

А. В. БАБАЕВА и Е. С. ЛАПИР

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В АФФИНИРОВАННОМ СЕРЕБРЕ

Серебро, аффинированное по одному из известных способов, весьма часто содержит примеси платины и палладия.

При аффинаже серебра наиболее употребительным мокрым способом техническое серебро растворяется в азотной кислоте и осаждается в виде хлорида, который затем восстанавливается в кислой среде металлическим цинком или железом.

При растворении серебра в азотной кислоте в раствор переходят частично присутствующие в техническом продукте платина и палладий, которые абсорбируются осадком хлористого серебра, а затем и восстанавливаются вместе с последним [1].

При аффинаже электролитическим способом техническое серебро подвергается анодному растворению в азотной кислоте, при этом в раствор переходят и все неблагородные металлы. Благодаря разнице в электродных потенциалах серебро выделяется затем на катоде, а сопутствующие медь, никель, железо и цинк остаются в растворе. Палладий же и платина не переходят с анода в раствор, а осаждаются в виде так называемых шламов на дно ванны. Однако при кислотности ванны более 1.5% и при повышенной температуре возможен переход платины и палладия в раствор, а из раствора оба эти металла легко выделяются на катоде вместе с серебром благодаря близости их электродных потенциалов.

Анализ серебра на эти примеси в процессе аффинажа должен быть произведен в возможно короткий срок и с достаточной степенью точности, чтобы не задерживать процесса дальнейшей раффинировки. Общепризнанный и широко применяемый теперь спектральный анализ удовлетворяет этим требованиям.

Вопросу спектрального определения благородных металлов в серебре посвящено несколько работ, из которых следует указать на работу Генри Лазло [2], определявшего содержание платины в рудах путем перевода ее в серебряный королек. Королек содержал от 5 до 0.01% платины и анализировался по методу последних линий с применением в качестве источника возбуждения спектра конденсированной искры.

Байерсдорф [3] для определения палладия в серебре применял искру и обрывную дугу в токе кислорода для устойчивости их горения.

Сиз и Бемин [4] при анализе руд готовили серебряные корольки и так же, как и Лазло, производили анализ по методу последних линий, пользуясь в качестве источника спектра как искрой, так и дугой. Нижняя граница определения платины в серебре указывается автором в 0.004%, а палладия — 0.01%.

Нэдлер [5] определял Pt, Pd и Rh в серебряных корольках, получаемых из шлихов и шламов. Автор пользовался в качестве возбуждителя

спектра искрой, производя фотометрирование с помощью логарифмического сектора и вводя поправку на изменение условий разряда с помощью фиксажи, т. е. пары линий одной природы и одинаковой интенсивности при избранных условиях возбуждения. Интервалы определяемых концентраций для платины были 1.0 — 0.02% и для палладия — 1.0 — 0.02%. Средняя ошибка определений — 8.6%. Таким образом, точность определений в руде составляла $\pm 10-12\%$.

Спектральный анализ применялся нами для определения платины и палладия в аффинированном серебре. В качестве источника освещения была использована дуга переменного тока с активатором, собранная по схеме Свентицкого. Этот источник возбуждения в последнее время признается наиболее удобным при спектральном анализе, так как обеспечивает достаточную стабильность при большой интенсивности и дает хорошую воспроизводимость результатов.

Спектр получался с помощью кварцевого спектрографа Хильгера «Е-316» на репродукционных пластинках НИКФИ и «Изоорто-400».

Наиболее безупречным и мало зависимым от изменения условий разряда следует признать в настоящее время метод трех эталонов с объективным фотометрированием избранных для анализа линий. Этот метод и был применен нами.

Эталоны, а также исследуемые сплавы готовились из пустого, в отношении платины и палладия, серебра путем сплавления его с навесками платины и палладия в электрической печи при 800° в течение 25 минут.

Сначала получался исходный однопроцентный по отношению к платине и палладию сплав. Этот сплав анализировался химическим путем, а затем разбавлялся сплавлением с серебром для получения более низких концентраций.

Некоторые сплавы с малой концентрацией платины и палладия готовились по несколько раз для проверки устойчивости содержания определяемых элементов.

Таким образом были приготовлены эталонные корольки следующего состава:

№ эталона	Содержание Pt (в %)	Содержание Pd (в %)
1	0.200	0.200
2	0.100	0.100
3	0.085	0.085
4	0.070	0.070
5	0.050	0.050
6	0.035	0.035
7	0.025	0.025
8	0.020	0.020
9	0.010	0.010
10	0.0085	0.0085
11	0.0070	0.0070
12	0.0050	0.0050
13	0.0035	0.0035
14	0.0025	0.0025
15	0.0005	0.0005

Эталонные корольки отковывались и протягивались. Им придавалась форма четырехгранного стержня с квадратным сечением, площадью в 2.5 мм^2 , длиной в 3—4 см. Заточенные на клин стержни и служили электродами.

Каждый сплав экспонировался три раза, каждый раз в течение одной минуты.

Для фотометрирования использовались близкие по положению, одинаково реагирующие на изменение электрических условий дуговые линии платины и палладия и основного вещества — серебра.

Фотометрирование производилось на нерегистрирующем микрофото-метре Цейсса.

Эмиссионный спектр серебра не богат линиями, поэтому выбор линий был сильно ограничен.

Из ряда профотометрированных близлежащих пар линий Ag — Pt и Ag — Pd следует рекомендовать следующие пары:

Для интервала концентраций 0.2 — 0.02%:

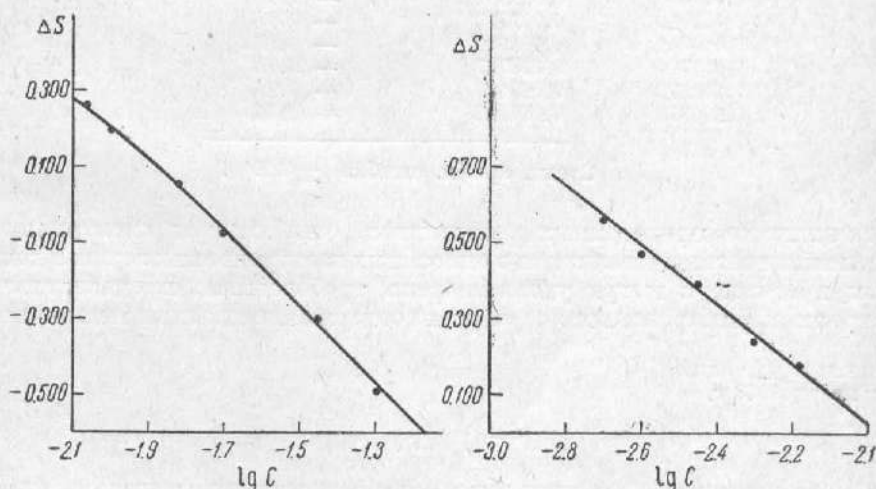
I Pt — 2702.40 Å	I Pd — 3489.77 Å
Ag — 2721.77 Å	Ag — 3501.94 Å
II Pt — 2733.96 Å	II Pd — 3460.77 Å
Ag — 2721.77 Å	Ag — 3501.94 Å

Для интервала 0.02 — 0.001%:

III Pt — 2997.97 Å	III Pd — 3489.77 Å
Ag — 3099.12 Å	Ag — 3542.61 Å
IV Pt — 2997.97 Å	IV Pd — 3242.70 Å
Ag — 2721.77 Å	Ag — 3130.01 Å

Эти восемь пар линий были выбраны из 14 профотометрированных пар. Избранные пары давали графики, пользование которыми обеспечивало лучшие результаты и большую точность определений. Точность определений для любой из рекомендуемых пар для анализа на Pt или Pd примерно одинакова.

Градуировочные кривые строились обычным путем. На фиг. 1 приводится один из рабочих графиков с разбросом точек.



Фиг. 1. Градуировочные графики для определения Pd в Ag по паре линий I

Точность определений как платины, так и палладия составляет 8—9%. В определениях платины точность при определении малых концентраций — 8.0, для больших — 7.5%.

Для иллюстрации приводим таблицу полученных данных, представляющих средние величины из нескольких негативов.

Определение палладия в серебре

Пара линий II

Взято Pd	Получено Pd	Отклонение (в %)
0.09624	0.09073	— 5.73
0.08141	0.08249	+ 1.20
0.06759	0.06785	+ 0.50
0.04800	0.04706	— 1.96
0.02423	0.02389	— 1.41
0.01952	0.01977	+ 1.28

Пара линий I

0.00960	0.009450	— 1.57
0.008178	0.007485	— 8.48
0.006741	0.005734	— 14.96
0.004801	0.004444	— 7.44
0.003361	0.003611	+ 7.43
0.001918	0.002161	+ 12.67
0.0009937	0.001168	+ 17.54

Средн. арифм. ошибка $\pm 10.7\%$

Определение платины в серебре

Пара линий I

Взято Pt	Получено Pt	Отклонение (в %)
0.18840	0.17640	— 5.31
0.09423	0.09802	— 0.48
0.07971	0.08779	+ 10.13
0.06519	0.06631	+ 0.18
0.04700	0.05017	+ 6.74
0.03325	0.03407	+ 2.47
0.02372	0.02323	— 2.07
0.01912	0.01941	+ 1.51
0.00940	0.00868	— 7.66
0.008011	0.007772	— 2.87
0.006741	0.005520	— 8.12
0.004701	0.003757	— 20.09
0.002372	0.002489	+ 4.93
0.001878	0.001928	+ 2.65

Средн. арифм. ошибка $\pm 8.19\%$

Как видно из приведенных результатов, ошибки при спектральном определении платины и палладия в описанных нами условиях лежат в допустимых пределах и могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к контролю аффинированного серебра на содержание платины и палладия.

Поступило в редакцию
2 января 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. Металлургиздат, 1945.
2. H. Laszlo. Ind. a. Eng. Chem. **19**, 1366 (1927).
3. G. Baidersdorf. Sitzber. 143, 19 (1934).
4. I. Seath and E. Beamish. Ind. a. Eng. Chem. **15**, 535 (1938).
5. В. Нэдлер. Журн. техн. физики, II (1936).