg, E. W., Anal. Chim. Acta 1961, 25 (5), 470 75.
[211] Wallace, A. Embry, Anal. Chem. 1968, 40 (10), 1499-502.
[212] Sasaki, Yoshimi, Anal. Chim. Acta 1978, 98 (2), 335-42.
[213] Reeves, Roy, R., Mikrochim. Acta 1977, 1 (5-6), 489-93.
[214] Никольский, А. Б., Ж. А. Х. 1977, 32 (5), 999-1003.

[215] Marczenko, Z., Anal. Chim. Acta 1979, 109 (1), 123-27.
[216] Ayres, G.H., Anal. Chem. 1950, 22, 1277.
[217] Пилипенко, А.Т., Укр. Хим. 1974, 40 (10), 1179-81.
[218] Gregorowicz, Z., Microchem. J. 1978, 23 (4), 521-24.
[219] Sindhwani, S.K., Anal. Chim. Acta 1971, 55 (2), 409-14.
[220] Савстина, В.М., Ж.А.Х. 1977, 32 (8), 1574-77.
[221] Савстина, В.М., Ж.А.Х. 1979, 34 (3), 607-607.
[222] Rizvi, G.H., Anal. Chim. Acta 1971, 54 (2), 295-302.
[223] Nitin, Kohli, Talanta 1974, 21 (6), 638-41.
[224] Yeole, V.V., Z. Anal. Chem. 1977, 286 (3-4), 251-52.
[225] Desai, B.J., Z. Anal. Chem. 1979, 295 (5), 412-13.
[226] Desai, B.J., Z. Anal. Chem. 1979, 298 (2-3), 158-158.
[227] Patil, M.R., Talanta 1976, 23 (7), 550-51.
[228] Gowda, H. Sanke, J. Indian, Chem. Soc. 1977, 54 (6), 603-06.
[229] Gowda, H. Sanke, Indian, J. Chem. 1977, 15A (5), 477-78.
[230] Gowda, H. Sanke, Talanta 1976, 23 (7), 552-552.
[231] Kashavan, B., Indian, J. Chem. 1979, 17A (3), 315-17.
[232] Данилова, В.Н., Укр. Хим. Ж. 1978, 44 (4), 421-23.
[233] Shome, S.C., Anal. Chim. Acta 1973, 65 (1), 216-19.
[234] 田中共生，分析化学（日），1977, 26 (9), 597-600.
[235] Sauerbrunn, R., J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75 (14), 3554-56.
[236] Sauerbrunn, R., Anal. Chim. Acta 1953, 9, 86-90.
[237] Ayres, G.H., Anal. Chem. 1950, 22, 317.
[238] Yoe, J.H., Anal. Chim. Acta 1956, 14, 446-51.
[239] Steele, E.L., Anal. Chem. 1957, 29 (11), 1622-24.
[240] Agarwala, B.V., Talanta 1973, 20 (1), 129-30.
[241] Shome, S.C., J. Indian, Chem. Soc. 1977, 54 (6), 599-60.
[242] Das, D.K., Z. Anal. Chem. 1977, 286 (3-4), 249-50.
[243] Mehta, Y.L., J. Indian, Chem. Soc. 1977, 54 (4), 423-25.
[244] Singh, Ajai, K., J. Indian, Chem. Soc. 1979, 56 (4), 423-24.
[245] Bag, S.P., J. Indian, Chem. Soc. 1978, 55 (6), 615-17.
[246] Uttarwar, R.M., Mikrochim. Acta 1977, 1 (5-6), 421-28.
[247] Tanaka, Tomoo, Chem. Pharm. Bull. 1978, 26 (10), 3135-38.
[248] Sur, K., Anal. Chim. Acta 1972, 59 (2), 306-10.
[249] Shome, S.C., Talanta 1976, 23 (8), 603-05.
[250] Gangopadhyay, P.K., Mikrochim. Acta 1977, 1(1-2), 173-79.
[251] Mehta, Y.L., Talanta 1976, 23 (1), 53-55.
[252] Yeole, V.V., Z. Anal. Chem., 1979, 294 (1), 46-46.
[253] Gangopahyay, S., Z. Anal. Chem. 1977, 286 (3-4), 251-251.
[254] Алексеева, И.И., Ж.А.Х. 1979, 34 (4), 748-54.
[255] Gowda, H. Sanke, J. Indian, Chem. Soc. 1977, 54 (7), 688-90.
[256] Yatsimirskii, K.B., «Analytical Chemistry: Essays in Memory of Anders Ringbom» 534 1977.
[257] 陈四箴，分析化学，1978, 6(1), 42-65.
[258] 《岩石矿物分析》编写小组，岩石矿物分析，地质出版社，1974, 648.
[259] Bognar, J., Mikrochim. Acta 1963, (5-6), 1072-77.
[260] Федорова, Т.И., Ж.А.Х. 1975, 30 (1), 59-62.
[261] Алексеева, И.И., Ж.А.Х. 1980, 35 (3), 505-10.
[262] Underwood, A.L., Anal. Chem. 1952, 24 (10), 1597-1601.
[263] Jeliazkowa, B.G., Mikrochim. Acta 1972, (6), 896-901.
[264] Пилипенко, А.Т., Ж.А.Х. 1979, 34 (3), 523-28.
[265] Jankiewicz, B., Chem. Anal. (Warsaw) 1972, 17 (2), 307-10.
[266] Jankiewicz, B., Chem. Anal. (Warsaw) 1972, 17 (5-6), 1341-47.
[267] Пилипенко, А.Т., Ж.А.Х. 1972, 27 (7), 1253-57.
[268] Datta, Krishna, J. Indian, Chem. Soc. 1974, 51 (5), 553-55.
[269] Kurzawa, Z., Chem. Anal. (Warsaw) 1976, 21 (4), 797-803.
[270] Gadia, M.K., Microchem. J. 1978, 23 (3), 278-84.
[271] Worthington, J.B., Anal. Chem. 1970, 42 (11), 1157-64.
[272] Mueller, H., Z. Chemie, Lpz. 1974, 14 (4), 159-60.

[273] Ludwig, H., Anal. Chim. Acta 1974, 70 (2), 359 64.
[274] Mueller, H., Chem. Anal. (Warsaw) 1975, 20 (1), 43–52.
[275] L. Hainberger, S. J., Mikrochim. Acta 1977, 19 (1–2), 23–27.
[276] Mueller, H., Talanta 1974, 21 (6), 581–89.
[277] Milson, R. L., Anal. Chem. 1977, 49 (7), 1066–70.
[278] Гроссе, Ю. И., Зав. Лаб. 1974, 40 (3), 262-68.
[279] 仰蜀熏等，化学学报，1978, 36 (4), 269–74.
[280] Пилипенко, А. Т., Ж. А. Х. 1972, 27 (10), 2009–13.
[281] Mehga, M. C., J. Less-common Met. 1979, 68 (1), p 17–p19.
[282] Bontchev, P. R., Talanta 1969, 16 (5), 597–602.
[283] Bontchev, P. R., Mikrochim. Acta 1970, (6), 1104 08.
[284] Alexiev, A., Mikrochim. Acta 1970, (1), 13–16.
[285] Ясинскене, Э. И., Ж. А. Х. 1970, 25 (3), 458-60.
[286] Янкаускене, Э. К., Ж. А. Х. 1969, 24 (4), 527-30.
[287] Ясинскене, Э. И., Научные Труды Вузов Лит. ССР Химия и Хим. Технология 1968, 9, 41.
[288] Kraljic, J., Mikrochim. Acta 1960, (4), 586 91.
[289] Janos, Bognar, Mikrochim. Acta 1966, (3), 534 38.
[290] Braun, T. E., Mikrochim. Acta 1957, (1), 128–30.
[291] Guilbault, G. G., Anal. Chim. Acta 1968, 40 (2), 251 57.
[292] Морозова, Р. П., Ж. А. Х. 1970, 25 (10), 1954–57.
[293] Яцимирский, К. Б., Ж. А. Х. 1976, 31 (2), 339–42.
[294] Никольская, Н. Н., Ж. А. Х. 1979, 34 (1), 171–73.
[295] Sanchez-Pedreno, C., An. Quim. 1979, 75 (6), 536-39 C. A. 92: 14769u.
[296] Рысев, А. П., Ж. А. Х. 1979, 34 (6), 1132–35.
[297] 戴逢福，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 264.
[298] Esmara, Dutt, Anal. Chem. 1976, 48 (1), 80–84.
[299] Stanton, R. E., Lab. Pract. 1975, 24 (8), 525, 527.
[300] Kurzawa, Z., Chem. Anal. (Warsaw) 1975, 20 (3), 456 72.
[301] Matusiewicz, H., Chem. Anal. (Warsaw) 1976, 21 (5), 1035 38.
[302] Gillet, Jun, A. C., Mikrochim. Acta 1977, (5–6), 467 77.
[303] Matusiewicz, H., Chem. Anal. (Warsaw) 1978, 23 (1), 63–70.
[304] Калинина, В. Е., Ж. А. Х. 1971, 26 (10), 1973–78.
[305] Ригин, В. И., Ж. А. Х. 1975, 30 (12), 2413–17.
[306] Тихонова, Л. П., Укр. Хим. Ж. 1976, 42 (8), 869–72.
[307] Калинина, В. Е., Ж. А. Х. 1978. 33 (1), 125-29.
[308] Пуковская, Н. М., Ж. А. Х. 1974, 29 (4), 767–72.
[309] 林玉南等，分析化学，1978, 6 (6), 436–38.
[310] Тихонова, Л. П., Ж. А. Х. 1978, 33 (9), 1413–15.
[311] 桂林冶金地质研究所，分析化学，1973, 1 (1), 11–15.
[312] Тихонова, Л. П., Ж. А. Х. 1972, 27 7, 1331–34.
[313] 刘万一，分析化学，1978, 6 (1), 12–15.
[314] Калинина, В. Е., Ж. А. Х. 1978, 33 (5), 959–63.
[315] Nikolelis, D. P., Mikrochim. Acta 1978, 1 (3–4), 383–90.
[316] Гусакова, Н. Н., Ж. А. Х. 1979, 34 (11), 2213–16.
[317] Surasiti, C., Anal. Chim. Acta 1960, 22, 261.
[318] Habig, R. L., Anal. Chem. 1967, 39 (6), 600–05.
[319] Ottaway, J. M., Analyst (London) 1969, 94 (1120), 522-28.
[320] Алексеева, И. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (9), 1859-62.
[321] Калинина, В. Е., Ж. А. Х. 1969, 24 (8), 1178–82.
[322] Калинина, В. Е., Ж. А. Х. 1973, 28 (4), 720-23.
[323] Гончарик, В. П., Ж. А. Х. 1972, 27 (7), 1348-51.
[324] Мюллер, Х., Ж. А. Х. 1973, 28 (10), 2012–16.
[325] Морозова, Р. П., Ж. А. Х. 1969, 24 (8), 1183-87.
[326] Пичугина, Г. В., Изв. Акад. Наук СССР 1977, (10), 2190 93.
[327] Кадырова, Г. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (7), 1389-92.
[328] Mueller, H., Mikrochim. Acta 1975, I (5-6), 519-32.
[329] Pardue, H. L., Anal. Chim. Acta 1966, 35 (3), 383–90.
[330] Sauerbrunn, R. D., Mikrochim. Acta 1953, 22-23.

测试仪器论坛：http://bbs.3s001.com/

[331] Burgess, A. E., Talanta 1975, 22 (4-5), 401 09.
[332] Алексеева, И. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (5), 1017–19.
[333] Алексеева, И. И., Ж. А. Х. 1978, 33 (11), 2174-80.
[334] Хвостов, В. П., Ж. А. Х. 1973, 28 (2), 328–32.
[335] Розовский, Г. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (3), 512–17.
[336] Алексеева, И. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (2), 335–39.
[337] Яцимирский, К. Б., Ж. А. Х. 1963, 18 (2), 229-36.
[338] Конишевская, Г. А., Ж. А. Х. 1973, 28 (6), 1154–58.
[339] Филиппов, А. П., Ж. А. Х. 1970, 25 (9), 1769-76.
[340] Guzman, M., Anal. Chim. Acta 1976, 83, 259–66.
[341] L. M. 柯尔蜀夫等著，容量分析，科学出版社，1964, 610.
[342] Гавва, Н. Ф., Ж. А. Х. 1976, 42 (7), 1334–37.
[343] 山东招远金矿，分析化学，1976, 4 (6), 445–46.
[344] Pollard, W. B., Analyst (London) 1937, 62, 597-603.
[345] Rao, B. V., Chim. Anal. 1971, 53 (5), 323–26.
[346] Rajan, S. C. S., Z. Anal. Chem. 1974, 268 (3), 208.
[347] Ripan, R., Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem. 1971, 16 (1), 17 C. A. 1972, 76: 67750g.
[348] Rao, B. V., Mikrochim. Acta 1977, 11 (3-4), 201-05.
[349] Федорва, Т. И., Ж. А. Х. 1975, 30 (1), 59-62.
[350] Hadjiioannou, T. P., Mikrochim. Acta 1977, I (1–2), 61-68.
[351] Weisz, H., Z. Anal. Chem. 1972, 262, 269.
[352] Weisz, H., Anal. Chim. Acta 1972. 60 (2), 385–95.
[353] Hadjiioannou, T. P., Anal. Chim, Acta 1974, 68, 447–454.
[354] Beamish, F. E., Analytical Chemistry of Noble Metals 324–362 1966.
[355] Ginzburg, S. I., Analytical Chemistry of Platinum Metals 216-51 1975.
[356] Rzesutko, Wfodzimierz, Chem. Anal. (Warsaw) 1972, 17 (5-6), 1241-46.
[357] Lal, Sudarshan, Z. Anal. Chem. 1971, 255 (3), 209–10.
[358] Батяев, И. М., Ж. Прикл. Химии 1973, 46 (8), 1652–56.
[359] Rao, A. L. J., Indian, J. Chem. 1976, 14A (8), 636–37.
[360] Diamandis, E. P., Mikrochim. Acta 1977, II (3–4), 255-60.
[361] Супрунович, В. И., Зав. Лаб. 1978, 44 (5), 525–28.
[362] Дворяк, Н. В., Ж. А. Х. 1973, 28 (8), 1613–15.
[363] Ригин В. И., Зав. Лаб. 1974, 40 (10), 1194-95.
[364] Chughtai, Nazir, Microchem. J. 1975, 20 (3), 363–66.
[365] Захоров, В. А., Ж. А. Х. 1977, 32 (9), 1786–89.
[366] Величко, В. В., Зав. Лаб. 1978, 44 (2), 148–49.
[367] Bartels, U., Anal. Chim. Acta 1978, 97 (2), 269–74.
[368] Ayres, G. H., Anal. Chim. Acta 1972, 60 (2), 357–65.
[369] Adam, Haulanicki, Analyst (London) 1972, 97 (1154), 340 45.
[370] Норкус, П. К., Ж. А. Х. 1972, 27 (12), 2424–26.
[371] Shome, S. C., J. Indian, Chem. Soc. 1974, 51 (1), 256–59.
[372] 张古英 甘启文，分析化学，1973, 1 (1) 1–5.
[373] Walsh, A., Spectrochim. Acta 1955, 7, 108.
[374] Львов, Б. В., Атомно-Абсорбционный спектральный анализ 1966.
[375] 武内次夫等，原子吸收分光光度分析，科学出版社，1975.
[376] Slavin, W., Atomic Absorption Spectroscopy, 1968.
[377] Angino, F. E., Atomic Absorption Spectrometry in Geology, 1967.
[378] Price, W. J., Atomic Absorption Spectrometry, 1972.
[379] 《原子吸收光谱分析》编写组，原子吸收光谱分析，地质出版社，1979.
[380] Bernhard, Welz, Atom Absorption Spektroskopie, 1972.
[381] Lockyer, R., Analyst (London) 1959, 84 (999), 385–87.
[382] Aggett, J., Anal. Chim. Acta 1971, 55 (2), 349–57.
[383] Alder, J. F., Anal. Chem. Acta 1972, 58 (2), 331–37.
[384] Прудников, Е. Д., Ж. А. Х. 1979, 34 (9), 1725 32.
[385] Меньшиков, В. И., Ж. А. Х. 1977, 32 (5), 954–59.
[386] Aspila, K. I., Anal. Chem. 1972, 44 (9), 1718–20.
[387] Андаров, Т. К., Ж. А. Х. 1973. 28 (5), 998-1001.
[388] L'vov, B. V., Talanta 1976, 23 (2), 109–18.

[389] Верхотуров, Г. Н., Ж. А. Х. 1974, 29 (2), 310-13.
[390] Moloughney, P. E., Talanta 1971, 8 (5), 475-79.
[391] 吕尚景等译，原子荧光光谱学，冶金出版社，1979.
[392] Strong, B., Talanta 1974, 21 (12), 1253 58.
[393] Юделевич, И. Г., Ж. А. Х. 1973, 28 (6), 1076-79.
[394] Галанова, А. П., Зав. Лаб. 1972, 38 (6), 646-48.
[395] Hildon, M. A., Anal. Chem. Acta 1971, 54 (2), 245 51.
[396] 罗德燊等，分析化学，1980, 8 (1), 77-79.
[397] Sukiman, S., Anal. Chim. Acta 1976, 84 (2), 419-22.
[398] Zacha, Kanen, Anal. Chem. 1966, 38 (11), 1537-39.
[399] Veillon, C., Anal. Chim. Acta 1972, 60 (2), 293-301.
[400] Макаров, Д. Ф., Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов 12 1967.
[401] Фишкова, Н. Л., Ж. А. Х. 1975, 30 (4), 806-08.
[402] Van Loon, T. C., Z. Anal. Chem. 1969, 246 (2), 122 24.
[403] Kallmann, S., Talanta 1970, 17 (7), 845-50.
[404] Богоеловская, М. Н., Зав. Лаб. 1975, 41 (6), 683-86.
[405] Фишкова, Н. Л., Опыт работы пробирно-аналитических лабораторий 94, 1969.
[406] Moloughney, P. E., Talanta 1977, 24 (2), 135-37.
[407] Торгов, В. Г., Ж. А. Х. 1977, 32 (5), 960-64.
[408] Sighinolfi, G. P., Mikrochim. Acta 1976, II (1-2), 33-40.
[409] Bratzel, Jr. M. P., Anal. Chem. 1972, 44 (2), 372-74.
[410] Bea Barredo, F., Anal. Chim. Acta 1977, 94 (2), 283-87.
[411] Jackwerth, E., Talanta 1976, 23 (3), 197-203.
[412] 武者　宗一郎等，分析化学（日），1975, 24 (7), 395-99.
[413] 高久　通夫等，分析化学（日），1971, 20 (2), 188-93.
[414] Greaves, M. G., Nature 1963, 199, 552.
[415] Ghowdhury, A. N., Z. Anal. Chem. 1974, 269 (4), 284-87.
[416] Фишкова, Н. Л., Зав. Лаб. 1971, 37 (12), 1447-49.
[417] Фишкова, Н. Л., Ж. А. Х. 1973, 28 (4), 645-48.
[418] Валл, Г. А., Ж. А. Х. 1976, 31 (I), 27-31.
[419] Viets, J. G., Anal. Chem. 1978, 50 (8), 1097-1101.
[420] Elson, C. M., Geostandards Newsletter 1978, 2 (2), 121 23.
[421] Woodriff, Ray, Appl. Optics 1968, 7, 1337.
[422] Boudin, G., Spectrochim. Acta 1971, 26B (7), 425-36.
[423] Reeves, R. D., Anal. Chem. 1972, 44 (11), 1913-15.
[424] Aggett, J., Anal. Chim. Acta 1974, 72 (1), 49-56.
[425] Medina, R. L., Z. Anal. Chem. 1974, 271 (5), 346-49.
[426] Фишкова, Н. Л., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2121-27.
[427] Богданова, В. И., Ж. А. Х. 1977, 32 (9), 1717-21.
[428] Самчук, А. И., Ж. А. Х. 1978, 33 (10), 1924-27.
[429] Langmyhr, F. J., Anal. Chim. Acta 1974, 71 (1), 35-42.
[430] Langmyhr, F. J., Anal. Chim. Acta 1974, 69 (2), 267-73.
[431] Пчелинцева, Н. Ф., Зав. Лаб. 1977, 43 (6), 692-93.
[432] Govindaraju, K., Geostandards Newsletter 1977, I (2), 137 142.
[433] Беляев, Ю. И., Ж. А. Х. 1971, 26 (7), 1295-1300.
[434] 黒羽　敏明等，分析化学（日），1973, 22 (1), 116-19.
[435] Mulford, C. E., At. Absdrpt. Newsl. 1966, 5 (4), 88.
[436] Sychra, V., Anal. Chim. Acta 1970, 52 (2), 259-73.
[437] 武内　次夫，分析化学（日），1966, 15 (10), 1059-63.
[438] Фишкова, Н. Л., Анал. и Тех. Благородных металлов, 248, 1971
[439] Фишкова, Н. Л., Зав. Лаб. 1970, 36 (12), 1461 62.
[440] Simonsen, A., anal. Chim. Acta 1970, 49 (2), 368 70.
[441] Stauton, R. E., J. Geochem. Explor. 1977, 7 (1), 73-76.
[442] Janouskova, J., At. Absorpt. Newsl. 1973, 12 (6), 161-62.
[443] Tello, A., At. Absorpt. Newsl. 1977, 16 (3), 67-69
[444] Schnepfe, M. M., Talanta 1969, 16 (11), 1461-65.
[445] Grimaldi, F. S., Talanta 1970, 17 (7), 617-21.

[446] Janssen, A., Z. Anal. Chem. 1970, 251 (2), 101-07.
[447] Николаев, Г. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (I), 155-56.
[448] Николаев, Г. И., Ж. А. Х. 1964, 19 (I), 63 68.
[449] Mohamed, M. M., Anal. Chim. Acta 1978, 102, 185-88.
[450] Mallett, R. C., Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep. No 1865 1977.
[451] Rubeska, I., At. Absorpt. Newsl. 1977, 16 (1), 1-3.
[452] Parks, A., At. Absorpt. Newsl. 1979; 18 (2), 57-59.
[453] Fryer, B. J., At. Absorpt. Newsl. 1978, 17 (1), 4-6.
[454] Фишкова, Н. Л., Ж. А. Х. 1977, 32 (9), 1776-80.
[455] Moloughney, R. E., Talanta 1976, 23 (5), 377-81.
[456] Фишкова, Н. Л., Ж. А. Х. 1978, 33 (5), 897-901.
[457] Калинин, С. К., Ж. А. Х. 1978, 33 (10), 1995-99.
[458] Макаров Д. Ф., Ж. Прикл. Хим. 1974, 47 (6), 1215-18.
[459] Бельский, Н. К., Ж. А. Х. 1978, 33 (2), 336-38.
[460] Савельева, А. Н., Ж. А. Х., 1978, 33 (7), 1380-85.
[461] Adriaenssens, E., Anal, Chim. Acta 1974, 68 (1), 37-48.
[462] Зеленцова, Л. В., Изв. Сиб. Отд. АНСССР Сер. Хим. Наук 1978, (2), 27-30.
[463] Sen Gupta, J. G., Anal. Chim. Acta 1974, 69 (2), 461-64.
[464] Guerin, B. D., J. S. Afr. Chem. Inst. 1972, 25 (3), 230-43.
[465] Everett, G. L., Analyst (London) 1976, 101 (1202), 348-55.
[466] George, Walton, Analyst (London) 1973, 98, 1166, 335-42.
[467] Purushottam, A., talanta 1972, 19 (2), 208 09.
[468] Старцева, Е. А., Изд. Сиб. Отд. АНСССР Сер. Хим. Наук 1978, (2), 31-38.
[469] Mallett, R. G., Nalt. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep. No 970, 1970.
[470] Vasilyeva, A. A., Talanta 1975, 22 (9), 745 49.
[471] Макаров, Е. Д., Ж. А. Х. 1974, 29(9), 2128-31,
[472] Прудников, Е. Д., Ж. А. Х. 1978, 33 (3), 468-77.
[473] Langmyhr, F. J., Talanta 1977, 24 (5), 277-82.
[474] Erinc, G., Anal. Chim. Acta 1964, 31 (3), 197-205.
[475] Юделевич, И. Г., Ж. А. Х. 1971, 26 (8), 1550-52.
[476] Pitte, A. E., Anal. Chim. Acta 1970, 52 (3), 405-15.
[477] Swider, R. T., At. Absorpt. Newsl. 1968, 7, 111.
[478] Гильверг, Э. Н., Орг. Реагенты в анал. Хим. 219, 1971,
[479] Зоров, Н. Б., Ж. А. Х. 1978, 32 (5), 955-58.
[480] Bound, E. A., Anal. Chim. Acta 1979, 104 (1), 385-87.
[481] Coomes, R. J., Talanta 1977, 24 (7), 421-24.
[482] Absorp. Flame Emission Spectros. Abstracts, 1968, 43 (2), 173.
[483] Adriaenssens, E., At. Absorpt. Newsl. 1974, 13 (2), 41-44.
[484] Агапова, Т. Е., Ж. А. Х. 1978, 33 (7), 1285-89.
[485] Креймер, С. Е., Зав. Лаб. 1973, 39 (8), 947-947.
[486] Van Rensburg, H. C., Anal. Chim. Acta 1968, 43 (2), 173-82.
[487] Hofer, A., Z. Anal. Chem. 1972, 258 (4), 285-86.
[488] Jr. Huffman, C., U. S. Geol. Surv. Circular. 1967, 544.
[489] Thomson, C. E., U. S. Geol. Surv. Res. Bull. 1968, 130.
[490] Butler, L. R., Colloq. Spectrosc. Inten. Exeter. P. 93 1965.
[491] Strelow, F. W. E., Anal. Chem. 1966, 38 (1), 115-17.
[492] Butler, L. R., Inst. Mining and Metallurgy Trans. 1967, 76, 188.
[493] Ticlall, F. M., At. Absorpt. Newsl. 1965, 4, 339.
[494] 一瀬 典夫, 分析化学 (日), 1971, 20 (6), 660-65.
[495] Law, S. L., Anal. Chem. 1969, 41 (8), 1008-1011.
[496] Van Sikle, G. H., U. S. Geol. Surv. Circular 1963, 561.
[497] Селебряный, Б. Л., Ж. А. Х. 1973, 28 (12), 2333-36.
[498] Юделевич, И. Г., Ж. А. Х., 1970, 25 (5), 870-73.
[499] Groenewald, T., Anal. Chem. 1971, 43 (12), 1689-91.
[500] Groenewald, T., Anal. Chem. 1969, 41 (8), 1012-15.
[501] Сатарина, Г. И., Прогрессивный методы экспресс-анализа в цветной металлургии, 55, 1973
[502] Pollock, E. N., Anal. Chim. Acta 1968, 41 (3), 441-46.
[503] Меньшиков, В. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2132-36.

http://bbs.3s001.com/

[504] Belcher, R., Talanta 1964, 11 (8), 1257-63.
[505] Chao, T. T., Anal. Chim. Acta 1969, 47 (2), 189-95.
[506] Chao, T. T., Anal. Chim. Acta 1971, 54 (1), 77-81.
[507] 冶金部有色金属研究院广东分院，冶金系统原子吸收光谱分析经验交流会资料汇编，冶金工业出版社，1977, 28.
[508] Гинзбург, С. И., Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота 1965.
[509] Гинзбург, С. И., Аналитическая химия платиновых металлов, 1972.
[510] 冶金部北京地质研究所编，矿石极谱分析法，冶金工业出版社，1961, 253.
[511] 汪尔康，科学通报，1978, 23 (2), 97-102.
[512] Grundler, P., J. Electroanal. Chem. 1974, 52 (2), 269-75.
[513] Васильева, Л. Н., Зав. Лаб. 1975, 41 (10), 1199-1200.
[514] El. Guebely, M., Anal. Chim. Acta 1956, 15 (6), 580-84.
[515] 文昌河等，分析化学，1976, 4 (5), 348-52.
[516] Atsushi, Mizuike., Mikrochim. Acta 1974, (4), 595-601.
[517] Nghi, T. V. Colln. Czech. Chem. Commun. 1975, 40 (5), 1485-89.
[518] Романенко, Л. В., Ж. А. Х. 1976, 31 (6), 1094-97.
[519] 徐建国等，分析化学，1978, 6 (5), 374-78.
[520] Vicek, A. A., Chem. Listy. 1956, 50, 400.
[521] Майроновский, С. Г., Каталитические и кинетические волны в полярографий, 1966.
[522] 高小霞等，铂族元素的极谱催化波，科学出版社，1977.
[523] Езерская, Н. А., Ж. А. Х. 1969, 24 (11), 1684-89.
[524] Alexander, P. W., Talanta 1977, 24 (9), 543-48.
[525] 郑日云等，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 354.
[526] 鲍其儿等，分析化学，1974, 2 (4), 255-60.
[527] 舒柏崇，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 347.
[528] Alexander. P. W., J. Electroanal. Chem. 1971, 31 (1), App3-App6.
[529] Езерская, Н. А., Ж. А. Х. 1973, 28 (2), 316-22.
[530] Love, G., Anal. Chem. 1960, 32 (7), 780-86.
[531] Magee, R. L., Microchem. Symp. Ser. 1962, 2, 853-63.
[532] 鲍其儿等，分析化学，1974, 2 (2), 10-13.
[533] 郑日云等，分析化学，1977, 5 (3), 195-200.
[534] Прокофьева, И. В., Ж. А. Х. 1971, 26 (2), 348-53.
[535] Wagnerova, D. M., Colln. Czech. Chem. Commun. 1961, 26 (8), 2076-78.
[536] Meites, L., J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79 (17), 4631-37.
[537] 汪尔康等，化学学报，1965, 31 (5), 384-90.
[538] Hoiman, J., J. Electroanal. Chem. 1971, 30 (3), 469-80.
[539] Buckley, J. P., Anal. Chim. Acta 1970, 52 (2), 379-81.
[540] El. Guebely, M., J. Chim. Phys. 1956, 53, 753.
[541] Kolthoff, I. M., Anal. Chem. 1953, 25 (1), 188-89.
[542] Fueloep, K., Acta Chim Acad. Sci. Hung. 1963, 38, 1931.
[543] English, F., Anal. Chem 1950, 22, 1501.
[544] Пак, Р. Г., Сборник научных трудов гинцветмета 18:83, 1961.
[545] Бардин, М. Б., Ж. А. Х. 1956, 11 (1), 67-70, 1955, 10 (5), 305 09.
[546] Beran, P., Chem. Listy. 1956, 50, 349.
[547] Kozawa, s., J. Electroanal. Soc. Japan Engl. Edn. 1969, 37, 24.
[548] Slendyk, J., Colln. Czech. Chem. Commun. 1923, 4, 335.
[549] Езерская, Н. А., Анализ и технология благородних металлов, 98, 1971.
[550] Парамонова, В. Л., Радиохимия 1959, 1, 458.
[551] Woodburn, S., Microchem. J. 1969, 14 (1), 102-09.
[552] Beran, P., Chem. Listy. 1953, 47, 1309-15.
[553] Езерская, Н. А., Анализ благородних металлов, 50, 1965.
[554] Ralca, R., Anal. Stiint Univ. Al. I. Cura. 1960, 6, 387.
[555] Торопова, В. Ф., Ж. А. Х. 1964, 19 (2), 174-77.
[556] Езерская, Н. А., Ж. А. Х. 1962, 17 (8), 972-78.
[557] Beran, P., Colln. Czech. Chem. Commun. 1959, 24 (4), 1341-43.
[558] Neeb, R., Z. anal. Chem. 1966, 219 (1), 76-92.
[559] Sawad, D., J. Electroanal. Chem. 1962, 4, 242.
[560] Wagnerova, M., Colln. Czech. Chem. Commun. 1962, 27 (5), 1130-41.

http://bbs.3s001.com/

[561] 何泽人等译，矿石与矿物的光谱分析，科学出版社，1955.
[562] Marks, W. Graham, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No 4377, 14pp; C. A. 1949, 43: 2118i.
[563] 地质矿产研究所，地质技术革新展览会技术资料选编，中国工业出版社，1971.
[564] Легейдо, В. А., Ежегодник ин-та геохимия сиб. отд. АНСССР 284-88 1976.
[565] Русанов, А. К., Основы количественного спектрального анализа руд и минералов 1971.
[566] Дужнова, М. А., РЖХим., 13г 111 1967.
[567] Бабаева, З. Э., РЖХим., 23г 116 1966.
[568] Tennant, W. C., Appl. Spectrosc. 1976, 21 (5), 282–85.
[569] Koleva, E. G., Talanta 1970, 17 (10), 1018–20.
[570] Hawley, J. E., Can. Mining, Met. Bull. 1953, No. 490, 67–74; C. A. 1953, 47: 4789f.
[571] Сачкова, Н. Ф., С. А. 1972, 77: 159743f.
[572] Lewis, Clyde, L., Canad. Spectrosc. 1964, 9 (5), 81–83.
[573] РЖХим., 9г 74, 1964.
[574] Воробьева, Г. А., Ж. А. Х. 1974, 29 (3), 497–505.
[575] Савичев, Е. И., Ж. А. Х. 1967, 22 (9), 1320–22.
[576] Арнаутов, Н. В., РЖХим., 15г 172, 1977.
[577] 殷万宁译，分光化学分析，地质出版社，1956, 228.
[578] Калинин, С. К., Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья 1969.
[579] Harris, A. M., Talanta 1978, 25 (5), 257–62.
[580] Данилова, Ф. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2142–46.
[581] Колосова, Л. П., Зав. Лаб. 1975, 41 (9), 1088–91.
[582] Whitehead, A. B., Appl. Spectrosc. 1970, 24 (2), 225–28.
[583] Lupan, Sanda, Rev. Chim(Bucharest) 1974, 25 (10), 833–35; C. A. 1975, 83: 37098c.
[584] Лившиц, Д. М., Тр. Центр, н. -и. горноразвед ин-та вып. 70, 176–88, 1967.
[585] Колева, Е. Г., РЖХим., 8г 125, 1977.
[586] Cooley, E. F., Appl. Spectrosc. 1976, 30 (1), 52–56.
[587] Sim, P. G., Appl. Spectrosc. 1974, 28 (1), 23–25.
[588] Нэдлер, В. В., Зав. Лаб. 1941, 10 (2), 164–67.
[589] Ананьев, В. С., Спектр. анализ в геол. 157–62, 1971.
[590] Воскресенская, Н. Т., Ж. А. Х. 1965, 20 (12), 1288–98.
[591] Александров, В. Я., Изв. АН Латв ССР, сер. хим. 1976, 4, 465–66.
[592] Barakat, N., Z. Anal. Chem. 1978, 289 (5), 367.
[593] Коротаева, И. Я., Зав. Лаб. 1978, 44 (6), 681–82.
[594] Плюснин, А. М., Ж. А. Х. 1979, 34 (2), 402–05.
[595] Савичев, Е. И., Зав. Лаб. 1965, 31 (8), 959–61.
[596] Рубинович, Р. С., Ж. А. Х. 1963, 18 (2), 216–21.
[597] Тиленова, З. С., Анализ и технол. благород. мет. 237–41, 1971.
[598] Рубинович, Р. С., РЖХим., 24г 130, 1969.
[599] Беренштейн, Л. Е., РЖХим., 8г 118, 1968.
[600] РЖХим., 1г 115, 1965.
[601] Титов, Г. П., Спектр. анализ в геол. и геохимии, 227–28, 1967.
[602] Кульская, О. А., Спектральное и спектрохимическое определение редких, малих и породообразующих элементов, 1972.
[603] РЖХим., 3г 127, 1975.
[604] 郑康乐译，物探化探快报，1, 1965.
[605] Бажов, А. С., «Исслед. в обл. хим. и физ. методов анализа минеральн. сырья» вып. 2, 154–66.
[606] Терехович, С. Л., Изв. Акад. Наук КазССр, сер. геол. 1974, 3, 87–89.
[607] Цитбалист, В. Г., Анали. технол. благород. метал. 310–17, 1971.
[608] Erdey, L., Acta Chim. acad. Scient. Hung. 1963, 39 (3), 313–20.
[609] Меллер, А. Д., Методы анализа редкомет. минералов руд и горн. пород вып. 3, 43–49, 1973.
[610] Креймер, С. Е., Зав. Лаб. 1970, 36 (9), 1063–65.
[611] Лившиц, Д. М., Ж. А. Х. 1957, 12 (6), 714–17.
[612] Пьянков, Н. И., Материалы 1-го уральского совещания по спектроскопии, 97–101, 1958.
[613] РЖХим., 14г 49, 1961.
[614] Валл, Г. А., Изв. Сиб. Отд. АНСССР, сер. хим. наук, 1978, 1, 69–72.
[615] Креймер, С. Е., Ж. А. Х. 1967, 22 (7), 1105–08.
[616] Петров, Б. И., Зав. Лаб. 1977, 43 (8), 923–25.

[617] C. A. 1975, 83: 107779b.
[618] Brooks, R.R., Spectrochim. Acta 1960, 16, 783–88.
[619] Горностаева, Т. Д., Ж. А. Х. 1978, 33 (10), 1928–33.
[620] Maring, C.L., Anal. Chem. 1953, 25 (8), 1174–79.
[621] Салчева, М., Бюл. науч-техн. информ. Нипроруда 1978, 1, 49–55.
[622] Stracheim, A., J.S. Afr. Chem. Inst. 1962, 15 (2), 60–69.
[623] Григорьева, О. А., Записи горного института 1963, 2, 74–80.
[624] Wemyss, R. B., Anal. Chem. 1978, 50 (12), 1694-97.
[625] Snodgrass, R. A., J. S. Afr. Chem. Inst. 1972, 25 (3), 268–74.
[626] Ганин, В. М., Зав. Лаб. 1972, 38 (8), 951–52.
[627] Broadhead, K. G., Appl. Spectrosc. 1972, 26 (4), 461–67.
[628] F. Dorrzapf, Jr. Anthony, Appl. Spectrosc. 1970, 24 (4), 415–18.
[629] Joseph, H., Talanta 1968, 15 (1), 111–17.
[630] Hawley, J.E., Econ. Geol. 1951, 46, 149–62.
[631] 甘肃省金川有色金属公司研究所，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 471.
[632] 袁伯堂，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 467.
[633] 四川省地质局矿产综合利用研究所，全国岩矿分析经验交流会文集，科学出版社，1976, 246.
[634] Колосова, Л. П., РЖХим., 24г 231, 1973.
[635] Анисимов, С. М., Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра 171–82 1962.
[636] Гринзайд, Е. Л., Ж. А. Х. 1975, 30 (1), 190–92.
[637] Колосова, Л. П., Эмиссионный спектральный анализ. И. 1, Л., 20 1973.
[638] Beamish, F. E., Talanta 1959, 2 (2), 244–65.
[639] Гинзбург, С. И., Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, 1965.
[640] Sarma, B. D., Econ. Geol. 1965, 60 (2), 373–74.
[641] ASTM, Ansi/ASTM E400, 1977.
[642] 贺云谊等，全国岩矿分析经验交流文集，科学出版社，1976, 472.
[643] РЖХим., 15г 167, 1974.
[644] Тарасова. И. И., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2147–49.
[645] Гинзбург, С. И., Аналитическая химия платиновых металлов 612, 1972.
[646] Лившиц, Д. М., Спектральный анализ в цветн. металлургии, 320–24, 1960.
[647] Креймер, С. Е., Зав. Лаб. 1973, 39 (10), 1182–84.
[648] Буфатин, О. Н., Ж. А. Х. 1958, 13 (1), 116–18.
[649] РЖХим., 24г 110, 1975.
[650] Павленко, Л. И., Ж. А. Х., 1974, 29 (6), 1122–29.
[651] Надежина, Л. С., РЖХим., 19г 116 (1964).
[652] Данилова, Ф. И., Ж. А. Х. 1978, 33 (11), 2191–95.
[653] Ломакина, Л. Н., Ж. А. Х. 1978, 33 (10), 2066–69.
[654] РЖХим., 24г 109, 1975.
[655] 陈寿根等，地质与勘探，1964, 1, 38–41.
[656] Егизбаева, К. Е., Анализ и технол. благород. мет. 235–37, 1971.
[657] Вдовенко, М. Е., Зав. Лаб. 1969, 35 (2), 179–81.
[658] Терехович, С. Л., Зав. Лаб. 1968, 34 (4), 426–28.
[659] РЖХим., 3г 115, 1972.
[660] Терехович, С. Л., Вопр. общей и прикл. физики, 218–21, 1969, РЖХим., 15г 103, 1969.
[661] Егизбаева, К. Е., Вопр. общей и прикл. физики, 16–18, 1969, РЖХим., 15г 88, 1969.
[662] Курочкина, А. М., Ж. Прикл. Спектр. 1978, 28 (2), 202–08.
[663] Павленко, Л. И., Ж. Прикл. Спектр. 1974, 20 (5), 962–69.
[664] Аполицкий, В. Н., Ж. А. Х. 1974, 29 (11), 2273–75.
[665] Павленко, Л. И., Ж. А. Х., 1971, 26 (5), 934–37.
[666] Аполицкий, В. Н., Ж. Прикл. Спектр. 1968, 8, 173.
[667] Синьков, Н. А., Спектр. анализ в цветн. металлургии. 326–300, 1960.

书名＝贵金属分析

作者　　蔡树型　　黄超

页数＝３１３

ＳＳ号＝１０１３４０８５

出版日期＝１９８４年０８月第１版

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/