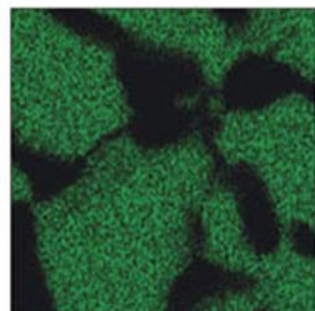


Х И М И И

Аналитический контроль благородных металлов

коллективная монография

ПОД РЕД. Ю.А. КАРПОВА,
В.Б. БАРАНОВСКОЙ,
Л.П. ЖИТЕНКО



ТЕХНОСФЕРА



М и И Р Х и М И И

Аналитический контроль благородных металлов

Коллективная монография
под ред. Ю.А. Карпова,
В.Б. Барановской, Л.П. Житенко

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2019

*Издано при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати и массовым коммуникациям*

**УДК 543.6
ББК 24.4
А64**

А64 Аналитический контроль благородных металлов

**Коллективная монография
под ред. Карпова Ю.А., Барановской В.Б., Житенко Л.П.
Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 400 с. ISBN 978-5-94836-554-1**

Благородные (драгоценные) металлы относятся к важнейшим видам современных материалов. Они являются валютными ценностями, широко применяются в ювелирном деле, в электронной, химической, машиностроительной промышленности, в медицине и многих других областях человеческой деятельности. Функциональные свойства этих материалов неразрывно связаны с их химическим составом, который устанавливают с помощью аналитического контроля.

В настоящей монографии рассмотрены современные методы анализа (атомно-спектральные, рентгеноспектральные, физико-химические и другие), методы пробирного концентрирования, методики аналитического контроля конкретных объектов, стандарты на методы анализа и проблемы развития аналитической химии благородных металлов. Эта информация представляет интерес для работников аналитических лабораторий, научно-исследовательских организаций, высших учебных заведений и многочисленных потребителей материалов и изделий, содержащих благородные металлы.

**УДК 543.6
ББК 24.4**

© Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П., 2019
© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2019

ISBN 978-5-94836-554-1



Научно-производственное предприятие «Томьаналит» производит измерительные приборы с методическим обеспечением, устройства пробоподготовки и вспомогательное оборудование для проведения химического анализа воды, почвы, пищевой продукции.

УДОБСТВО В РАБОТЕ – КЛЮЧ К УСПЕХУ

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ АНАЛИЗАТОРЫ



РН-МЕТРЫ-ИОНОМЕРЫ

Отличительными чертами производимого «Томьаналит» оборудования являются: невысокая стоимость, соответствие современным требованиям, широкая функциональность, высокая надёжность и удобство применения.



ПЛИТЫ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ

ЛАБОРАТОРНЫЕ

Лабораторные нагревательные плиты со стеклокерамической и дюралево́й нагревательной поверхностью. Равномерный нагрев, контроль температуры и времени нагрева.

634021, Россия, г. Томск,
пр. Фрунзе, 240а, стр.14
ООО «НПП «Томьаналит»
(3822) 902-912 (многоканальный)

E-mail: ta@tomanalyt.ru
www.tomanalyt.ru



Содержание

Введение	9
<i>Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.</i>	
Проблемы аналитического контроля благородных металлов	9
<i>Барановская В.Б.</i> Этапы развития методов анализа благородных металлов	11
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	21
1.1. <i>Кузнецов А.П., Коротков В.А.</i> Пробирный анализ. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов	23
1.2. <i>Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Бородина Е.В., Мазняк Н.В.</i> Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для разделения, концентрирования и определения платиновых металлов	68
1.3. <i>Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</i> Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы.....	79
1.4. <i>Хомутова Е.Г.</i> Кинетические методы определения платиновых металлов	122
1.5. <i>Колпакова Н.А.</i> Определение серебра, золота и металлов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии	131
ГЛАВА 2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	165
2.1. Природные объекты, минеральное сырье и продукты его переработки	167
2.1.1. <i>Кубракова И.В., Гребнева-Балюк О.Н.</i> Платиновые металлы в природных системах: содержание, определение, формы нахождения, геохимическое поведение	167
2.1.2. <i>Швецов В.А., Белафина О.А., Пахомова В.В.</i> О необходимости разработки методик предприятий для пробирного анализа золотосодержащих руд	183
2.1.3. <i>Остапчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Определение драгоценных металлов в черновом серебре	195
2.1.4. <i>Остапчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Определение серебра, золота и платиновых металлов в концентрате металлов спутников платины (КМСП).....	197
2.1.5. <i>Остапчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Разделение платины и иридия	200



ЛАБТЕСТ

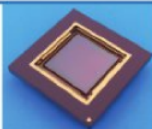
WWW.LAB-TEST.RU

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО
И МОЛЕКУЛЯРНОГО АНАЛИЗА, ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ

- Prodigy Plus
- Prodigy 7
- Prodigy DCA

ICP-OES, DC/AC-Arc

Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой и дугой постоянного и переменного тока



Новейший детектор на 3,4 млн. пикселей

Специально разработан для спектрометров Prodigy.

Размерность: 1840 x 1840 пикселей, Размер пикселя 15мкм



TELEDYNE LEEMAN LABS
Everywhereyoulook™



Возможность проведения демонстрационного анализа на нашем оборудовании

Системы лазерной абляции

Для масс спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) любых типов и производителей

266 нм; 213 нм; 193 нм;
фемтосекундные



**TELEDYNE
CETAC TECHNOLOGIES**
Everywhereyoulook™



Системы автоматизации

Автосамплеры для спектрометров AA, ICP-OES, ICP-MS, UV, и т.д.

Системы распыления и десольватации

Ультразвуковые и мембранные технологии для снижения матричных эффектов и пределов обнаружения



Совместимы с ICP-OES и ICP-MS любых производителей.

2.2. Сплавы и соединения благородных металлов.....	203
2.2.1. <i>Житенко Л.П., Мальцев А.В.</i> Определение высоких содержаний золота в сплавах и соединениях.....	203
2.2.2. <i>Гольдштрах М.А., Житенко Л.П.</i> Определение высоких содержаний серебра в сплавах и соединениях	221
2.2.3. <i>Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Горбатова Л.Д.</i> Определение высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и соединениях	232
2.2.4. <i>Алексеева Т.Ю., Шнейдер Б.В.</i> Комбинированные методы определения высоких содержаний платины и палладия.....	256
2.3. Возвратное сырье, содержащее благородные металлы.....	275
2.3.1. <i>Карпов Ю.А., Барановская В.Б.</i> Опробование вторичного сырья, содержащего благородные металлы	275
2.3.2. <i>Барановская В.Б., Доронина М.С.</i> Источники образования, состав и классификация возвратного металлосодержащего сырья	285
2.3.3. <i>Дальнова О.А., Еськина В.В.</i> Химическая пробоподготовка и концентрирование при атомно-абсорбционном определении платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах.....	295
2.4. Аффинированные благородные металлы.....	316
2.4.1. <i>Богданов В.И., Кнышев С.Э., Лисиенко М.Д., Беляева Т.И.</i> Пионеры производства и стандартизации благородных металлов. Технический комитет по стандартизации ТК 304.....	316
2.4.2. <i>Смелянский М.П., Лосева М.П., Рабчун Д.И.</i> Национальные стандарты по методам анализа платиновых металлов, разработанные техническим комитетом ТК-102 за 2016—2018 годы	328
2.4.3. <i>Сёмочкин В.Е., Житенко Л.П.</i> Искровая и лазерная абляция в методах анализа чистых благородных металлов.....	332
2.4.4. <i>Бухбиндер Г.Л.</i> Анализ аффинированных благородных металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	339
Заключение	355
Приложения	358
Приложение 1. О группе компаний «АНАЛИТ»	358
Приложение 2. Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл»: быстро, надежно и достоверно. <i>Пухова О.Е., Васекина Т.Ф., Ровинская Н.В., Борягина И.В.</i>	363

Xenometrix

The Power to Change Energy Into Information

P-Metrix

- Портативный спектрометр с возможностями лабораторного прибора
- Рентгеновская трубка 50кВ, 10Вт, 400 мкА, Rh-анод
- SDD детектор с разрешением 125 эВ
- 6 автоматически сменяемых фильтров, коллиматор



Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры (РФА)

X-Calibur Genius IF NOVA VEGA



- Широкий выбор конфигураций
- Работа как с фильтрами, так и вторичными мишенями
- Материал анода трубки – под заказ. Мощность от 35 кВ / 9 Вт до 60кВ / 400 Вт,
- Совершенное программное обеспечение
- Оперативная техническая и методическая поддержка

Возможность проведения демонстрационного анализа на нашем оборудовании

Приложение 3. VIII Конференция ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов (Лондон, 17–20 марта 2019 г.). <i>Мальцев А.В., Сёмочкин В.Е.</i>	371
Приложение 4. Вторичные мишени в энергодисперсионных рентгено-флуоресцентных спектрометрах (Genius IF производства Xepemetrix, Израиль). <i>Каменщиков А.Е., Лавренов И.В., Фомин В.Е.</i>	381

ВВЕДЕНИЕ

Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.

Проблемы аналитического контроля благородных металлов

Химический анализ благородных (драгоценных)¹ металлов (БМ) — один из наиболее важных разделов аналитической химии. Во-первых, эти металлы считаются валютными, поэтому их производство, реализация, утилизация и оценка качества регулируются государством. В Российской Федерации действует Федеральный закон «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», которым регламентируются вопросы, касающиеся производства, учета и реализации драгоценных металлов. Во-вторых, международная торговля драгоценными металлами осуществляется на специальных валютных биржах, в первую очередь, на Лондонской бирже металлов, в рамках которой функционирует Лондонская ассоциация производителей слитков драгоценных металлов (London Bullion Market Association, LBMA, ЛБМА), разработавшая требования к качеству биржевых металлов и методам их контроля. Предприятия, удовлетворяющие этим требованиям (а среди них имеются требования к профессиональному мастерству аналитических лабораторий), получают сертификат «Гуд Деливери» (Good Delivery, доброкачественная поставка), что позволяет реализовать продукцию по максимальной цене. Все это формирует целую систему требований к методам аналитического контроля БМ, их метрологическим характеристикам, унификации и стандартизации.

Такая ситуация создает повышенный интерес к методам аналитической химии благородных металлов, их возможностям, достоинствам, недостаткам и перспективам. С учетом такой потребности в начале XXI века коллективом авторитетных отечественных авторов под руководством академика РАН Ю.А. Золотова, доктора химических наук Г.М. Варшал и доктора химических наук В.М. Иванова была написана монография «Аналитическая химия металлов платиновой группы», Москва, УРСС, 2003. Эта монография посвящена актуальному и наиболее сложному разделу анализа благородных металлов — аналитической химии металлов платиновой группы (платиновых металлов). Основные разделы книги — отбор проб, пробоподготовка, методы разделения и концентрирования, методы определения (анализа) и их практическое применение. Монография вызвала значительный интерес и быстро стала библиографической редкостью.

Следует отметить, что не все проблемы анализа платиновых металлов нашли отражение в указанной выше монографии. В первую очередь, это относится к прикладному разделу аналитической химии благородных металлов — аналитическому контролю. Кроме того, за период, прошедший со времени выхода книги, появились новые методы, подходы, объекты анализа. А что касается золота и серебра, то

¹ Понятия «благородный» и «драгоценный» применительно к металлам являются синонимами. «Благородный», как правило, используется в научной литературе, а «драгоценный» обычно используется в законодательстве и в промышленности.

монографии по методам анализа этих металлов, вышедшие на русском языке, относятся к 70-м годам прошлого века. Как следствие, возникла потребность в новой книге.

Проблемы аналитической химии БМ в общем остались прежними и не решены до конца, несмотря на значительные достижения в этой области, которые обсуждаются в настоящей монографии. Эти проблемы можно условно разделить на 5 больших групп.

- 1) Проблемы определения низких содержаний БМ (менее $10^{-5}\%$) в объектах сложного состава (руды, минералы, объекты окружающей среды, высокочистые вещества и т.д.). Здесь главными проблемами являются длительность и трудоемкость анализа, недостаточная чувствительность методов при определении ряда элементов, а также сложности в оценке правильности результатов анализа.
- 2) Определение больших содержаний БМ (массовая доля более 0,1%) с достаточно высокой точностью в сплавах, соединениях, вторичном сырье.
- 3) Определение примесей в чистых БМ (более 99,99%) с целью надежного определения массовой доли основного БМ.
- 4) Неразрушающие методы определения БМ в объектах культурного наследия, оценка правильности полученных результатов анализа.
- 5) Определение БМ в новых материалах (наночастицы, наноматериалы, слоистые материалы и т.п.).

Не все эти группы проблем освещены в данной монографии должным образом, в основном в связи с отсутствием опубликованных в последние годы методик с надежно установленными показателями точности. Главной причиной недостаточного объема или отсутствия таких публикаций является то, что разработчики методик относят их к коммерческой тайне и, к сожалению, не заинтересованы в их опубликовании в открытой печати. Низкая публикационная активность в области аналитических исследований и разработок приводит к утрате практики обмена опытом, возможности повышения квалификации и, в целом, к ухудшению системы аналитического контроля в области благородных металлов в России.

Разумеется, невозможно в одной книге охватить всю новую информацию, связанную с увеличением номенклатуры продукции, содержащей благородные металлы, изменениями требований по химическому составу, появлением новых методов анализа, расширением сферы их практического применения и т.д.

Редакторы-составители решили сохранить жанр коллективной монографии, обратив основное внимание на прикладную сторону проблемы – аналитический контроль БМ, и включить в число объектов анализа все благородные металлы.

В монографию вошли следующие разделы – минеральное и возвратное сырье, содержащее благородные металлы; национальная стандартизация методов анализа благородных металлов; методы определения благородных металлов; аналитический контроль отдельных объектов, содержащих благородные металлы. Из названий этих разделов видно, что они охватывают многие важные направления аналитического контроля благородных металлов, информация о которых представляет значительный интерес для производственных и научно-исследовательских аналитических лабораторий.

Рассматриваются, в основном, методы, опубликованные после 2000 г., но приводятся и «классические» методы анализа, если они по-прежнему широко используются в аналитической практике. При изложении методов анализа особое внимание уделяется их показателям качества. Где это целесообразно по мнению авторов, приводится подробное описание процедуры анализа.

В книгу не включены общие сведения о свойствах БМ и их соединений, а также вопросы пробоотбора и метрологического обеспечения, которые вследствие своей значимости и большого объема информации требуют отдельной монографии.

Коллектив авторов и составителей надеется и считает целесообразным продолжить выпуск монографий по аналитической химии благородных металлов.

Резюмируя, отметим, что в настоящей монографии рассмотрены современные методы анализа (атомно-спектральные, рентгеноспектральные, физико-химические и другие), методы пробирного концентрирования, методики аналитического контроля конкретных объектов, стандарты на методы анализа и проблемы развития аналитической химии благородных металлов.

Монография рассчитана на широкий круг химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий, а также преподавателей и студентов высших учебных заведений, в которых изучается аналитическая химия. К составлению монографии привлечены известные ученые и высококвалифицированные специалисты, имеющие серьезный опыт работы в области аналитической химии и аналитического контроля благородных металлов.

Барановская В.Б.

Этапы развития методов анализа благородных металлов

Значение благородных металлов в современном мире трудно переоценить — теоретический и практический интерес к ним не ослабевает благодаря не только их естественным уникальным свойствам, но и той роли, которую они играли и продолжают играть в экономике различных стран мира.

Стратегическое значение благородных металлов для России, одного из крупнейших в мире производителей платины и металлов платиновой группы, золота, серебра, определяется не только формированием доходной части бюджета, пополнением золотовалютных резервов — Золотого запаса, Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней, Алмазного фонда, а также потребностями различных отраслей промышленности.

В электротехнической промышленности из благородных металлов изготавливают контакты с большой степенью надежности (стойкость против коррозии, устойчивость к действию образующейся на контактах кратковременной электрической дуги). В технике слабых токов при малых напряжениях в цепях используются контакты из сплавов золота с серебром, золота с платиной, золота с серебром и платиной. Для слаботочной и средненагруженной аппаратуры связи широко применяют сплавы палладия с серебром (от 60 до 5% палладия). Представляют интерес металлокерамические контакты, изготавливаемые на основе серебра

как токопроводящего компонента. Магнитные сплавы благородных металлов с высокой коэрцитивной силой употребляют при изготовлении малогабаритных электроприборов. Сопротивления (потенциометры) для автоматических приборов и тензометров делают из сплавов благородных металлов (главным образом, палладия с серебром, реже с другими металлами). У них малый температурный коэффициент электрического сопротивления, малая термоэлектродвижущая сила в паре с медью, высокое сопротивление износу, высокая температура плавления, они не окисляются [1].

Платиновые металлы идут на изготовление деталей, работающих в агрессивных средах, — технологические аппараты, реакторы, электрические нагреватели, высокотемпературные печи, аппаратуру для производства оптического стекла и стекловолокна, термопары, эталоны сопротивления и др. Покрытые платиной аппараты применяют при изготовлении чистых химических препаратов и в пищевой промышленности. Когда химической стойкости и тугоплавкости платины или палладия недостаточно, их заменяют сплавами платины с металлами, повышающими эти свойства: иридием (5–25%), родием (3–10%) и рутением (2–10%). Примером использования благородных металлов в этих областях техники является изготовление котлов и чаш для плавки щелочей или работы с соляной, уксусной и бензойной кислотами; автоклавов, дистилляторов, колб, мешалок и др. [2].

В медицине благородные металлы применяют для изготовления инструментов, деталей приборов, протезов, а также различных препаратов, главным образом на основе серебра. Сплавы платины с иридием, палладием и золотом почти незаменимы при изготовлении игл для шприцев. Благородные металлы применяют при лучевой терапии (иглы из радиоактивного золота для разрушения злокачественных опухолей), а также в препаратах, повышающих защитные свойства организма.

Традиционной сферой применения благородных металлов является ювелирная промышленность. В ювелирном деле и декоративно-прикладном искусстве применяют сплавы благородных металлов. Этот сегмент российской индустрии занимает серьезные позиции на мировом рынке.

В качестве покрытий других металлов благородные металлы предохраняют основные металлы от коррозии или придают поверхности этих металлов свойства, присущие благородным металлам (например, отражательная способность, цвет, блеск и т.д.). Золото эффективно отражает тепло и свет от поверхности ракет и космических кораблей. Для защиты от внешних воздействий, а также для улучшения наблюдения за спутниками на их внешнюю оболочку наносят золотое покрытие. Золотом покрывают некоторые внутренние детали спутников, а также помещения для аппаратуры с целью предохранения от перегрева и коррозии. Благородные металлы используют также в производстве зеркал (серебрение стекла растворами или покрытие серебром распылением в вакууме). Тончайшую пленку благородных металлов наносят изнутри и снаружи на кожухи авиационных двигателей самолетов высотной авиации. Ими же покрывают отражатели в аппаратах для сушки инфракрасными лучами, электроконтакты и детали проводников, а также радиоаппаратуру и оборудование для рентгено- и радиотерапии. В качестве антикоррозионного покрытия благородные металлы используют при производстве труб, вентилей и

емкостей специального назначения. Разработан широкий ассортимент золотосодержащих пигментов для покрытия металлов, керамики, дерева.

Припой с серебром значительно превосходят по прочности медно-цинковые, свинцовые и оловянные, их применяют для пайки радиаторов, карбюраторов, фильтров и т.д.

Сплавы иридия с осмием, а также золота с платиной и палладием используют для изготовления компасных игл, напаяек «вечных» перьев.

Высокие каталитические свойства благородных металлов позволяют применять их в качестве катализаторов: платину — при производстве серной и азотной кислот; палладий, родий — в автомобильной промышленности; серебро — при изготовлении формалина [3].

Развитие экономики России, ее инновационное развитие и превращение в одну из ведущих экономик мира потребует использования новых технологий, материалов и идей.

Применение благородных металлов, их соединений и сплавов, с одной стороны, обеспечивает возможность достижения самых разных и необычных свойств, а с другой стороны, требует столь же многообразных и всеобъемлющих методов исследования. Технологические процессы включают в себя переработку минерального и вторичного сырья, получение полупродуктов, концентратов, лигатур, производство сотен видов конечной продукции. И на каждом переделе при выпуске любого вида продукции необходимо определять все регламентируемые компоненты химического состава (матричные, легирующие, сопутствующие, примесные). Таким образом, можно констатировать факт, что для исследования и производства материалов на основе благородных металлов, исходных продуктов для их получения необходим комплекс аналитических методов, позволяющих определить в указанных материалах практически все элементы Периодической системы при их содержаниях от нанопримесей до макросодержаний.

Для развития методов аналитической химии благородных металлов предпосылками являлась, в первую очередь, заинтересованность промышленности в контроле сырья и готовой продукции, в анализе всего многообразия полупродуктов и готовой продукции, те же повышенные требования к универсальности, экспрессности и точности аналитических методов.

К основным аналитическим методам, применяемым для благородных металлов, их содержащего минерального сырья, материалов на их основе, относятся: пробирный анализ, гравиметрия, титриметрия, электрохимические методы, спектрофотометрия и люминесценция, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с различными источниками возбуждения, рентгеновская спектрометрия и масс-спектрометрия.

Пробирный анализ — один из основных классических методов определения благородных металлов. В середине XX века данный метод был наиболее распространенным и универсальным в работе аналитических лабораторий. Основными объектами анализа данным методом являлись руды и концентраты. [4–8] Способы пробирного анализа включают металлургические операции, производимые со свинцовыми соединениями в качестве коллектора для извлечения благородных металлов, но в специальных случаях могут быть использованы медь, никель, олово

и др. К числу достоинств метода можно отнести простоту отделения золота, серебра и металлов платиновой группы от пустой породы и сопутствующих примесей, использование больших представительных навесок при анализе проб с неравномерным распределением искомых металлов. Показатели точности метода зависят от объекта и могут варьироваться от 5 до 35 отн.%. Дальнейшее развитие пробирного анализа происходило в направлении его комбинирования с другими методами [9, 10], такими как потенциометрическое титрование [8, 11], а затем и с высокочувствительными инструментальными методами в качестве способа концентрирования.

В период, когда инструментальные методы еще не получили достаточного развития, для определения благородных металлов в различных объектах широко применяли высокоточный **гравиметрический метод** [4, 5, 9–12, 13]. Неоспоримым преимуществом гравиметрического метода является его точность. Поэтому ряд методик был стандартизован на государственном уровне. Но длительность, трудоемкость и многостадийность – существенные недостатки гравиметрии.

Сопоставимым по точности, но более быстрым и менее трудоемким стал **метод титриметрии** [14–17]. Особо востребован этот метод оказался для сплавов благородных металлов. Метод дает хорошую точность результатов анализа (абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при массовой доле иридия до 10%, не более 0,2%, при массовой доле иридия более 10% – не более 0,3%), что позволило использовать этот метод в ГОСТе на данный вид продукции [18].

Спектрофотометрические методы считались одними из самых универсальных аналитических методов до внедрения современных атомно-спектральных. Высокая чувствительность, экспрессность, широкий интервал определяемых содержаний от (сотых долей до десятков процентов), простота аппаратуры позволили разработать серию методик анализа благородных металлов и материалов на их основе и стандартизовать ряд из них [18, 19–21].

Для высокоточного анализа сплавов благородных металлов также активно применялись **электрохимические методы**. Кулонометрическое титрование включено в национальный стандарт на методы определения золота. [22] Для платиновых металлов нашел применение способ потенциостатической кулонометрии [8], сопоставимый по метрологическим характеристикам с гравиметрическими методами. Однако широкого применения этот метод в аналитической практике заводских лабораторий не нашел в связи с отсутствием необходимого методического обеспечения рутинных анализов [19].

Конец 60-х годов ознаменовался активным развитием работ по **атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС)**, особенно при определении золота и серебра в различных природных и промышленных продуктах. [4] Значительных успехов достигли аналитики при определении высоких содержаний платиновых металлов в техногенных продуктах (шламах, концентратах). Для бедных продуктов применяли предварительное концентрирование пробирным способом, экстракцией, соосаждением и т.д. Введение электротермической атомизации позволило значительно повысить чувствительность определяемых элементов. Пределы обнаружения золота и серебра достигли 0,001–0,002 г/т [4]. Для платиновых металлов применение атомно-абсорбционного анализа вытеснило спектрофотометрический метод [9].

Спектральный анализ использовался для определения благородных металлов в различных материалах: чистых металлах, сплавах, шламах, рудах. Благодаря своей экспрессности, многоэлементности он получил широкое распространение в исследовательских и заводских лабораториях [23–34]. Для анализа используется как прямой, так и комбинированный (химико-спектральный) методы. Прямой метод применяли в анализе богатых материалов, например аффинированных металлов, сплавов и т.д.

Поскольку чувствительность прямого спектрального метода недостаточна, при анализе бедных материалов начали применять комбинированные методы, сочетающие обогащение (пробирное, химическое, ионообменное) со спектральным определением [7]. При пробирном обогащении спектральному анализу подвергается сплав благородного металла с коллектором (свинец, серебро, медь, медь – никель, железо – никель). Комбинирование спектрального анализа с концентрированием благородных металлов осуществлялось с использованием серосодержащих реагентов или ионообменных смол.

С середины семидесятых годов революционными темпами происходит развитие и внедрение в лабораторную практику таких инструментальных методов, как **рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)**. Главным достоинством этого метода являются многоэлементность и экспрессность. Необходимым условием и, фактически, главной проблемой его применения является наличие стандартных образцов состава.

В практической работе обычно использовали два варианта рентгеноспектрального анализа (РСА) применительно к материалам, содержащим благородные металлы: определение группы благородных металлов и сопутствующих элементов (Te, Pb, Se) в порошкообразных техногенных продуктах при содержаниях от $5 \cdot 10^{-3}$ до 70% [4, 8] и определение благородных металлов в медно-никелевых шламах, продуктах их переработки и концентратах. Во втором варианте для построения градуировочных зависимостей применяли метод внешнего стандарта на основе реальных проб с известным составом [8].

Активационные методы были разработаны для определения почти всех платиновых металлов. Чувствительность метода составляет 10^{-9} – 10^{-10} г для Ir, 10^{-8} г для Au и Pd, 10^{-7} – 10^{-8} для Ru и Pt [7]. Достоинствами данного метода считались возможность определения нескольких примесей из одной облученной навески после химического разделения, незначимое влияние чистоты применяемых для разделения реагентов, определение искомых элементов в ряде случаев без разложения образца.

Можно отметить ступенчатое развитие аналитической химии различных объектов. Сначала появляется интерес к тем или иным свойствам нового объекта, затем проводятся фундаментальные исследования сырья, возможных технологий, полупродуктов и готовой продукции. Параллельно (и, как правило, опережающими темпами) создаются аналитические методы, обеспечивающие информацией указанные исследования. Каждый такой этап заканчивается разработкой технических требований к материалу и условиям его производства и контроля.

Такой этап в исследованиях и производстве благородных металлов был пройден в период 50-х – 80-х годов прошлого века. К концу этого периода был создан комплекс аналитических методов и стандартов на методы анализа. Особенностью этих

разработок было вытеснение химических методов физическими — атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными, ядерно-физическими и применением методов математической статистики в оценке метрологических характеристик. Эти методы сыграли огромную роль в развитии промышленности благородных металлов. Они использовались для аналитического сопровождения технологических процессов и контроля качества готовой продукции.

На методы анализа благородных металлов (золото, серебро, а также металлы платиновой группы) и их сплавов представлено более 50 стандартов. Основной фонд стандартизованных аналитических методов был сформирован до 90-го года прошлого века. Затем последовал 16-летний период стагнации и использования устаревших стандартов. И только с 2006 года мировая рыночная ситуация и конкурентная борьба привела к возрождению работ по исследованиям и разработке новых методов анализа благородных металлов (чистых), их унификации и стандартизации. Сводная информация о методах анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе приведена в табл. 1.

Таблица 1. Методы анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе

Метод определения примесей	Объект анализа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
АЭС с дуговым возбуждением спектра	Au	Ag, Cu, Bi, Pb, Sb, Zn, Sn, Si, Al, Pt, Rh, Ni, Cr, Mn, As, Mg, Cd, Te, Fe, Pd	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.1-88
		Al, Bi, Ir, Cd, Co, Cu, Si, Mn, As, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Pb, Sb, Te, Ti, Cr, Zn, Ag, Ca, In, Ga, Mg, Fe, Se	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009
	Ag	Pt, Pd, Au, Pb, Fe, Bi, Mn, Zn, Rh, Co, Ni, Sb, As, Cu, Te, Mg, Si, Sn, Ir, Al, Ca	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.1-2017
	Pt	Al, Si, Mg, Ni, Pb, Bi, Mn, Cu, Ag, Fe, Au, Ir, Cd, Te, Ca, Zn, Mo, Sn, Cr, As, Pd, Rh, Ru, Sb	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 33728-2016
	Pd	Al, Si, Bi, Mn, Fe, Au, Ir, Pt, Rh, Ru, Ca, Co, Sn, Cu, Ni, Os, Re, Pb, Ag, Te, Sb, Ti, Cr, Zn, Mg	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 34418-2018
		Pt, Ir, Ru, Pb, Rh, Au, Fe, Ni, Ag, Si, Al, Cu, Mg, Sn, Zn	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12225-80
	Ir	Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Si, Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Mg	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12223.0-76
	Rh	Pt, Pd, Ru, Ir, Mg, Fe, Ni, Ti, Si, Au, Pb, Ag, Cu, Sn, Ba, Al	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12227.0-76

Таблица 1 (продолжение)

Метод определения примесей	Объект анализа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
АЭС с дуговым возбуждением спектра	Ru	Pt, Pd, Au, Rh, Ni, Si, Fe, Al, Pb, Ti, Os, Sn, Ir, Cu, Mg, Ag, Ba	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12228.1-78
	Сплавы Ag-Pt	Ir, Pd, Rh, Au, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12555.2-83
	Сплавы Au-Pt	Pd, Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12562.2-82
	Сплавы Pt-Ir	Pd, Rh, Au, Fe	$1 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12559.2-82
	Сплавы Pt-Rh	Au, Si, Al, Pb, Sb, Zn, Sn, Ni, Pd, Ru, Fe, Ir, Mg, Ag, Cu	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12556.2-82
	Сплавы Pt-Ru	Pd, Au, Fe, Rh, Ir	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12554.2-83
	Сплавы Pt-Pd	Rh, Ir, Au, Fe	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12553.2-77
	Сплавы Pd-Au	Pt, Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12563.2-83
	Сплавы Pd-Ir	Pt, Rh, Fe, Au	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12550.2-82
	Сплавы Pd-Ag	Pt, Rh, Ir, Fe, Au, Bi, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12558.2-78
	Сплавы Au-Pd-Pt	Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12564.2-83
АЭС с искровым разрядом	Au	Al, Mn, Ni, Rh, Cr, Bi, In, Mg, Sn, Pb, Sb, Zn, Fe, Ir, Cd, Ca, Co, Ti, Si, Cu, Ag, As, Pd, Pt, Se, Te, Ga	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009
	Pd	Al, Ba, Bi, W, Fe, Au, Y, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Os, Pt, Rh, Ru, Pb, S, Ag, Sb, Te, Ti, P, Cr, Zn, Zr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 34415-2018
	Pt	Al, Bi, Sn, Cr, Zn, Zr, W, Fe, Ge, Au, Pd, Ir, Rh, Cd, Mo, Ca, Os, Ru, Pb, Co, Si, Sb, Mg, Ag, Mn, Cu, Ni, As, Se, Te, Ti	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 33731-2016
АЭС-ИСП	Au	Pb, Zn, Mn, Ni, Cu, Rh, Bi, Sb, Cr, Sn, Fe, Pt, Pd, Ag	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.2-88
		Al, Bi, Sn, Pb, Sb, Fe, Si, Cu, Pd, Pt, Cd, Co, Ti, Mg, Mn, Ni, Rh, Cr, Zn, As, Te, Ag	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009
	Ag	Au, Fe, Pd, Zn, Cu, Rh, Co, Pt, Bi, Te, Pb, Sb, As, Ni, Mn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.2-2017

Таблица 1 (окончание)

Метод определения примесей	Объект анализа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
АЭС-ИСП	Pd	Al, Ba, Fe, Au, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pt, Rh, Ru, Pb, Ag, Sb, Ti, Cr, Zn	$3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 54313-2013
	Pt	Al, Bi, Fe, Au, Mn, Cu, Mo, Ru, Ag, Cr, Ir, Cd, Mg, Ni, Zn, Ca, Si, As, Sb, Sn, Pb, Pd, Zr, Rh, Te	$5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 33730-2016
AAC	Au	Rh, Sb, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb, Fe, Pt, Pd, Ag, Cu, Bi	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.3-88
		Al, Si, Mg, Bi, Mn, Cu, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Ag, Sb, Zn, Fe, Pb, Cr, Cd, Co, As, Te, Ti	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009
	Ag	Al, Bi, Fe, Au, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, As, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Pb, Se, Sb, Te, Ti, Cr, Zn	$1 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.3-89
XCA	Os	Pt, Ir, Fe, Ni, Ru, Pd, Rh, Au, Ag, Cu, Si, Ba, Na, Al, Mg	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 12224.1-78
PCA	Pd	Zn	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 12225-80

Для анализа данных объектов широко используются спектральные методы с различными источниками возбуждения, титриметрические и гравиметрические. Часть пересмотренных стандартов (а это 24% от общего числа документов) соответствует по аппаратным, методическим и метрологическим параметрам современным требованиям (в том числе, международным). Но большая группа стандартизованных методик, по-прежнему действующих, основана на работе с устаревшим оборудованием, основным и вспомогательным, и содержит в качестве основного метрологического критерия «размах» [19].

Для оперативного контроля точности результатов химического анализа сырья и материалов, содержащих золото и серебро, рекомендуется использовать стандартные образцы разных уровней. В некоторых методиках оперативный контроль точности вообще не предусмотрен. В стандартах отсутствуют рекомендации по действиям аналитика, результаты которого значительно расходятся с паспортным содержанием стандартного образца. Кроме того, ничего не сказано о номенклатуре государственных стандартных образцов, необходимой для работы со стандартизованными методиками.

Наиболее перспективным является дальнейшее развитие методов спектрального анализа: с дуговым, искровым и плазменным источниками возбуждения и масс-спектрального анализа. Индустрия благородных металлов заинтересована в точных, экспрессных и универсальных методах анализа. Можно спрогнозировать дальнейшее развитие стандартизованных методов анализа именно в этом направлении.

Литература

1. Металлы и сплавы в электротехнике. 3-е изд., Т. 1–2. М.–Л., 1957.
2. Юркова Т.И. Экономика цветной металлургии // Курс лекций, Красноярск: Гос. ун-т цветных металлов и золота, 2004. — 114 с.
3. Энциклопедия электронного портала «Академик» // dic.academic.ru/dic.nsf/ru-wiki/812247.
4. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник под ред. Барышникова И.Ф., Поповой Н.Н. и др. 2-е изд. — М.: Металлургия, 1978. — 432 с.
5. Анализ благородных металлов // Труды шестого совещания по анализу благородных металлов / Под. ред. Звягинцева О.Е., Барышникова И.Ф. — М.: ЦИНТИ легкой промышленности, 1965. — 260 с.
6. Металлургия благородных металлов. Учебник для вузов / Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. 2-е изд. — М.: Металлургия, 1987. — 432 с.
7. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. — М.: Наука, 1965. — 314 с.
8. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
9. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. — М.: Мир, 1969. Ч. 1 и 2.
10. Макаров Ю.Б., Макаров С.Б., Воронков В.А. и др. Совершенствование пробирного определения золота и серебра в малосульфидных кварцевых рудах / Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» 17–19 октября 1988 г. — С. 11.
11. Пирожникова Г.Г., Малыгина Н.Ф., Попова Н.М. Пробирно-потенциметрическое определение золота в серебряно-золотых сплавах / Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» 17–19 октября 1988 г. — С. 19.
12. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 612 с.
13. Полуэктов Н.С. Методы анализа в фотометрии пламени. 2-е изд. — М.: Химия, 1967. — 307 с.
14. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 302 с.
15. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 612 с.
16. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
17. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / Под ред. И.Ф. Барышникова. 2-е изд. — М., 1978.
18. Голубева И.А., Добкина Б.М. Определение и анализ ниобия и тантала. — М.: Цветметинформация, 1971. — 30 с.
19. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К., Горбатова Л.Д., Ильюша Т.Г., Землянка Т.П., Хабеев И.А. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 8. Т. 74. — С. 4–15.

20. Пшеницын Н.К., Юзько М.И., Сальская Л.Г. Анализ благородных металлов. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — С. 29.
21. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Корсакова Н.В. // Заводская лаборатория. 1984. № 1. Т. 50. — С. 8.
22. ГОСТ 12562.1-82 Сплавы золотоплатиновые. Метод определения золота.
23. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. — СПб: Химия, 1994. — 336 с.
24. Физические методы анализа следов элементов / Пер. с англ. под ред. акад. И.П. Али-марина. — М.: Мир, 1967. — 416 с.
25. Получение и анализ веществ особой чистоты / Пер. с немецкого под. ред д.х.н. Е.А. Божевольнова. — М.: Metallurgia, 1968. — 247 с.
26. Петров А.А., Пушкарева Е.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы. — СПб.: Химия, 1993. — 344 с.
27. Методы анализа высокочистых веществ. Сер.: «Проблемы аналитической химии». Том VII // Сб. статей под. ред. д.х.н. Ю.А. Карпова. — М.: Наука, 1987. — 311 с.
28. Солодовник С.М., Ноткина М.А. Спектральный анализ тугоплавких редких металлов. Обзор литературы. — М.: ОНТИ, 1974.
29. Методы концентрирования и определения благородных металлов. Сборник методик — М.: ГЕОХИ РАН, 1986.
30. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
31. Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. — М.: Недра, 1969. — 248 с.
32. Лончих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 296 с.
33. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // Analyst. 1999. V. 124. — P. 1531–1540.
34. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Последние достижения в определении металлов платиновой группы и золота // Talanta. 1999. V. 49. — P. 1–14.

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кузнецов А.П., Коротков В.А.

1.1. Пробирный анализ. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов

1. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов

При анализе геологических образцов, руд и продуктов их переработки на драгоценные металлы (ДМ) приходится сталкиваться с тремя основными проблемами, решение которых технологически взаимосвязано. Первая — ДМ распределены в пробах неравномерно. Вторая — низкое содержание металлов платиновой группы, золота и серебра, начиная от $10^{-7}\%$ при геохимических исследованиях, в сложной изменчивой матрице даже в пределах одного месторождения. Третья — требуется одновременное определение до восьми ДМ. Таким образом, для достоверного определения ДМ необходимо использовать способы их группового концентрирования из максимально представительных навесок пробы и инструментальные методы измерения с низкими пределами обнаружения. В наибольшей степени решению этих задач соответствуют пробирные методы концентрирования.

В настоящее время пробирную плавку (ПП), в основном, используют как составную часть комбинированных методик, позволяющую быстро и количественно разделить основу пробы и ДМ, собрать последние в единообразной матрице из максимально большой (10–100 г) для аналитических методов навески пробы. Матрицу коллектора, как правило, отделяют от ДМ, реже проводят их определение без разделения. В зависимости от аналитической задачи и оснащённости лаборатории пробирное концентрирование комбинируют практически со всеми современными методами измерения: масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционным в пламенном и электротермическом вариантах, рентгено-флуоресцентным, редко используют спектральный эмиссионный, нейтронно-активационный или спектрофотометрический методы. Опубликован ряд монографий, посвященных аналитической химии ДМ, в том числе, пробирным методам [1–5].

Наиболее важное отличие пробирного способа от других методов концентрирования заключается в плавлении при высокой температуре (1050–1200 °С) навески пробы с флюсами и коллекторообразующими компонентами с образованием на первом этапе жидкоплавкого ионного расплава, что обеспечивает максимально полное вскрытие матрицы пробы, на втором этапе — расслаивание расплава на две несмешивающиеся фазы — оксидную и металлическую или сульфидную (соот-

ветственно шлак и коллектор) и переход ДМ в коллектор. Последнее обусловлено хорошей растворимостью ДМ во многих металлах, сульфидах и практической нерастворимостью в оксидах. Основу большинства горных пород и руд составляют породообразующие компоненты — SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и оксиды железа, которые образуют с флюсами легкоплавкий шлак и за одну операцию — тигельную плавку — удаляются из процесса анализа. Коллектор по массе обычно меньше исходной аналитической навески и имеет более простой и постоянный состав, что существенно упрощает дальнейший ход анализа и повышает достоверность его результатов.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа о строении кристаллических соединений принимается, что в расплавленных шлаках присутствуют простые катионы металлов (Na^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), простые и сложные анионы [O^{2-} , S^{2-} , SiO_4^{4-} , $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$, PO_4^{3-} , AlO_2^- , FeO^{2-}]; борный ангидрид в кислых расплавах способен образовывать большие малоподвижные анионы из большого числа атомов бора и кислорода, так же как кремниекислота. В сложных анионах силикатов часть кремния может замещаться трехвалентным алюминием с образованием еще более сложных анионов. С точки зрения ионной теории шлаков становится понятной причина высоких вязкостей и медленное уменьшение вязкости кислых шлаков с ростом температуры. Такие шлаки имеют очень крупные, составленные из большого числа атомов, анионы, обладающие малой подвижностью из-за протяженности и взаимных связей цепочек и колец и распадающиеся на меньшие агрегаты только при значительном перегреве [6, 7].

При пробирном концентрировании можно выделить следующие основные операции:

- обжиг пробы (при необходимости);
- шихтование пробы — смешивание измельченной пробы с флюсами специально подобранного состава и коллектором или коллекторообразующими компонентами;
- тигельная плавка шихты при 1050–1200 °С в течение 40–60 минут, обеспечивающая разложение пробы, образование шлака и коллектора и переход в последний ДМ;
- шербирование, купелирование, разваривание, измельчение и растворение коллектора (в зависимости от используемой методики).

Известны способы пробирной плавки на медный и оловянный коллекторы, медно-никелевый и железо-медно-никелевый сплавы. Использование их ограничено, в первую очередь, из-за сложности разделения ДМ и матрицы коллектора. Широкое применение в аналитической практике нашли методы пробирного концентрирования с использованием в качестве коллектора свинца и никелевого штейна. Дальнейшее развитие они получили из-за успешного сочетания с современными инструментальными способами измерений.

Плавка на никелевый штейн. Известны попытки применения при пробирном концентрировании ДМ штейнов на основе сульфида железа, сульфидов меди, никеля и железа пробы, сурьмяной и мышьяковой шпейз [3]. Однако эти способы не нашли широкого использования. Впервые метод пробирной плавки с сульфидом никеля (никелевым штейном) в современном исполнении в сочетании

с атомной абсорбцией был предложен в ЮАР в конце 1972 года [8]. Независимо, аналогичный метод разработали на Норильском комбинате. Результаты работы по использованию никелевого штейна в качестве коллектора ДМ при анализе сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки впервые в России были доложены в июне 1973 года [9, 10] на IX Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов в г. Красноярске. В последующем метод был усовершенствован [11, 12, 13]. В работе [14] по итогам кругового эксперимента по аттестации четырех стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд на все платиновые металлы и золото оценена надежность методов определения БМ, использованных ведущими лабораториями России, принимавшими участие в эксперименте (Механобр, ЦНИГРИ (в т.ч. Тульский филиал), НГМК, Гипроникель, Севморгео, МИТХТ, ИГЕМ РАН). Сделан вывод, что «среди «сквозных» для всех элементов выделяются универсальностью и надежностью методы пробирного концентрирования в никелевый штейн с последующим атомно-абсорбционным определением в концентрате Pt, Pd, Au, Rh, Ru, а относительно низких содержаний Ir и Os — также более чувствительным дуговым эмиссионно-спектральным».

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) приобрел широкое распространение из-за уникальной чувствительности, селективности и линейности до 6–8 порядков. Несмотря на такие характеристики, непосредственно МС ИСП измерение содержания ДМ в высокосолевым растворе, полученном растворением навески пробы, например, в смеси соляной и азотной кислот, редко гарантирует достоверные результаты анализа. Причины могут заключаться в неполном вскрытии пробы и мешающем влиянии со стороны основы пробы [15, 19]. Кроме того, при химическом концентрировании аналитические навески обычно не превышают 5 г. При массовом анализе наиболее перспективна комбинация масс-спектрометрии и пробирно-химического концентрирования с использованием никелевого штейна в качестве коллектора, которая позволяет более полно проявить достоинства обоих методов и решить сложную задачу определения всех ДМ при их содержании от $n \times 10^{-7}\%$ в минеральном сырье и бедных продуктах его переработки [15]. В [16] показана перспективность и оценены метрологические характеристики методики определения Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au в медно-никелевых рудах методом МС ИСП и пробирно-химическим концентрированием. В [17] показана возможность МС определения ДМ с плавкой на никелевый штейн без сброса матрицы, что значительно повышает экономические показатели методики. В работе [18] проведена оценка эффективности применения МС ИСП с предварительным пробирным концентрированием в штейн и лазерной абляцией для определения Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au в рудах. Лазерный пробоотбор проводили непосредственно от штейна, аэрозоль вводили в плазму. Измерение проводили на магнитно-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой с матричным детектором. В оптимальных условиях работы системы относительное стандартное отклонения для большинства элементов составило 2–3%, а для золота и иридия 6–11%. Пределы определения элементов достигнуты на уровне 10 нг/г. Несмотря на относительную простоту, методы локального отбора проб, такие как лазерная или искровая абляция, нельзя считать перспективными для проведения количе-

ственного прямого анализа геологических проб в связи со сложностью построения градуировочных зависимостей и чрезвычайно малой массой пробы, используемой для получения аналитического сигнала.

В обзоре [19] внимание уделено вопросам определения следовых количеств ДМ в минеральном сырье и биологических пробах. Рассмотрено применение МС ИСП, атомной абсорбции, ядерных и электрохимических методов. Обобщены результаты исследований, посвященные пробоподготовке и пробирному концентрированию. Анализ с плавкой на никелевый штейн и свинец сравнивается с методом химического вскрытия геологических проб и СО. Наилучшие результаты получены с использованием штейна в качестве коллектора. Растворение в царской водке не дает надежных результатов, они занижены на 20–40% отн. В работах [20, 21] обобщены результаты работ по различным способам пробирного концентрирования на никелевый штейн, рассмотрено применение МС ИСП для определения ДМ, в том числе родия в присутствии меди в аналитическом растворе.

В работе [22] выполнен обзор методов определения следов и ультраследов элементов платиновой группы. Детально рассмотрен вопрос предварительного концентрирования и разделения. Намечены перспективы дальнейшего развития.

Методам определения родия в различных объектах с применением как классических, так и современных физико-химических методов, посвящен обзор [23]. Рассмотрены различные аспекты аналитической химии родия и пути ее развития.

Плавка на свинцовый коллектор. Наиболее распространенным и экономичным при определении содержания платины, палладия и золота является способ плавки на свинцовый сплав с его последующим купелированием до серебряного королька или сплава Доре. Неполное купелирование веркблея до массы 0,2–0,01 г и его растворение в кислотах применяют при определении Au и Ag [24, 25, 26, 27] и платиновых металлов [28, 29, 30].

Для плавки руд и промпродуктов, обладающих восстановительной способностью из-за содержащихся в них сульфидов или органического углерода, предложено использовать их для восстановления глета и получения свинцового коллектора, соответственно уменьшая количество восстановителя, вводимого в шихту, или исключая его вовсе [31, 32]. Это позволяет в ряде случаев отказаться от предварительного обжига пробы. Плавка с недостатком восстановителя в шихте обеспечивает снижение содержания цветных металлов в веркблее до уровня, не требующего дальнейших операций по его очистке.

Новым направлением в пробирном анализе является применение в процессе тигельной плавки традиционной шихты с добавлением в нее щелочи. Щелочь (гидроксид натрия или калия), как легкоплавкий и реакционноспособный компонент шихты, позволяет проводить тигельную плавку при более низкой температуре или за более короткое время [33, 34, 35]. В [36] предложено использовать щелочь при концентрировании ДМ на никелевый штейн.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержания золота, платины и палладия непосредственно в серебряном корольке массой 5–10 мг, полученном при купелировании веркблея [37, 38]. Для измерения использован энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр с острофокусной рентгеновской трубкой. При типичной для бедных проб навеске 50 г коэффициент

концентрирования благородных металлов достигает 10^4 . С учетом возможностей рентгенофлуоресцентного метода такое концентрирование обеспечивает определение в пробе ДМ на уровне 10^{-2} г/т.

Математическое описание процесса купелирования с учетом потерь ДМ использовано в работе [39]. На основании предположения о существовании постоянного распределения ДМ между фазами металлического свинца и оксида свинца получено дифференциальное уравнение, связывающее изменение количества свинца и ДМ в процессе купелирования. Получена формула для расчета потерь ДМ в процессе купелирования для двухкомпонентного сплава.

Формы нахождения ДМ в серебряном корольке исследованы методами рентгенофазового, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа поверхности и срезов корольков. Показано, что ПМ и золото могут образовывать самостоятельные включения, потери металлов-спутников платины объяснены их диффузией к поверхности королька с последующим окислением и улетучиванием с газовой фазой с поверхности расплавленного глета [40].

Известна попытка обобщить данные по пробирной плавке, привести формулы, описывающие процесс коллектирования [41]. Однако формулы приведены без вывода, как постулаты, и содержат величины, которые практически не поддаются измерению и не могут быть определены в расплаве, например, диаметр капель свинца, который к тому же в процессе плавки меняется в пределах 6 порядков. Более конструктивен подход к описанию методологии пробирной плавки в [8].

В [5], применительно к методу пробирной плавки на свинцовый сплав, предложена следующая классификация руд и продуктов их переработки в зависимости от их минералогического состава.

- *I класс.* Руды, не содержащие сульфидов, арсенидов, антимонидов, теллуридов или содержащие незначительное количество их, т.е. руды, не имеющие восстановительной или окислительной способности. К ним относятся кварцевые, силикатные, основные, карбонатные, глинистые руды.
- *II класс.* Сульфидные руды и другие продукты с небольшим количеством примесей, требующих применения специальных методов плавки. Сюда относятся руды, обладающие восстановительной способностью и содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и различные органические вещества.
- *III класс.* Окисленные руды, обладающие окислительной способностью по отношению к свинцу. Они содержат высшие оксиды железа и марганца (Fe_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2).
- *IV класс.* Продукты, содержащие значительное количество примесей, затрудняющих плавку (медные, мышьяковистые, сурьмянистые, теллуристые, селенистые, руды и продукты со значительным содержанием хрома, железа, никеля, кобальта и др.) и требующие специальной предварительной обработки.

К недостаткам методов с использованием свинцового коллектора следует отнести повышенную трудоемкость при анализе проб, относящихся ко II и IV классу, содержащих значительные количества никеля, меди, кобальта, хрома, серы,

мышьяка, сурьмы, низкую надежность и точность при определении спутников платины — родия, рутения, иридия и осмия в продуктах всех классов.

Задача аналитика на стадии планирования работы заключается в правильном выборе коллектора, навески пробы и состава флюсов, их соотношения и условий плавки, исходя из состава пробы и набора определяемых элементов. По отношению к выбору коллектора показательны результаты международного межлабораторного эксперимента, организованного компанией Mintek (ЮАР) в 1998–2000 гг. по аттестации стандартного образца (СО) состава хромитово-платиновой руды на содержание драгоценных металлов SARM 65. Материал был предоставлен платиновым заводом, г. Рустенбург.

В эксперименте принимали участие 24 аналитических центра из 7 стран. **Австралия:** Genalysis Laboratory Services Pty Ltd. **Канада:** CANMET; Inco Process Technology. **Великобритания:** Ridsdale & Co. Ltd; Alfred H Knight International Ltd; Imperial College (CARE). **США:** Hazen Research Inc. **Россия:** Институт Гипронибель; Механобр-аналит; Красноярский завод цветных металлов; Ирриредмет. **Южная Африка:** Lebowa Platinum Mine; Potgietersrust Platinum Limited; SGS Laboratories; RPM P.F. Retief Laboratory; Avmin Research Laboratory; MINTEK; Impala Platinum Ltd; Amplats Research Centre; Council for Geoscience; Western Platinum Ltd; RPM Union Section; Northam Platinum. **Зимбабве:** Hartley Platinum.

Необходимо отметить, что при аттестации СО использовали только комбинированные методы анализа с пробирным концентрированием в свинцовый сплав или никелевый штейн, в одном случае — в оловянный сплав, для осмия 6 результатов были получены с применением дистилляции. Некоторые центры располагали двумя методами. Максимальное количество результатов получено для платины, палладия, родия и золота — 42, 41, 40 и 32 соответственно и значительно меньше — для рутения, иридия и осмия — 26, 24 и 10. На рис. 1 указана частота использования коллектора (n) при определении содержания того или другого элемента и среднее квадратическое отклонение (СКО) по всей выборке результатов, полученных с применением одного вида коллектора для каждого элемента. Для определения платины, палладия, родия и золота плавку на свинец и никелевый штейн применяли примерно одинаково часто. Для определения редких спутников платины — рутения и иридия никелевый штейн использовали в три раза чаще, чем свинец, для коллектирования осмия применяли пробирную плавку только на никелевый штейн.

Интересно сопоставить погрешность результатов определения содержания элемента в одном и том же образце при коллектировании в никелевый штейн и свинец. Для платины и палладия величина погрешности примерно одинакова (5,7–10,1% отн.), для родия и иридия расхождение результатов при плавке на свинец в два раза выше, чем при использовании никелевого штейна, для рутения — в пять раз. Для осмия расхождение результатов, полученных с плавкой на никелевый штейн и дистилляцией, сопоставимо (9,9–13,1% отн.). Обращает на себя внимание высокое расхождение результатов определения содержания золота с плавкой на свинцовый сплав (28% отн.) и, особенно, на никелевый штейн (104% отн.). Это связано с низким содержанием и неоднородным распределением золота в образце, а при плавке на никелевый штейн — дополнительно с его потерями при анализе, причины и способы устранения которых будут рассмотрены ниже.

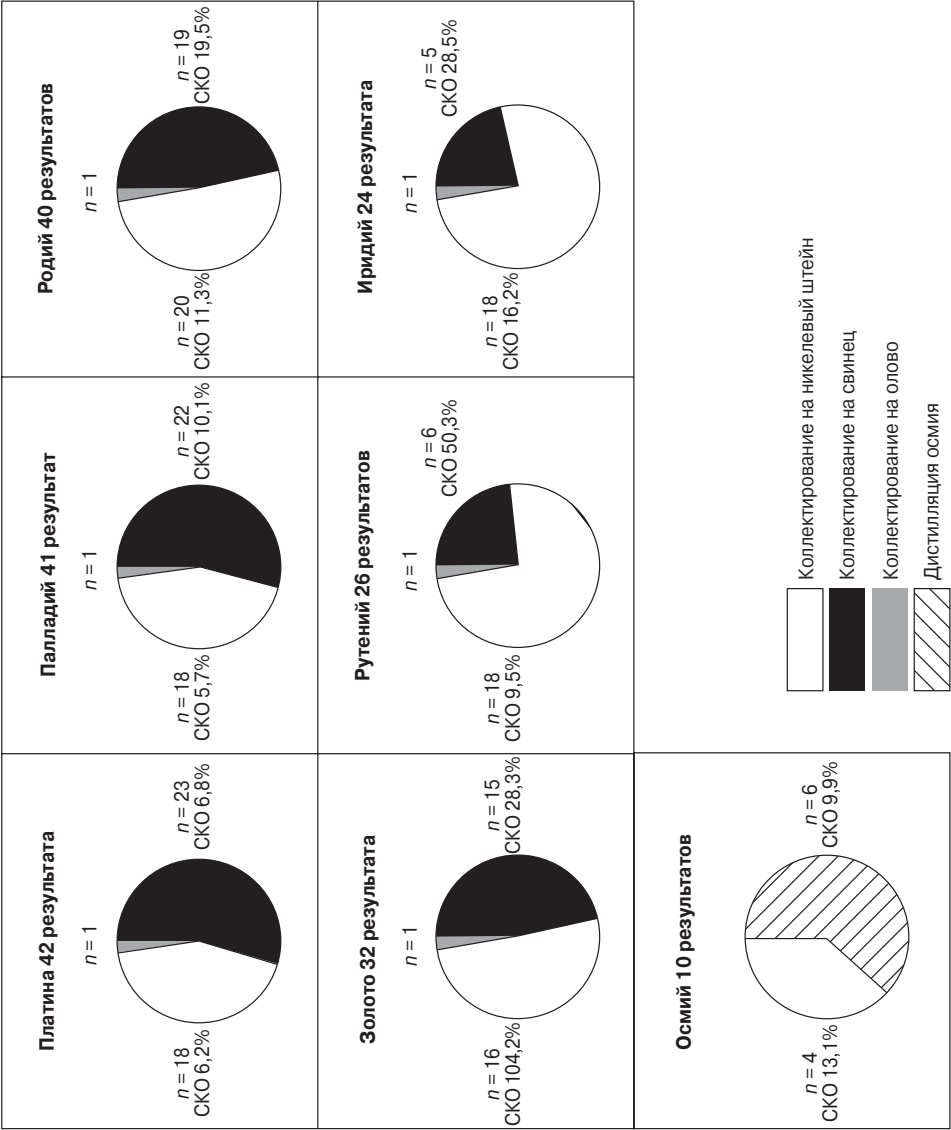


Рис. 1. Частота использования различных методов коллектирования и СКО, % отн. при аттестации СО SARM 65

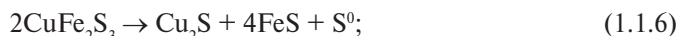
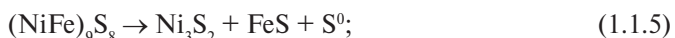
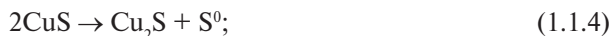
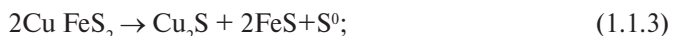
В работе [42] приводится описание комплекса, выполняющего в автоматическом режиме шихтование проб, тигельную плавку, механическую подготовку веркблея фрезерованием и атомно-эмиссионное с искровым возбуждением определение золота, серебра и платиновых металлов (кроме осмия) при их содержании в пробе более 0,5 г/т. Реализацией аналогичных систем, осуществляющих полный цикл аналитических операций, в нашей стране занимается ГК «Термо Техно» [43]. Можно отметить, что автоматизированные комплексы эффективны при анализе большого количества проб простого или постоянного состава. Примеси никеля, меди, серы, селена, мышьяка, сурьмы, олова, хрома могут затруднить или сделать невозможным проведение такого анализа.

2. Использование никелевого штейна в качестве коллектора драгоценных металлов

2.1. Сульфиды

Сернистые соединения (сульфиды) различных металлов (Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ag, Co, Mo, Bi, Sb и др.) образуют обширный класс минералов — один из наиболее важных для промышленности. Природные сульфиды могут состоять из одного металла и серы либо представлять собой соединения нескольких металлов с серой и одновременно с сурьмой, висмутом или мышьяком. Большинство руд цветных металлов представлено их сульфидами. Как правило, с ними ассоциированы платиновые металлы, золото и серебро. Например, медно-никелевые сульфидные руды Норильского и Талнахско-Октябрьского месторождений содержат в товарных количествах все платиновые металлы, золото, серебро, никель, медь, кобальт, серу, селен и теллур [46]. В золоторудных месторождениях нередко присутствуют простые сульфиды: халькозин Cu_2S , пирротин $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, пирит FeS_2 , реальгар AsS , галенит PbS , сфалерит ZnS , и многие другие, а также сложные сульфиды: арсенопирит FeAsS , халькоперит CuFeS_2 и другие [47].

Диссоциация сульфидов при плавке. При нагревании природные сульфиды пробы, называемые высшими сульфидами, диссоциируют на низшие сульфиды и серу [48, 49, 50, 51]:



Эти реакции протекают в интервале температур от 500 до 850 °С. Легче всех диссоциирует пирит, который на воздухе разлагается уже при 515 °С. Наиболее устойчив борнит, диссоциирующий полностью при 840–850 °С.

Плавокость сульфидов. В сравнении с оксидами сульфиды являются более легкоплавкими соединениями. Температуры плавления наиболее распространенных сульфидов следующие, °C [48, 51]: Ni_3S_2 – 788–805; FeS – 1171; Cu_2S – 1135; CoS – 1140; PbS – 1120; ZnS – 1670.

Эвтектические сплавы, образованные двумя различными сульфидами, а также эвтектики между сульфидом и его металлом более легкоплавки, чем компоненты эвтектик. Данные о температурах плавления и составах основных сульфидных эвтектик приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и температуры плавления основных сульфидных эвтектик

Система	Состав эвтектики, % (по массе)	Температура плавления, °C
$\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Ni}$	21,5 S	644–635
$\text{Cu}_2\text{S-Ni}_3\text{S}_2$	23,0 Cu_2S	758
$\text{Cu}_2\text{S-Cu}$	3,8 Cu_2S	1067
$\text{Cu}_2\text{S-PbS}$	51,0 Cu_2S	550
FeS-Fe	85 FeS	985
$\text{FeS-Cu}_2\text{S}$	32,4 Cu_2S	995
FeS-ZnS	5,0 ZnS	1080
FeS-PbS	30,0 FeS	863

2.2. Классификация руд и продуктов при плавке с использованием никелевого штейна

Главным отличием ПП с использованием никелевого штейна от плавки с применением металлических коллекторов является сам коллектор – его состав и физико-химические свойства. В металлургии штейном называют сплав сульфидов. В зависимости от того, какой металл преобладает в сплаве, штейн называют никелевым, медным, железным. Продукты по способу получения коллектора применительно к методу ПП на никелевый штейн можно разделить на четыре большие группы.

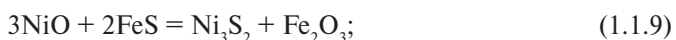
Материалы с низким содержанием серы и никеля (< 5–10%), а также продукты, анализируемые из навесок менее 10 г – для образования коллектора в шихту необходимо вводить оксид никеля и элементную серу.

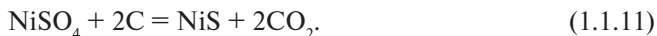
Материалы с высоким (> 6%) содержанием сульфидной серы, связанной с железом, т.е. пирротина, пирита, пентландита, халькопирита – для образования коллектора в шихту вводили оксид никеля.

Материалы с высоким содержанием никеля (> 10–20%) и низким серы (< 6%) – в качестве сульфидирующего агента в шихту добавляли элементную серу.

Материалы с высоким содержанием сульфатов никеля, железа, натрия (> 20%) – для получения коллектора в шихту необходимо вводить углеродсодержащий восстановитель (мука, декстрин) и, при необходимости, оксид никеля и серу.

Эти способы получения коллектора упрощенно можно представить в виде реакций:





Тигельную плавку (ТП) проводят в камерной или шахтной печи в шамотных тиглях подходящего объема от 0,2 до 0,75 дм³. Расплав выливают в металлическую изложницу для охлаждения, которое проходит, как показывают наши измерения, со скоростью 100–150 °С в минуту, штейн закаливается, что улучшает его однородность. Штейн отделяют от шлака, взвешивают и измельчают в вибрационной мельнице. Технические характеристики современных вибрационных мельниц разных фирм примерно одинаковые (например, вибрационная дисковая мельница фирмы Retsch RS 200) и позволяют провести измельчение в течение 5–15 сек в размольном стакане объемом 250 см³ за один цикл.

2.3. Выбор оптимальных условий для концентрирования всех 8 драгоценных металлов

Коллектор. Высокоэффективный коллектор должен обладать рядом свойств: хорошей растворимостью ДМ, низкой температурой плавления, высоким удельным весом, достаточными вязкостью и поверхностным натяжением, легкостью и полнотой отделения ДМ от основы коллектора при последующем анализе. В максимальной степени этим требованиям отвечает штейн на основе сульфида никеля.

В соответствии с диаграммами состояния Ni-S [50, 52] (рис. 2) и Ni₃S₂-Cu₂S [53] температура начала кристаллизации штейна может находиться в интервале от 1000 до 635 °С. Первая температура соответствует составу, %: никель – 82, сера – 18, вторая – эвтектическому сплаву Ni₃S₂-Ni. Температуру начала кристаллизации штейна типичного состава оценивали, согласно диаграмме состояния, в 700–720 °С. Таким образом, требуемая для плавления никелевого штейна температура относительно низкая и сопоставима с температурой плавления флюсов шихты, что является существенным достоинством разрабатываемого метода и не лимитирует температурные условия ТП и количество никеля в пробе и шихте. Отметим, что при плавке следует избегать получения штейна состава Ni₃S₂-Ni, имеющего пониженную вязкость и поверхностное натяжение, из-за плохого разделения со шлаком (ребристая поверхность).

Фазовый состав пробирных штейнов от плавки медно-никелевых сульфидных промпродуктов был исследован в [54]. В дальнейшем работы были продолжены (рис. 3а, б). Исследования показали, что основу штейна составляют хизлевудит Ni₃S₂, халькозин Cu₂S и металлический сплав на основе никеля, меди и драгоценных металлов переменного состава. По фазовому составу пробирный штейн является близким аналогом хорошо изученного промышленного медно-никелевого фاینштейна. Для фاینштейна установлено, что 95–98% отн. ДМ сосредоточено в металлической (магнитной) фазе. Для пробирного штейна наиболее вероятно такое же распределение ДМ. Отличие заключается в более мелких размерах фаз (от десятых долей до десятков мкм) штейна от ТП, что позволяет считать распределение в нем ДМ после измельчения равномерным для целей дальнейшего анализа из навесок никелевого штейна от 0,1 г. При лазерной или искровой абляции микронеоднородность штейнов может иметь значение.

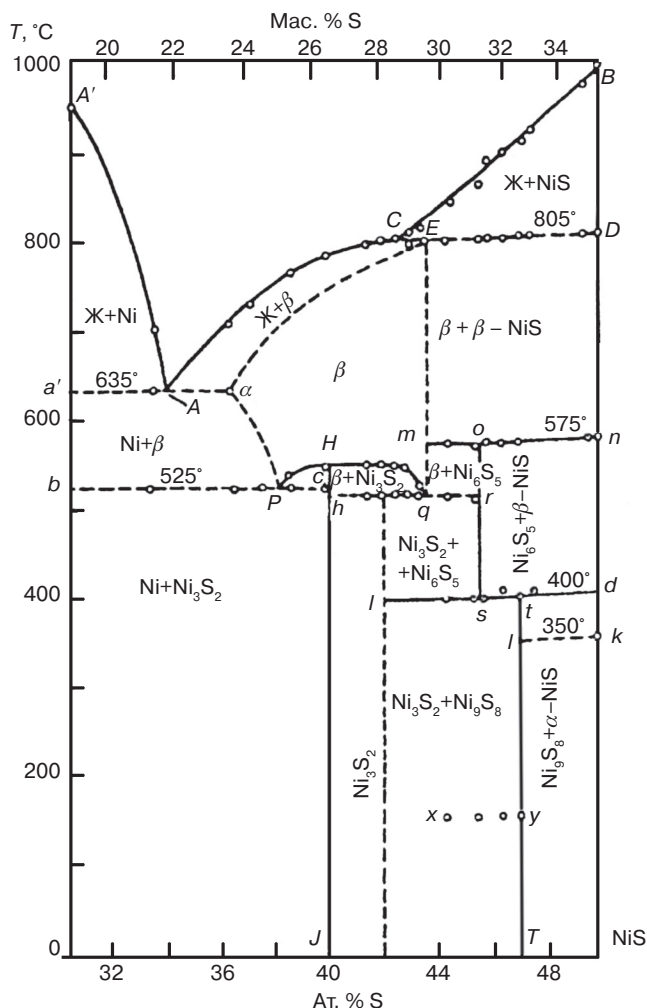


Рис. 2. Диаграмма состояния никель сера

Потери ДМ со шлаком при ТП с использованием никелевого штейна в качестве коллектора, как и при плавке на свинцовый сплав, могут быть вызваны целым рядом физических и химических факторов. Формы нахождения ДМ в пробах при пробирном методе концентрирования на полноту последней влияют меньше, чем при химических методах вскрытия из-за высокой температуры проведения ТП.

Шихта. Флюсы. Пробирный метод коллектирования ДМ основан на плавке шихты, в ходе которой происходит образование двух фаз — никелевого штейна и шлака (сульфидной и оксидной), их ликвационное разделение и концентрирование ДМ в штейне (коллектор). В общем случае шихта для ТП содержала навеску пробы, флюсы и коллекторообразующие компоненты. В качестве флюсов используют соду кальцинированную, буру, кварц или стекло в различном соотношении в зависимости от состава и массы навески пробы, которые обеспечивают ее вскрытие в процессе плавки и получение легкоплавкого шлака.

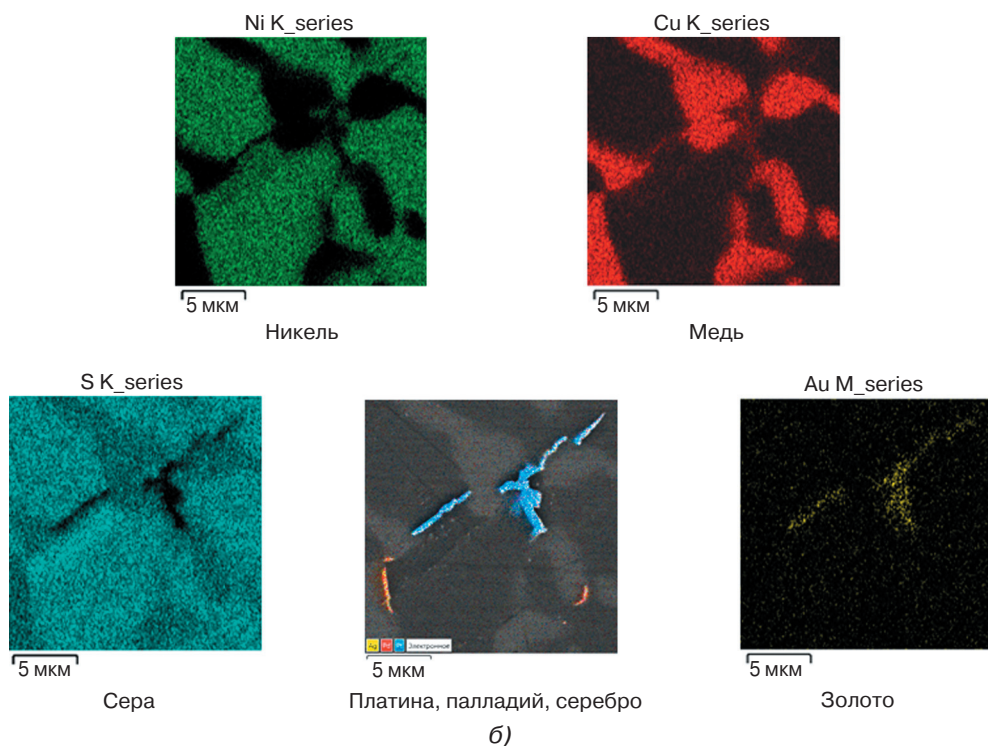
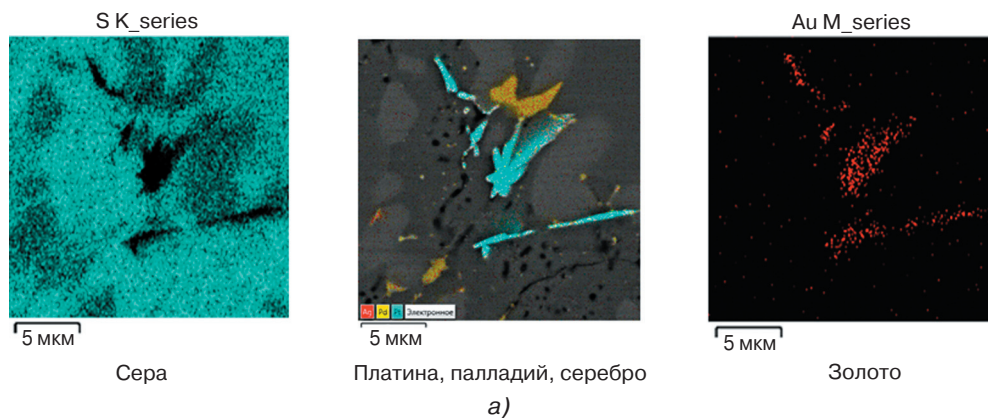
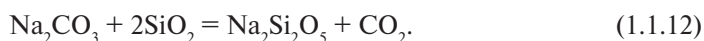


Рис. 3. Распределение химических элементов на участке штейна. Светлые точки (области) характеризуют концентрацию элемента

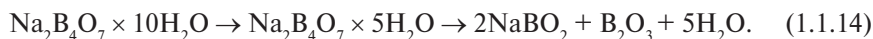
Кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый гигроскопический порошок с плотностью $2,51 \text{ г/см}^3$, плавящийся при 851°C . При нагревании с кремнеземом образует силикаты натрия типа Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и т.д. в зависимости от кислотности шлака, являющиеся одними из основных его компонентов [55]. Показано, что при максимально низкой температуре $250\text{--}350^\circ\text{C}$ начинается реакция:



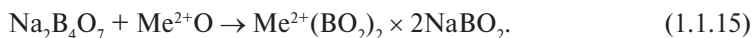
В то время как реакция с образованием ортосиликата Na_4SiO_4 становится возможной при температуре от 600–700 °С:



Бура (тетраборат натрия) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Температура плавления безводной буры — 741 °С. Тетраборат натрия при нагревании разлагается с образованием метабората и борного ангидрида [56]:



Окислы двухвалентных металлов реагируют с бурой по уравнению:



Кремнезем (двуокись кремния) SiO_2 имеет важное значение для шлакования окислов с образованием солей кремниевых кислот типа фаялита Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 [48]. При ТП применяли два основных состава флюсов, общих для ТП на никелевый штейн и свинцовый сплав с содой в качестве одного из компонентов шихты. Третий состав содержал только буру по причине, связанной с потерями золота и серебра со шлаком, как показано в соответствующем разделе.

Смесь 1 содержала соду, буру и кварц в соотношении (по массе): 1:0,5:0,25. Для плавки навески пробы до 25 г включительно использовали 100 г флюсов, при навесках от 30 до 50 г — 120 г смеси соды и буры, кварц по необходимости.

Смесь 2 содержала соду, буру в соотношении (по массе) 1:1,5. Для особо тугоплавких проб типа хромитов увеличивали соотношение навеска: флюсы до 1:5–10. Для навесок менее 25 г на 90 г флюсов вводили 15 г кварца.

Смесь 3. В качестве легкоплавкого флюса в состав шихты вводили буру безводную в количестве от трех до восьмикратного превышения массы аналитической навески. Бура в процессе плавки растворяет в себе порообразующие компоненты, обеспечивая, таким образом, полное «вскрытие» материала пробы без влияния на процессы, происходящие в сульфидной системе.

Экспериментальные данные и практика показали, что оптимальная масса коллектора должна составлять 7–10% от массы шихты, масса коллектора должна быть от 5 до 30 г. Для особо бедных проб типа горных пород рекомендуется использовать навеску 50–80 г и коллектор массой 10 г. При анализе богатых по ДМ концентратов массу коллектора увеличивали до 20–30 г. Ограничение максимальной массы коллектора не является принципиальным и вызвано исключительно удобством в работе. При уменьшении выхода коллектора менее 3% возможны повышенные потери ДМ со шлаком.

При пробирной плавке можно отметить следующие типы реакций.

1. Полиморфные превращения силикатов, окислов и сульфидов в твердом состоянии.
2. Реакции в твердых фазах; к этой группе реакций можно отнести реакции взаимодействия элементов, окислов, сульфидов и силикатов в твердом состоянии. В [57] реакции твердых веществ разделены на две группы: реакции, которые проходят только на поверхности твердого вещества, и реакции, протекающие внутри твердого вещества. Из этих двух групп реакций выделена вторая, которую назвали «реакции в твердых веществах».

3. Реакции с участием веществ в газообразном состоянии. К ним можно отнести реакции диссоциации карбонатов, сульфатов, высших сульфидов, сульфидирования, дегидратации.
4. Реакции с участием жидкой фазы; к ним можно отнести большое количество реакций с образованием расплавов и реакции в расплавах, таких как сульфидирование металлов жидкой серой, восстановление свинца из расплава его оксида, коллектирование ДМ расплавами свинца и сульфидов.
5. Комбинированные реакции с участием твердых, жидких и газообразных фаз.

Температура плавки. Температура является важным условием проведения ТП, влияющим на кинетику химических реакций вскрытия пробы и коллектирования. Потери ДМ, рассчитанные по результатам анализа тигельных шлаков от плавки при разных температурах с флюсами 1 и добавкой БМ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Потери ДМ со шлаком в зависимости от температуры пробирной плавки

Температура плавки, °С	Потери со шлаком, % отн.						
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Ag
1000	0,32	0,28	0,56	0,51	0,46	0,30	0,84
1050	0,32	0,27	0,54	0,49	0,46	0,30	0,90
1100	0,22	0,21	0,40	0,37	0,37	0,24	0,62
1150	0,19	0,17	0,32	0,33	0,31	0,22	0,73
1200	0,17	0,16	0,30	0,32	0,30	0,20	0,78

Из полученных результатов следует, что с повышением температуры потери ДМ со шлаком снижаются, их значение по абсолютной величине незначительно во всем проверенном диапазоне температур. Оптимальной можно считать температуру пробирной плавки 1100 °С. При этой температуре потери ниже примерно в 1,5 раза, чем при 1000–1050 °С. При более высокой температуре их величина снижается незначительно, но сокращается срок службы футеровки печи, нагревателей, тиглей и ухудшаются условия работы персонала.

Продолжительность пробирной плавки. Исследовано влияние продолжительности ТП на потери ДМ со шлаком при выбранной оптимальной температуре. Использовали флюсы 1, добавку ДМ вводили в виде штейна массой 2 г (табл. 3). В таблице приведены также рассчитанные значения коэффициентов линейной корреляции между проверяемым параметром — временем плавки и массой штейнов, величиной потерь металлов со шлаком.

По этим данным можно сделать вывод, что потери ДМ со шлаком, кроме рутения, не зависят от продолжительности плавки при ее изменении от 30 до 60 мин. Это позволяет снизить время плавки с обычно рекомендуемых 60 мин до 40–45 мин без ухудшения качества анализа. Для рутения отмечено повышение потерь с увеличением продолжительности плавки. Эти потери (не более 0,2% отн.) были значительно ниже приемлемого уровня 0,5–1,0%, поэтому причину этих потерь дополнительно не исследовали.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдать рекомендуемую крупность проб и реагентов — 0,074 мм, а также обеспечить тщательное перемешивание шихты.

Таблица 3. Потери драгоценных металлов со шлаком в зависимости от продолжительности пробирной плавки при температуре 1100 °С

Время плавки, мин	Масса штейна, г	Потери со шлаком, % отн.						
		Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Ag
30	12,08	0,072	0,067	0,078	0,099	0,092	0,80	0,66
30	12,14	0,070	0,070	0,077	0,094	0,090	0,96	0,78
35	12,04	0,054	0,054	0,067	0,133	0,079	0,57	0,80
35	12,06	0,041	0,038	0,047	0,060	0,065	0,55	0,65
40	12,29	0,164	0,155	0,165	0,176	0,177	1,16	0,66
40	12,23	0,074	0,065	0,071	0,104	0,084	1,46	0,66
50	12,38	0,087	0,088	0,108	0,188	0,114	1,62	0,65
50	12,32	0,151	0,130	0,138	0,160	0,163	1,47	0,65
60	12,22	0,094	0,091	0,096	0,180	0,114	0,96	0,65
60	12,13	0,177	0,168	0,185	0,203	0,183	1,26	0,81
Среднее	12,19	0,10	0,09	0,10	0,14	0,12	1,08	0,70
Добавка ДМ, мг	—	4,43	16,93	0,64	0,21	0,090	0,79	10,14
$R_{\text{корр от } t}$	0,47	0,60	0,61	0,62	0,82	0,61	0,51	—0,05
$R_{\text{корр Pt—Me}}$	—	—	0,99	0,98	0,76	0,99	0,55	0,08
$R_{\text{корр Pd—Me}}$	—	—	—	0,99	0,79	0,99	0,53	0,13
$R_{\text{корр Rh—Me}}$	—	—	—	—	0,82	0,99	0,54	0,15
$R_{\text{корр Ru—Me}}$	—	—	—	—	—	0,79	0,56	0,10
$R_{\text{корр Ir—Me}}$	—	—	—	—	—	—	0,54	0,06
$R_{\text{корр Au—Ag}}$	—	—	—	—	—	—	—	—0,26
$R_{\text{корр табл } P=0,95}$	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63

2.4. Способы получения коллектора

2.4.1. Получение коллектора из оксида никеля и элементной серы

Получение коллектора из оксида никеля и элементной серы — наиболее распространенный способ образования коллектора, который применяли при ТП проб, которые не содержали никель и серу или содержали их в количестве, недостаточном для получения штейна нужной массы. К таким пробам можно отнести горные породы и кварцевые, силикатные, основные, карбонатные, глинистые, окисленные руды, «богатые» материалы. Процедура сульфидирования окиси никеля парами серы изложена в [49]. Было важным выяснить влияние состава шихты на процесс сульфидирования и поведение при этом платиновых металлов, золота и серебра. Опыты повторяли с введением в шихту добавок ДМ в виде смеси концентратов ПМ или растворов. Ниже приведены типичные данные одного из экспериментов.

При 1100 °С плавил шихту, содержащую флюсы, оксид никеля, серу и добавку БМ в виде раствора. Состав шихты, г: флюсы, г: сода — 80, бура — 40, стекло — 20, оксид никеля — 20, сера — от 5 до 11. Шлаки измельчали и определяли в них содержание Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au и Ag, в одном из опытов — Os, а также Ni и S, в штейнах — Ni, S, Na.

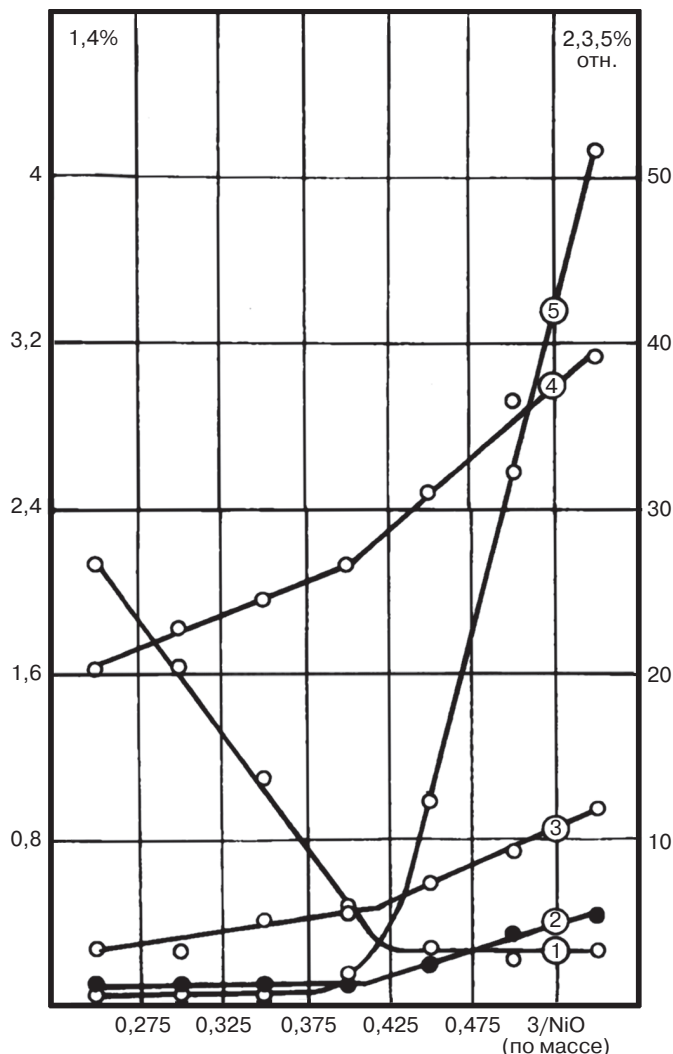


Рис. 4. Содержание никеля (1), серебра (2), серы (4), золота (5) в тигельном шлаке и десульфуризация (3) в зависимости от отношения элементарной серы к оксиду никеля в шихте

Полученные данные приведены на рис. 4. Потери всех ПМ со шлаком были незначительными — $0,4 \pm 0,2\%$ отн. и не зависели от соотношения серы к никелю в шихте и на рисунках не приведены. При соотношении серы к оксиду никеля (по массе) от 0,25 до 0,40 величины потерь золота и серебра со шлаком (0,4% отн. и 1,1% отн. соответственно) были также незначительны и примерно постоянны. При большем соотношении серы к оксиду никеля переход серебра и, особенно, золота в шлак резко возрастал, достигая, соответственно, 5,2 и 51,8% отн. при S/NiO, равном 0,55. В области 0,40–0,45 находятся точки перегиба кривых, описывающих зависимости содержания серы, никеля в шлаке и десульфуризации (рис. 4), натрия в штейне (рис. 5), в зависимости от отношения серы к оксиду никеля в шихте.

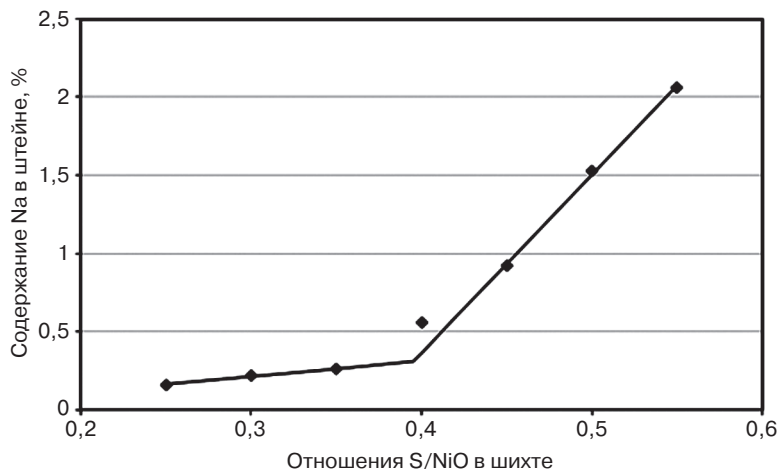
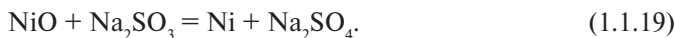
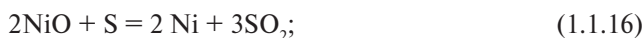


Рис. 5. Содержание Na в штейне в зависимости от отношения S/NiO в шихте

Потери Au и Ag в шлак в области их повышенных значений линейно положительно коррелируют с содержанием серы в шлаке, которое, в свою очередь, определяется отношением серы к оксиду никеля в шихте.

По полученным данным для шлака среднее значение ординат точек перегиба кривых равно $0,414 \pm 0,016$ S/NiO, что соответствует $8,28 \pm 0,32$ г серы на 20 г оксида никеля. Используя регрессионные уравнения установили, что при этом отношении серы к оксиду никеля в шихте, отношение серы к никелю в штейне (по массе) составляет $0,354 \pm 0,009$, что отвечает формуле $\text{Ni}_3\text{S}_{1,94 \pm 0,05}$. Таким образом, экспериментально установленная форма нахождения сульфида никеля в штейне для особой, или критической, точки согласуется с сульфидом никеля Ni_3S_2 — хизливудитом. В критической точке достигается полное сульфидирование оксида никеля (II) элементарной серой до низшего сульфида. Выполненные эксперименты и теоретические расчеты, приведенные ниже, позволяют предполагать следующий ход реакций и механизм потерь ДМ.

При нагревании шихты, содержащей соду (бур, кремнезем), оксид никеля и серу, происходят реакции:



Суммарная реакция имеет вид:



При содержании серы в шихте, недостаточном для полного сульфидирования оксида никеля по уравнению (20), никель может находиться в форме сульфида,

металла и оксида. Оксид никеля переходит в шлак, никель металлический — в штейн. Такой штейн называется металлизированным, а способ ТП — плавкой на металлизированный штейн.

При содовой плавке в условиях избытка серы образуется сульфид натрия. Сульфид натрия переходит как в штейновую, так и в шлаковую фазы и резко повышает растворимость в шлаке золота и, в меньшей степени, серебра, но не влияет на растворимость ПМ. Последние количественно, свыше 99,6% от введенного количества, концентрируются в сульфидной штейновой фазе.

Золото, серебро и медь находятся во второй подгруппе I группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Для них, как и натрия, характерно образование соединений одновалентного металла типа RX . Этим они отличаются от платиновых металлов, образующих три диады, которые входят в VIII группу периодической системы вместе с Fe, Co и Ni [57]:

- Ru и Os;
- Rh и Ir;
- Pt и Pd.

В цветной металлургии известно использование различной взаимной растворимости сульфидов элементов I и VIII групп — так называемая разделительная плавка [58]. По этому способу разделения меди и никеля медно-никелевый фاینштейн плавил с сульфидом натрия. Сульфиды натрия и меди образовывали шлаковидный сплав, который выделялся в самостоятельную от никелевой фазу и располагался над ней. При этом никелевый штейн-боттом содержал незначительное количество меди, золота и серебра, но ПМ и никель концентрировались в нем. Наоборот, в медно-натриевый штейн-топ переходили наряду с медью и натрием преимущественно золото и серебро. В нашем случае наблюдается аналогичная картина, но в натриевом штейне растворимость серебра ниже, чем золота, примерно на порядок.

Можно сделать основной вывод, что повышенные потери золота и серебра в шлак носят химический характер. Для их предотвращения ТП следует проводить в условиях неполного сульфидирования оксида никеля, когда образование сульфидов щелочных металлов невозможно. Как показано, это достигается при отношении S/NiO в шихте (по массе) ниже $0,414 \pm 0,016$. Но это отношение должно быть не менее 0,25. Последнее ограничение связано с двумя причинами: 1) повышением вязкости шлака, содержащего более 2–3% оксида никеля и 2) со структурой штейна: сильно металлизированный штейн при застывании имеет шероховатую поверхность и полное отделение от него шлака более трудоемко.

На основании проведенных опытов для расчета состава шихты приняли в качестве оптимального отношение S/NiO в шихте (по массе), равное 0,35–0,40 или 0,35–0,40 г серы на 1 г оксида никеля. Полученные данные позволяют объяснить причину низкой внутрилабораторной прецизионности результатов определения золота (коэффициент вариации до 67%) в [8]. Авторы получали королек сульфида никеля массой около 25 г сульфидированием 32 г карбоната никеля, что эквивалентно 20 г оксида никеля, вначале 10, затем 15 г элементной серы. Последнее количество было определено как оптимальное. В этом случае отношение серы к оксиду никеля составляло 0,50–0,75, что и приводило к потерям золота в шлак свыше 50% и, естественно, получению неудовлетворительных результатов. Вывод

авторов этой работы о неприменимости плавки на королек сульфида никеля при определении золота (определение серебра в работе не рассматривалось) следует считать ошибочным.

Эта же причина — плавка с избытком серы в шихте, которая использовалась в ряде лабораторий при международной аттестации CO SARM 65, привела к большому расхождению средних результатов определения содержания золота, характеризующемуся среднеквадратическим отклонением 104% (раздел 1).

2.4.2. Получение коллектора из оксида никеля и сульфидов железа

Получение коллектора из оксида никеля и сульфидов железа — также широко применяемый способ при определении ДМ в сульфидных рудах и продуктах их переработки [12]. В платиносодержащем сульфидном рудном сырье в разнообразных минеральных формах присутствуют сульфиды никеля, меди и железа, обычно с преобладанием последних. По мере обогащения сырья содержание в нем сульфидов железа снижается, но остается относительно высоким во многих промежуточных продуктах медно-никелевого производства. Значительное количество сульфидов железа содержат многие золотосодержащие месторождения.

Получение качественного пробирного штейна только из сульфидов пробы возможно, но не всегда целесообразно. Если при плавке образуется железный штейн, то его полное отделение от применяемого натриевого боросиликатного шлака затруднено или невозможно. Железный штейн хрупок, неоднороден по структуре. Из-за низкой вязкости и поверхностного натяжения, повышенной растворимости в шлаке такой штейн плохо формируется в королек и отсутствует четкая граница между ним и шлаком — явление так называемого срастания.

Устранение этих недостатков возможно несколькими путями. Наиболее эффективный из них — это перевод сульфида железа в оксид и его шлакование в процессе плавки. С этой целью в шихту можно ввести никель, его оксид или соль, диссоциирующую с их образованием, например, карбонат никеля. В таком случае, одновременно с переводом сульфидов железа в оксиды будет образовываться сульфид никеля, который совместно с сульфидами никеля и меди пробы, если таковые имеются, составит основу никелевого штейна-коллектора ДМ.

Опыты по определению влияния соотношения сульфидной серы к оксиду никеля в шихте на коллектирование ДМ и выбору оптимального соотношения проводили аналогично, как для системы S-NiO. Проведение ТП в условиях соотношения сульфидной серы к оксиду никеля от 0,182 до 0,801 обеспечивали введением в шихту переменного количества сульфида железа при постоянной массе оксида никеля 20 г.

Исходя из полученных данных, исследованный диапазон S/NiO можно разделить на два интервала — от 0,18 до 0,26 и от 0,29 до 0,8. Первому из них соответствовало неполное сульфидирование оксида никеля сульфидом железа. Содержание никеля в шлаке повышенное и составляло от 5,1 до 12,4% относительно введенного количества. Переход железа в штейн был равен примерно 0,8%. Второму интервалу соответствовало полное сульфидирование оксида никеля. В этой области переход никеля в шлак составлял в среднем 1,4% (отн.) и не зависел от отношения S/NiO.

Соответственно, в первой области потери Au (0,45% отн.) и Ag (2,0% отн.) были незначительными и постоянными в пределах ошибок измерений, во второй — по-

тери этих элементов возрастали в зависимости от отношения S/NiO и достигали 50 и 31 % отн. соответственно при отношении S/NiO , равном 0,80. Извлечение в штейн ПМ было высоким — 98,7–99,8% отн. в исследованном диапазоне.

Таким образом, оптимальным является диапазон отношения S/NiO в шихте от 0,22 до 0,28. В этой области штейн металлизирован и обеспечивает коллектирование как ПМ, так и Au и Ag. Как известно, высшие сульфиды при нагревании диссоциируют с образованием низшего сульфида и элементной серы. Для элементной серы найденное оптимальное отношение S/NiO равно 0,35–0,40, что следует учитывать в расчетах. При ТП следует избегать соотношения 0,255 из-за образования штейнов с повышенной шероховатостью.

2.4.3. Получение коллектора из металлического никеля и элементной серы

Основу немногочисленных, но важных технологических продуктов медно-никелевого производства составляет металлический никель, например, никелевые аноды, магнитная фракция файнштейна, никелевые катоды. Никелевые катоды обеднены ДМ и их можно использовать для получения сульфида никеля в качестве готового коллектора. Хотя целесообразнее для этих целей применять практически не содержащий ДМ карбонильный никель. Для продуктов, содержащих металлический никель, подобраны условия ТП с получением металлизированного штейна.

Опыты проводили с пробой промышленного продукта (никель порошковый), содержащего 87,0% никеля и 4,5% меди. Навески пробы массой 20 г плавил при стандартных условиях с шихтой, содержащей 100г флюсов и переменное от 5 до 11 г количество элементной серы. Пробу смешивали с серой, а флюсы засыпали сверху как покрывку, предохраняющую штейн от окисления и потерь при выливании. В шлаках после измельчения определяли содержание платины, палладия, золота и, полуколичественно, родия пробирно-масс-спектрометрическим методом с плавкой на серебряный королек, серебро в отдельных пробах — атомно-абсорбционным методом. Содержание платины, палладия и родия в шлаке было незначительным — $0,2 \pm 0,1$ % отн. и не коррелировало в исследованном диапазоне с количеством серы, введенным в шихту. Аналогичным было поведение золота при низком содержании серы в шихте. Но в интервале содержания серы от 7 до 11 г потери золота заметно и, в первом приближении, линейно возрастали. Регрессионная зависимость имела вид:

$$\Delta Au = 9,05 (Q - 6,96) = 166 (G - 0,369),$$

где ΔAu — величина потерь золота в шлак, % отн.; Q — количество элементной серы в шихте, г; G — отношение элементной серы к никелю и меди по массе в шихте.

Принимая в качестве допустимых потери золота $\leq 0,5$ % отн., из уравнения легко найти значения $Q = S \leq 7,02$ г и $G = S/(Ni + Cu) \leq 0,372$, при которых это условие выполняется.

Содержание серебра определяли выборочно, так как в предыдущих опытах для системы $S-NiO$ и $FeS-NiO$ установлено тождество областей количественного извлечения золота и серебра и возможность их несовпадения для аналогичной системы $S-Ni$ трудно предполагать. Результаты анализа подтвердили, что условие $G \leq 0,372$ гарантирует практически полное извлечение в штейн всех ДМ. Для расчета шихты отношение серы к никелю в шихте по массе приняли равным 0,37 как

оптимально, или 7,4 г элементной серы на 20 г металлического никеля в виде мелкодисперсного порошка.

Теоретически для получения сульфида никеля Ni_3S_2 по реакции



на 20 г никеля необходимо 7,28 г элементной серы, что соответствует отношению серы к никелю по массе 0,363. Найденное экспериментально 0,372 и теоретическое значение 0,364 хорошо согласуются между собой, если учесть еще и десульфуризацию при плавке – 2–5% отн. (0,15–0,36 г).

При количестве серы, необходимом для получения сульфида Ni_3S_2 , становится возможным образование сульфида натрия, который, распределяясь между штейновой и шлаковой фазами, является причиной повышенной растворимости золота и серебра в шлаке. Имеется, как и следовало ожидать, аналогия с системой S-NiO.

При сульфидировании проб типа анодного никеля в виде стружки размером до 5–10 мм следует учитывать десульфуризацию, которая будет значительно выше 2–5% из-за большего времени, требуемого для сульфидирования крупных частиц. Для таких образцов рекомендуется определять требуемую массу серы путем пробной плавки или плавить их с бурой в качестве флюса и покрывки.

2.4.4. Плавка с монофлюсом – бурой

Как установлено, при плавке с содой и избытке серы возможны повышенные потери золота и серебра вследствие образования растворимого в шлаке натриевого или железонатриевого штейна. В [59] предложено в качестве флюса использовать только буру, исключив соду из состава шихты. В развитии этой идеи был разработан ГОСТ Р 55558-2013 «Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн» [60].

Были проведены расчеты по распределению натрия и железа между продуктами, образующимися в процессе тигельной плавки на никелевый штейн, с помощью комплекса программ и баз данных для термодинамического анализа FactSage, разработанного Centre de Recherche en Calcul Thermochimique, Канада, совместно с GTT-Technologies, Германия (результат объединения известных программ F*A*C*T и ChemSage). Использована версия комплекса 6.2 и базы данных FTmisc, FToxid от 2010 года. Для расчетов выбраны модели плавки с бурой и содой руды с высоким содержанием сульфида железа (пирротиновая руда).

Таблица 4. Состав шихты для термодинамического расчета состава продуктов тигельной плавки с бурой и содой

Номер модели расчета	Масса компонента шихты, г					
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2CO_3	SiO_2	NiO	FeS	S
1 – бура	50	Нет	10	20	10	0–11 шар 1
2 – сода	Нет	50	10	20	10	0–11 шар 1

В табл. 5, 6 приведены расчетные значения распределения натрия между продуктами плавки с бурой и содой.

Таблица 5. Распределение натрия между продуктами плавки (1200°C), % отн., бура

Серра обща, г	3,65	4,65	5,65	6,65	7,65	8,65	9,65	10,65	11,65	12,65	13,65	14,65
S/NiO	0,183	0,233	0,283	0,333	0,383	0,433	0,483	0,533	0,583	0,633	0,683	0,733
Штейн												
Na ₂ S(liq)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Итого	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Шлак												
Na ₂ O	8,347	8,301	8,267	8,246	8,241	8,246	8,253	8,262	8,272	8,285	8,298	8,312
NaBO ₂	91,62	91,67	91,70	91,72	91,71	91,68	91,63	91,59	91,56	91,55	91,55	91,55
Na ₂ S	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005	0,009	0,011	0,012	0,012	0,011	0,010
NaBS ₂	0,026	0,023	0,021	0,022	0,033	0,061	0,097	0,123	0,134	0,131	0,119	0,105
Итого	100,00	100,00	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98

Таблица 6. Распределение натрия между продуктами плавки (1200 °C) % отн., сода

[illegible]

Из полученных данных следует, что при плавке с бурой натрий в виде сульфидов и сульфатов в штейне и шлаке практически отсутствует. При содовой плавке доля натрия в виде сульфида в шлаке растет в степенной зависимости от соотношения S/NiO , причем при $S/NiO = 0,68$ и выше на границе никелевый штейн – шлак образуется натриевый штейн. Значительная часть натрия от 8 до 15% в виде сульфата образует самостоятельную фазу на поверхности шлака. На рис. 6 показано распределение натрия в шлак в виде сульфида в зависимости от отношения S/NiO при плавке с бурой и содой.

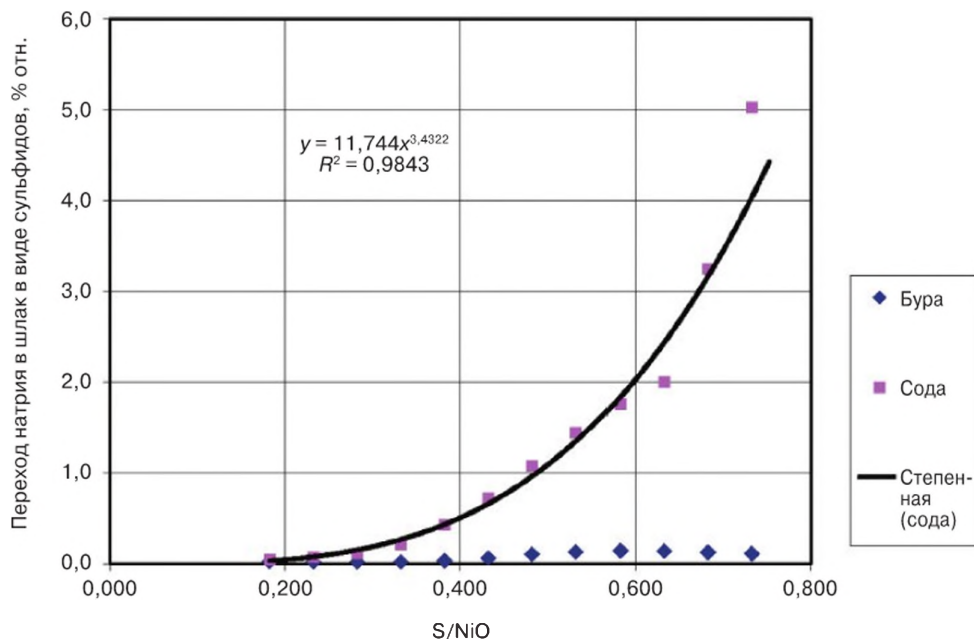


Рис. 6. Переход натрия в шлак в виде сульфида при плавке с бурой и содой

В табл. 7, 8 приведены расчетные значения по распределению железа при плавке с бурой и содой, модель 1 и 2 соответственно.

Из полученных результатов следует, что при плавке с бурой железо в виде сульфидов в шлак практически не переходит, оно распределено между штейном в форме сульфида и шлаком в форме оксида. При увеличении соотношения S/NiO пропорционально увеличивается доля железа в штейне, так как после сульфидирования никеля избыток серы расходуется на сульфидирование железа. При плавке с содой при соотношении S/NiO , равном 0,283, железо в виде сульфидов присутствует в шлаке на уровне 0,1% относительно железа общего и растет по степенной зависимости от увеличения S/NiO , а при S/NiO , равном 0,683 и более, образуется самостоятельная фаза – железный штейн.

Сопоставление расчетных данных по распределению натрия и железа по продуктам плавки с бурой и содой позволяет сделать вывод, что при плавке с бурой в шлаке не образуются сульфиды натрия и железа, а также железо-натриевый штейн, что гарантирует отсутствие повышенных потерь Au и Ag со шлаком.

Теоретические расчеты были проверены в ходе следующего эксперимента по оценке потерь платиновых металлов и золота со шлаком при плавке с бурой при различной температуре.

Были подготовлены и сплавлены при температуре от 1000 до 1200 °С шихты состава: 0,5 г ГСО КП-1 2208-91П, 0,5 г ГСО КП-3 2368-91П, 20 г сульфида никеля (Ni_3S_2) и 200 г буры плавленной. Ожидаемое содержание ДМ в штейнах от основной плавки рассчитали, исходя из их аттестованных значений (табл. 9, 11) и результатов анализа шлаков. Анализ тигельных шлаков выполнен масс-спектрометрическим методом после коллектирования ДМ в никелевый штейн (табл. 10).

Таблица 9. Содержание ДМ в ГСО состава

ГСО	Аттестованное значение, массовая доля, %					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au
КП-1 2208-91П	12,32	46,86	0,5	0,21	0,075	3,05
КП-3 2368-91П	0,064	0,33	1,08	1,94	13,91	0,015

Таблица 10. Содержание ДМ в тигельном шлаке от плавки с бурой в качестве флюса в зависимости от температуры

Температура, °С	Содержание в шлаке, г/т					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au
1000	1,08	3,78	0,20	0,29	1,71	0,25
1050	0,99	3,54	0,19	0,27	1,64	0,24
1100	0,71	2,83	0,15	0,20	1,33	0,21
1150	0,59	2,12	0,13	0,18	1,22	0,18
1200	0,56	2,12	0,12	0,16	1,01	0,15

Таблица 11. Содержание ДМ в штейнах от плавки с бурой в качестве флюса в зависимости от температуры

Температура, °С	Масса штейна, г	Содержание в штейне, г/т					
		Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au
1000	20,27	3044	11603	388	527	3433	754
1050	20,32	3037	11577	387	526	3425	752
1100	20,35	3036	11567	387	526	3423	751
1150	20,28	3047	11614	388	528	3436	754
1200	20,21	3044	11603	388	527	3433	754

По полученным данным (табл. 10, 11) были рассчитаны коэффициенты распределения K_p по формуле

$$K_p = \frac{C_{\text{шл}}}{C_{\text{шт}}}, \quad (1.1.22)$$

где $C_{\text{шл}}$ — содержание компонента в шлаке, г/т; $C_{\text{шт}}$ — содержание компонента в штейне, г/т.

Значения K_p приведены в табл. 12 и на рис. 7.

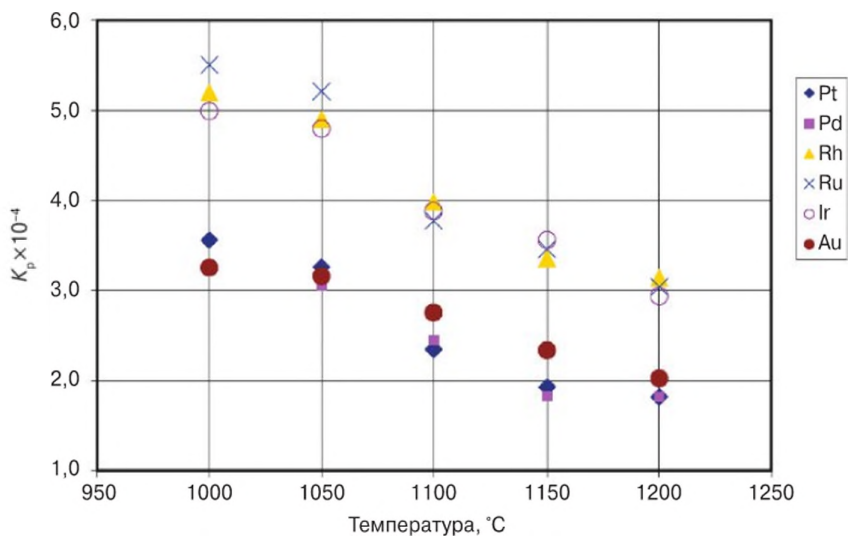


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения ДМ между шлаком и штейном при плавке с бурой в зависимости от температуры

Таблица 12. Коэффициенты распределения ДМ между шлаком и штейном при плавке с бурой в зависимости от температуры

Температура, °C	Коэффициент распределения $K_p \times 10^4$					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au
1000	3,6	3,3	5,2	5,5	5,0	3,3
1050	3,3	3,1	4,9	5,2	4,8	3,2
1100	2,3	2,4	4,0	3,8	3,9	2,8
1150	1,9	1,8	3,4	3,5	3,6	2,3
1200	1,8	1,8	3,1	3,0	2,9	2,0

Из полученных данных видно, что при увеличении температуры коэффициенты распределения и, соответственно, потери ДМ со шлаками уменьшаются. Несложно рассчитать потери ДМ со шлаками (Π) в зависимости от температуры плавления (табл. 10) в относительных процентах по формуле:

$$\Pi_i = \frac{M_{\text{шл}}}{M_i} \cdot 100, \quad (1.1.23)$$

где $M_{\text{шл}}$ — масса i -го компонента в шлаке; M_i — масса i -го компонента в шихте.

Таблица 13. Потери ДМ со шлаком при плавке с бурой в зависимости от температуры

Температура, °C	Потери ДМ со шлаками (Π), % отн.					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au
1000	0,35	0,32	0,51	0,54	0,49	0,32
1050	0,32	0,30	0,48	0,51	0,47	0,31
1100	0,23	0,24	0,39	0,37	0,38	0,27
1150	0,19	0,18	0,33	0,34	0,35	0,23
1200	0,18	0,18	0,31	0,30	0,29	0,20

Из полученных данных следует, что при плавке с бурой относительные потери Pt, Pd и Au со шлаком по величине практически совпадают. Аналогичная ситуация с другой группой элементов – Rh, Ru и Ir. При этом потери редких спутников платины примерно в 1,5–2 раза выше. Эти результаты можно интерпретировать как потери за счет химического растворения в шлаке, в данном случае в буре. Можно сделать вывод, что растворимость драгоценных металлов в буре (в шлаке) с повышением температуры снижается. Аналогичное заключение можно сделать по результатам потерь ДМ в натриевый боросиликатный шлак (табл. 2) за исключением золота, на величину потерь которого в большей степени влияет содержание в шлаке вторичных сульфидов натрия и железа.

Как установлено, никелевые штейны с повышенным содержанием сульфида железа плохо растворяются в соляной кислоте. По этой причине при плавке с бурой медно-никелевых продуктов с содержанием серы более 7,5% и навеске массой 50 г при массе штейна 20 г в состав шихты рекомендуется вводить оксид никеля для перевода сульфидов железа в оксиды.

2.5. Оптимальные условия растворения никелевого штейна и получения концентрата драгоценных металлов

Важным достоинством никелевого штейна является возможность группового разделения драгоценных металлов и основы коллектора при обработке его кислотой, не являющейся окислителем сульфидной серы. Для этой цели предложено использование соляной или разбавленной серной кислоты [16, 17].

Скорость и полнота растворения штейна зависят от многих факторов: крупности частиц, химического состава, концентрации кислоты, отношения жидкого к твердому (Ж/Т), температуры процесса. Коллектор после охлаждения и взвешивания измельчают, как правило, в вибрационной мельнице (рис. 8).

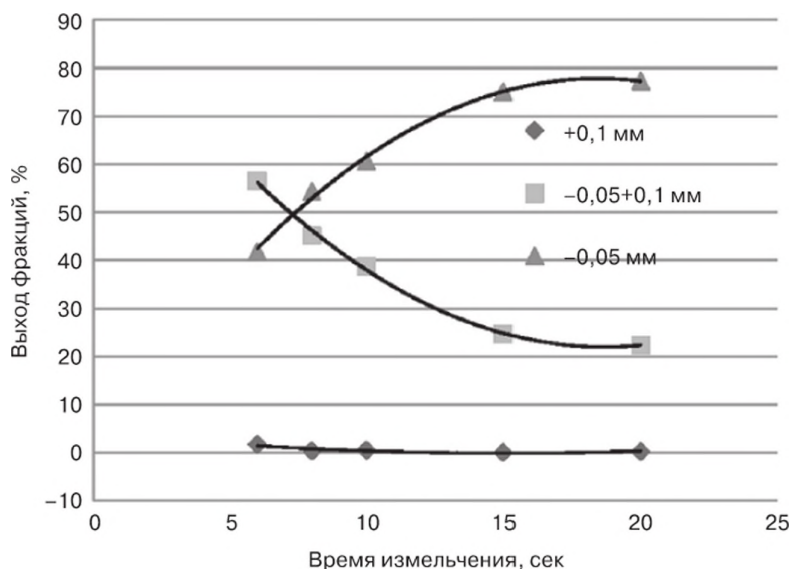


Рис. 8. Выход фракций штейна в зависимости от времени измельчения

В отличие от металлических коллекторов, физико-механические свойства сульфидов никеля и меди — хизлевудита и халькозина, составляющих основу штейна, благоприятны для измельчения и, следовательно, для значительного увеличения площади частиц пробы и скорости их растворения. При тонком измельчении такого типа сульфидов удельная площадь может достигать $6 \text{ м}^2/\text{г}$ материала. Кроме того, за счет измельчения возрастает химическая активность за счет фазовых превращений (процесс активирования) [61]. Измельченный штейн однороден по содержанию ДМ, что позволяет использовать при растворении его часть.

Растворение в разбавленной серной кислоте происходит быстро, но в остатке остаются сульфиды тяжелых цветных металлов (меди, свинца), труднорастворимые в кислотах, и относительно много никеля. ДМ при обработке штейна в серной кислоте не растворяются. Такой способ концентрирования ДМ нашел применение при определении низких содержаний серебра атомно-абсорбционным методом.

Растворение штейна при нагревании в концентрированной соляной кислоте предпочтительнее. Сульфиды никеля, меди и серебра в виде хлоридов или хлоридных комплексов растворяются с выделением сероводорода. После прекращения растворения раствор, содержащий осадок ДМ, фильтровали под вакуумом через стеклянный тигель с пористой пластинкой (тигель Шотта). Использовали тигли с минимальной пористостью, чтобы исключить прохождение мелкодисперсного осадка через поры тигля. При использовании для фильтрования вместо тиглей Шотта фарфоровых тиглей Гуча и одноразовых стекловолоконных фильтров пористостью $0,7 \text{ мкм}$ или фторопластовых фильтров $2\text{--}5 \text{ мкм}$ эта операция проще и надежнее и допускает возможность фильтрования горячих растворов.

Скорость растворения штейна, в целом, высокая. Навеска штейна массой 10 г со средним и высоким содержанием ДМ растворяется в течение $12\text{--}20 \text{ мин}$, а такая же навеска от плавки «холостого» опыта — в четыре-пять раз дольше. Это можно объяснить дефектами строения кристаллической решетки штейна, возникающими при фазовых превращениях при охлаждении сплава и выделении металлической фазы, содержащей драгоценные металлы.

Для практически полного перевода неблагородных металлов в раствор достаточно 10 см^3 концентрированной соляной кислоты на 1 г штейна. При солянокислом растворении в раствор переходит до $95\text{--}99,8\%$ серебра, вероятно, в виде комплекса $\text{H}[\text{AgCl}_2]$. Коэффициент концентрирования ДМ при растворении достигает $5 \cdot 10^4$ при содержании платиновых металлов и золота в нерастворимом остатке до $40\text{--}60\%$.

3. Пробирное концентрирование с использованием свинцового коллектора

Свинец является классическим коллектором ДМ. Обычно его вводят в шихту в виде оксида свинца (глет).

В качестве флюсов при тигельной плавке стандартно применяют соду кальцинированную, буру и кварц (кварцевый песок или стекло). Сода относится к основным флюсам, бура и кварц — к кислым. Их соотношение по массе рассчитывают или подбирают таким образом, чтобы образующийся шлак с учетом основных и кислых окислов пробы имел кислотность $1,5\text{--}2$, рассчитанную по коэффициентам, приведенным в [5]. При массовом анализе индивидуальный расчет флюсов для каждой

пробы нераслен. Можно рекомендовать использование двух-пяти «стандартных» смесей флюсов, в том числе, аналогичные примененным при плавке на никелевый штейн. Смесь 1 содержала соду, буру и кварц в соотношении (по массе): 1:0,5:0,25. Для плавки навесок пробы до 25 г включительно использовали 100 г флюсов, при навеске от 30 до 50 г — 120 г смеси соды и буры, кварц по необходимости.

Смесь 2 содержала соду, буру в соотношении (по массе) 1:1,5. Для особо тугоплавких проб типа хромитов увеличивали соотношение навеска: флюсы до 1:5–10. Для плавки навесок менее 25 г на 90 г флюсов вводили 15 г кварца.

Шихту плавят в шамотных тиглях при температуре 1050–1200 °С в течение 40–60 мин, расплав выливают в стальные или чугунные изложницы для охлаждения. Отбивают свинец (веркблей) от шлака и, при необходимости, проводят очистку веркблея от примесей шерберованием. Шихту можно загружать как в тигли комнатной температуры, так и разогретые до рабочей температуры печи.

В процессе плавки свинец восстанавливается до металла и, при правильном проведении процесса, концентрирует все драгоценные металлы. Шлак при плавке особо ответственных проб переплавляют, в основном, для доизвлечения редких спутников платины — родия, рутения и иридия. Обычный вес свинцового коллектора (веркблея) составляет 20–40 г. Сокращение массы свинцового веркблея достигается при его шерберовании или купелировании.

Шерберование и купелирование — процесс окисления свинца кислородом воздуха в шербере — керамической чашке или капели из магнезита или костной муки при нагревании в печи при температуре 900–950 °С и доступе воздуха.

Шерберная плавка является достаточно простой операцией пробирного анализа, протекает в течение 30–40 мин, в некоторых случаях используется как самостоятельный метод плавки небольших навесок с высоким содержанием ДМ или, в основном, для очистки свинцового сплава от вредных примесей. Существуют различные варианты проведения этой процедуры. Можно рекомендовать следующий способ. В небольшую керамическую чашку диаметром 5–8 см (шербер) помещают свинцовый веркблей и 1–2 г смеси буры и соды (1:1). Шербер устанавливают в печь с температурой 950 °С. При высокой температуре свинец и примеси окисляются кислородом воздуха и образующимся глетом. Продукты реакции — оксиды переходят в шлак, который постепенно, по мере увеличения его массы, закрывает зеркало свинцового расплава. Процесс шерберования заканчивается, когда шлак полностью закроет поверхность свинца. Обычно это занимает не более 40 мин. Свинцовый сплав отбивают от шлака и купелируют.

При **купелировании** веркблей с небольшим содержанием примесей помещают в разогретую до 900–950 °С капель из магнезита или костной муки. При высокой температуре свинец и примеси окисляются и впитываются капелью, на поверхности капели в виде королька остается сплав ДМ — сплав Доре или серебряный королёк. Материал капели должен быть непроницаемым для металлов. При купелировании практически без потерь в серебряном корольке коллектируются Pt, Pd, Au и Ag. Остальные ДМ теряются в различных количествах либо в виде летучих соединений, либо за счет впитывания материалом капели [62], поэтому определение их содержания предложено проводить с использованием сокращенного свинцового веркблея: процесс окисления свинца прекращают при остатке его на капели

0,01–0,1 г. Микрорентгеноспектральным и радиографическим методами доказана неоднородность распределения ДМ, кроме Au, в свинцовом сплаве [63, 64], что не позволяет использовать при анализе только часть королька.

При классическом пробирном методе анализа с гравиметрическим окончанием нижняя граница определения содержания золота не превышает 0,1 г/т. Использование инструментальных методов увеличивает набор определяемых ДМ и чувствительность их определения на 1–2 порядка.

3.1. Влияние состава проб на концентрирование драгоценных металлов при плавке на свинцовый коллектор

При плавке на свинцовый коллектор следует учитывать содержание в навеске пробы ряда «вредных» элементов: серы, углерода общего, меди, никеля, кобальта, мышьяка, сурьмы, олова. Влияние породообразующих тугоплавких оксидов рассмотрено на примере кварца, содержание которого в золотосодержащих рудах может достигать 60–80%

Кварц. Кварц до определенного содержания не затрудняет пробирную плавку. Более того, некоторое количество кварца в шлаке улучшает качество последнего из-за образования более легкоплавких соединений типа фаялита $2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$, снижения плотности и повышения коэффициента термического расширения шлака, что способствует разделению коллектора и шлака. Однако при его избытке в шихте вязкость и температура плавления шлаков повышаются, возрастают механические потери коллектора и, соответственно, ДМ со шлаком. Для определения минимально допустимого соотношения флюсов и кварца готовили шихту, содержащую навеску золотосодержащей руды месторождения Кючус массой 50 г (SiO_2 – 70%), переменное количество флюсов, глет – 50 г, декстрин – 3 г, серебро азотнокислосое 0,01 г. В качестве флюсов использовали смесь соды и буры (2:1). Отношение флюсов к навеске изменяли от 1,7 до 4,3. Шихту плавил при стандартных условиях, веркблс купелировали при 930 °С с получением серебряных корольков и определяли в них содержание золота весовым методом. Результаты представлены в табл. 14.

Таблица 14. Влияние соотношения флюсов и навески в шихте на результаты определения содержания золота

Отношение по массе (сода + бура)/навеска	Масса веркблея, г	Содержание золота, г/т	Характеристика шлака
1,7	39,6	28,0	Шлак вязкий. Небольшие механические потери свинца
2,1	42,9	29,6	Шлак нормальной вязкости
2,6	42,7	29,4	То же
3,0	41,2	29,2	«
3,4	42,5	29,7	«
3,9	41,5	29,5	«

Из полученных результатов следует, что вязкость шлака начинает увеличиваться при отношении флюс/навеска менее 1,5–2. При отношении равном 1,7 в шлаке наблюдаются мелкие корольки свинца вследствие механических потерь

коллектора. Это привело к потерям золота со шлаком до 5% (отн.). Начиная с отношения 2,1 и выше — шлаки жидкотекучие, механических потерь свинца не наблюдали, результаты анализа золота не зависели от соотношения флюсов к навеске.

Сера. Содержание серы в природных объектах в виде пирита, пирротина, халькопирита, пентландита, халькозина может составлять до 40%.

Сера взаимодействует со свинцом с образованием сульфида свинца, который после выливания расплава в изложницу образует на поверхности веркблея шлаковидный слой штейна, содержащий ДМ. Штейн из-за хрупкости может попасть в шлак при отбивании последнего от веркблея. Задачу по предотвращению такого рода потерь драгоценных металлов можно разделить на две — не допускать образование штейна, что достигается окислительным обжигом пробы или ее плавкой с добавлением селитры, а если он образовался — перевести сульфид свинца в металлический свинец.

Окислительный обжиг пробы является самым распространенным способом снижения содержания сульфидной серы. Навеску пробы в керамической или фарфоровой чашке помещают в печь и нагревают ее до 600–850 °С со скоростью, исключающей спекание, выдерживают при конечной температуре 60–90 мин. Как правило, уже при 600 °С содержание серы в огарке снижается до уровня 1–2%, не влияющего на дальнейшее концентрирование. В отдельных случаях при обжиге образуются сульфаты, но они при тигельной плавке практически не растворяются в шлаке, образуют на его поверхности белый слой солей с низкой вязкостью, не мешающий коллектированию.

Плавка с селитрой. Для снижения возможности образования сульфида свинца используют плавку с селитрой (KNO_3 или NaNO_3), последняя при нагревании свыше 400 °С разлагается с выделением кислорода, окисляющего сульфиды и металлы. Окислительное действие реактива выражается количеством металлического свинца, окисляемого 1 г окислителя. Для селитры оно равно 4. Применение селитры может приводить к потерям ДМ из-за бурного кипения расплава [5]. Данный способ по ряду причин используется редко.

Для определения допустимого количества серы в навеске, не влияющего на концентрирование ДМ, в шихту вводили от 0,5 до 5 г серы в виде порошка и плавил с навеской пробы руды месторождения Кучюс. Веркблеи при содержании серы в шихте до 2,5 г полностью без потерь отделялись от шлака, после чего их купелировали. При содержании 3,0 г и более на поверхности веркблея образовывался хрупкий слой штейна, отделить который от шлака было затруднительно. В расчете на 50-граммовую навеску это соответствовало продуктам с содержанием серы 6–10%. Для очистки таких веркблеев от серы использовали шерберную плавку.

В шербер помещали веркблей с прилипшим штейном и частью шлака, добавляли 1–2 г смеси соды и буры в соотношении (1:1). При нагревании часть свинца окислялась кислородом воздуха. Реакция между оксидом и сульфидом свинца протекает с образованием металлического свинца и сернистого газа:



Таблица 15. Влияние серы на результаты определения содержания золота в руде с применением только тигельной или тигельной и шерберной плавки совместно

Масса серы в шихте, г	Масса веркблея, г	Результат шерберования	Содержание Au, г/г
0,5	42,7	Не применяли	29,7
1,0	43,9	Не применяли	30,3
2,0	42,9	Не применяли	29,0
2,5	41,2	Не применяли	29,7
3,0	Свинец и слой штейна 5 мм	Свинец 36,9 г	30,0
4,0	Свинец и слой штейна 8 мм	Свинец 29,8 г	30,0
5,0	Свинец и слой штейна 10 мм	Свинец 26,8 г	30,3

Дальнейший анализ выполняли гравиметрическим методом. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при использовании только тигельной плавки допустимое содержание серы в пробах при данной шихте и навеске 50 г составляет 5%, при более высоком ее содержании необходимую точность результатов ДМ может обеспечить дополнительная операция – шерберование веркблея.

Медь. Содержание меди в рудах может достигать 10–15%, в медных концентратах до 30%. Известно, что при тигельной плавке медь переходит в свинцовый сплав и может вызывать затруднения при купелировании веркблея. Рекомендации по пробирному концентрированию ДМ для медистых материалов не всегда достаточно обоснованы. Поэтому было выполнено исследование поведения меди при тигельной и шерберной плавке и купелировании. В опытах использовали стандартные шихту и условия плавки. Медь в шихту вводили в виде мелкодисперсного металлического порошка массой от 0,7 до 5,0 г. Проводили по два параллельных опыта. Веркблеи от опыта 1 сохраняли для дальнейших исследований операции шерберования. Все веркблеи от параллельного опыта 2 купелировали.

Из полученных результатов следует, что при тигельной плавке медь на 98% отн. переходит в веркблей вне зависимости от ее содержания в шихте. При купелировании веркблеев медь при ее содержании до 8,3% окисляется и вместе с оксидом свинца впитывается в капель. При содержании меди более 10% она в виде черной оксидной пленки остается на поверхности капли и препятствует образованию серебряного королька. Более высокое содержание меди может привести к получению медного сплава (табл. 16).

Таблица 16. Поведение меди при тигельной плавке и купелировании

Номер п/п	Тигельная плавка						Результат купелирования
	Масса веркблея, г			Медь			
				Введено в шихту, г	Найдено в веркблее		
	Опыт 1	Опыт 2	Среднее		г	%	
1	45,4	43,0	44,2	0,70	0,68	97	Ag королек
2	44,8	43,2	44,0	1,00	0,99	99	Ag королек
3	45,1	45,8	45,5	1,50	1,38	92	Ag королек
4	45,4	46,8	46,1	2,0	1,93	97	Ag королек
5	46,8	45,9	46,4	2,5	2,56	102	Ag королек
6	46,7	46,2	46,5	3,0	2,93	98	Ag королек
7	47,4	47,5	47,5	4,0	3,93	98	Ag королек
8	48,4	49,3	48,9	5,0	4,84	97	Оксид меди

Все веркблеи от опыта 1 шерберовали при стандартных условиях. При шерберовании свинец и медь частично окислялись и переходили в шлак. Полученные результаты представлены в табл. 17 и на рис. 9.

Таблица 17. Зависимость очистки веркблеев от меди с различным ее содержанием при шерберной плавке

Номер п/п	Состав веркблея								Переход Си в шербер- ный шлак, % отн.
	До плавки				После плавки				
	Масса веркблея, г	C _{cu} , %	Масса, г		Масса веркблея, г	C _{cu} , %	Масса, г		
			Свинец	Медь			Свинец	Медь	
1	45,4	1,49	44,7	0,68	29,3	1,44	28,9	0,42	38
2	44,8	2,22	43,8	0,99	28,6	2,46	27,9	0,70	29
3	45,1	3,05	43,7	1,38	30,1	3,39	29,1	1,02	26
4	45,4	4,26	43,5	1,93	30,1	4,93	28,6	1,48	23
5	46,8	5,47	44,2	2,56	20,0	8,30	18,3	1,65	35
6	46,7	6,27	43,8	2,93	22,6	8,27	20,7	1,87	36
7	47,4	8,3	43,5	3,93	23,1	10,5	20,7	2,43	38
8	48,4	10,0	43,6	4,84	25,8	13,5	22,3	3,48	28
Среднее									32

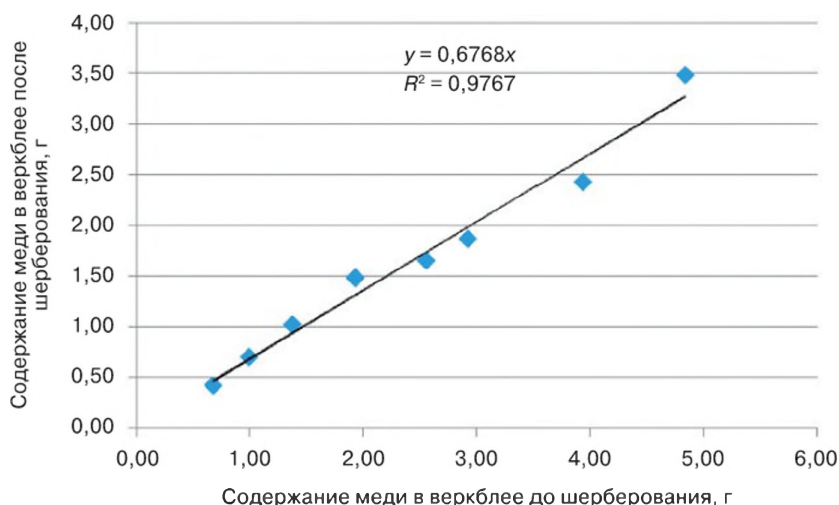


Рис. 9. Снижение массы меди в свинцовом веркблее при шерберовании

Из полученных результатов видно, что скорость окисления свинца выше, чем меди, что объясняется более низким сродством меди, чем свинца, к кислороду [65]. Относительное содержание меди в веркблее возрастает, но по массе снижается на 30–40% по сравнению с исходной. В опытах 7 и 8 (табл. 17) в веркблеях после шерберования содержание меди было критическим для нормального процесса купелирования. Для подтверждения этого каждый из сплавов разделили на две части и провели их купелирование, добавив в одну из частей по 10 г свинца, тем самым снизив содержание меди в них до безопасного уровня 5,3 и 6,8% соответственно.

Купелирование сплавов с содержанием меди 10,5 и 13,5% привело к отрицательным результатам из-за образования пленки оксида меди на капли. При купелировании вторых половинок этих же сплавов, разбавленных в два раза свинцом, были получены серебряные корольки без каких-либо затруднений, так же как и при купелировании остальных веркблейев.

Следовательно, допустимое содержание меди в веркблехах не более 8%.

Никель. Содержание никеля в рудах и продуктах обогатительных фабрик не превышает 4–8%. Его содержание в навеске до 0,4 г не влияет на результаты анализа. При повышенном содержании никель эффективно удаляется путем шерберования веркблеса.

Мышьяк и сурьма. Их содержание может достигать в рудах 10–20%, в концентратах 50%. Исследование поведения мышьяка и сурьмы в процессе обжига (опыты выполнены к.х.н. А. В. Мандругиным) проводили на двух пробах: гравитационном концентрате (мышьяк входит в состав, в основном, в виде арсениопирита (рис. 10), исходное содержание мышьяка 15,7%, сурьмы 0,11%) и сурьмянистом концентрате (рис. 11) (сурьма входит в состав, в основном, в виде антимонита), разбавленном в 3 раза кварцем (содержание сурьмы 17,5%, мышьяк не определяли).

Из полученных результатов следует, что обжиг является эффективным способом удаления мышьяка из проб при условии, что мышьяк входит в состав проб в сульфидной форме. В случае сурьмы обжиг приводит лишь к незначительному снижению ее содержания в огарке, однако существенно повышается возможность ее перехода в шлак в виде оксида при тигельной плавке

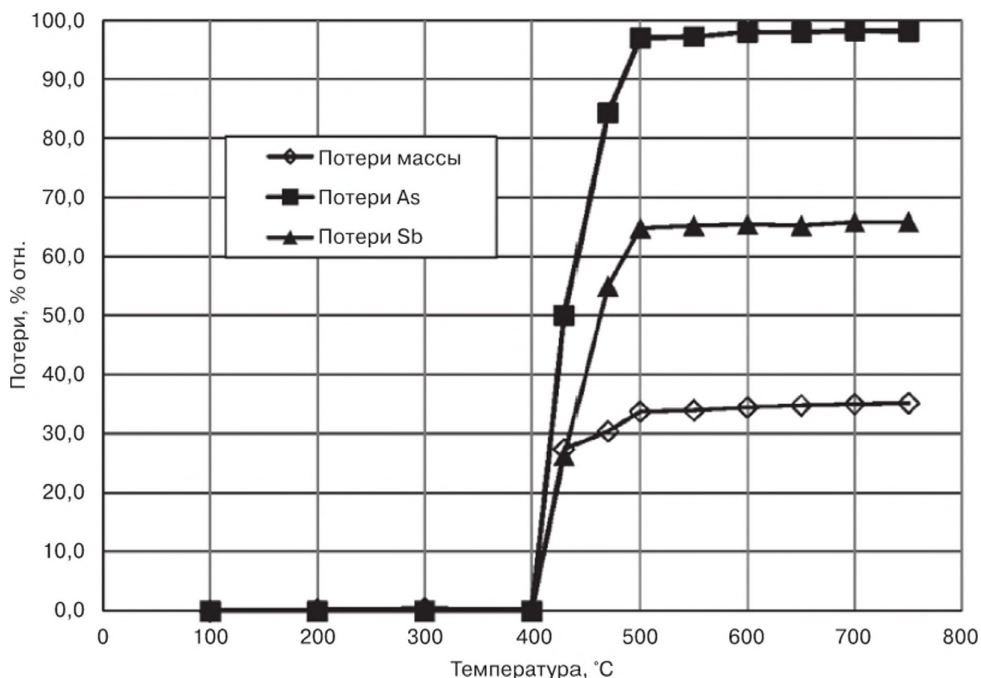


Рис. 10. Потери массы, мышьяка и сурьмы в зависимости от температуры обжига для арсениопиритовой пробы

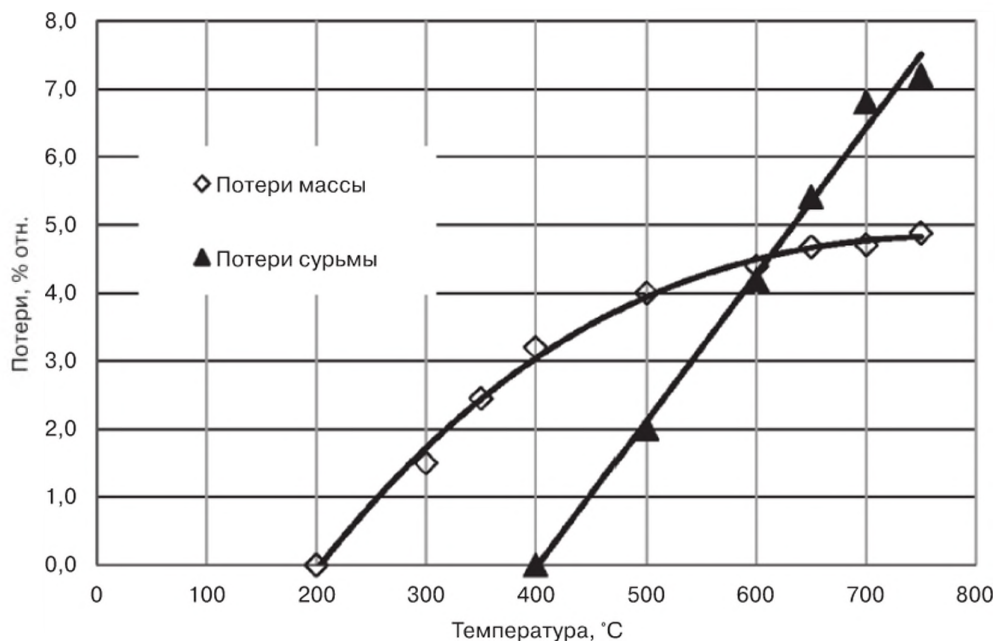


Рис. 11. Потери массы и сурьмы в зависимости от температуры обжига для сурьмянистой пробы

Органический углерод. Типичное содержание в рудах до 2%, в отдельных флотоконcentратах и промпродуктах — до 18%. Известно [5], что из-за сложности удаления серы и углерода применяют различные виды обжига: окислительный, сульфатизирующий с добавками, двухстадийный, высокотемпературный (до 800–850 °C). Операция обжига занимает от 1,5 до нескольких часов, зачастую требует периодического перемешивания пробы, чтобы не допустить ее спекания. При плавке с селитрой надо определять содержание восстановителей в пробе. Но из-за влияния химического и гранулометрического состава пробы и флюсов, а также других факторов на процесс окисления, часто требуется проведение пробной плавки с экспериментальным определением восстановительной способности пробы. Очевидно, что такие процедуры увеличивают затраты на анализ и его продолжительность, могут приводить к потерям ДМ. Некий парадокс методик с обжигом и тигельной плавкой с селитрой заключается в том, что, предварительно удаляя восстановители пробы, затем в шихту вводят другие восстановители — муку (декстрин, крахмал).

К особенностям второго мешающего элемента — углерода — следует отнести очень высокую температуру плавления (около 2800 °C) и его практическую нерастворимость в кислотах, компонентах шихты, шлаке и коллекторе. В ряде случаев органический углерод может находиться в форме углеводорода, например битумена или керогена. При тигельной плавке таких материалов, на наш взгляд, может происходить процесс, подобный газификации угля или мазута, при котором получают восстановительный генераторный газ [58]. Таким образом, фактическая восстановительная способность материалов, содержащих углерод в форме углеводорода, может быть до 1,5 раза выше рассчитанной по результатам анализа углерода и его ВС.

Такой эффект отмечен, например, при плавке шихты с использованием декстрина и многократного избытка глета.

Уникальность методик тигельной плавки заключается в том, что для получения коллектора из глета шихта всегда должна содержать восстановитель. Вместо введения в шихту восстановителя предложено использовать восстановители пробы — органический углерод и серу. Получение коллектора — металлического свинца возможно только при условии, что углерод и (или) сера пробы прореагировали с глетом, при этом ассоциированные с восстановителями ДМ, если такие имелись, и проба в целом будут «вскрыты». Причем вскрытие ДМ (диссоциация соединений, разрыв химических связей, фазовые превращения) и образование коллектора будет происходить практически одновременно и совместно, что обеспечит максимальный контакт между ДМ и свинцом и должно улучшить извлечение ДМ. Образование коллектора за счет восстановителей пробы позволяет утверждать, что «улетучивания», «возгонки» углерода и ассоциированных с ним ДМ «в карбонильных и карбонильно-галогенидных формах», как считают некоторые авторы, в ходе плавки не происходит. Основное заблуждение при анализе углеродсодержащих продуктов заключается в том, что сырье содержит ДМ, но выделить и вскрыть их существующими, в том числе, пробирными методами невозможно или при вскрытии они теряются. Серьезных доказательств таким утверждениям не приводится. Применяя «уникальные» методы вскрытия, как правило, без отделения матричных элементов, находят значимые содержания ДМ (г/т) в самых неожиданных продуктах [66, 67, 68, 69], что не подтверждается классическими аттестованными методами.

В данном разделе рассмотрены вопросы тигельной плавки с концентрированием ДМ в свинцовый или свинцово-серебряный коллектор с использованием различных природных восстановителей пробы с целью повышения достоверности результатов анализа образцов сложного состава на содержание ДМ и снижения его трудоемкости и продолжительности.

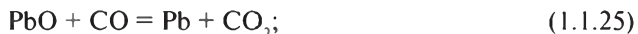
Восстановительная способность реактивов и природных восстановителей

В большинстве случаев руды и продукты их переработки, содержащие ДМ, с точки зрения окислительно-восстановительных свойств являются нейтральными или обладают восстановительными свойствами. Руды с окислительными свойствами, содержащие окислы железа (III), марганца (IV) и хрома (III), встречаются достаточно редко.

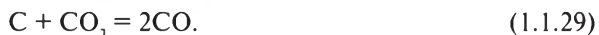
В пробирном анализе восстановительную способность (ВС) реагента принято выражать количеством металлического свинца, восстанавливаемого 1 г восстановителя при тигельной плавке в условиях избытка глета. Данные по ВС основных восстановителей, применяемых в пробирном анализе, приведены в [2, 5]. Следует отметить, что указанные результаты приведены в монографии [2] и без изменений перенесены в более позднее руководство [5]. Воспроизвести условия [2] в настоящее время невозможно, так как тигельную плавку проводили в коксовых горнах с определением температуры процесса по цвету тигля и по времени, определяемому этапами нагрева. Представлялось целесообразным проверить эти и получить новые данные в современных условиях.

Бумага. ВС 1 г бумаги составляет от 0,9 до 1,0 г.

Графит. Взаимодействие глета с углеродом можно представить следующими реакциями:



Кроме того, протекают и другие окислительно-восстановительные процессы:



Первая реакция становится заметной при температуре 400–500 °С и энергично протекает при 600–700 °С; вторая начинается при 160–185 °С и проходит активно при 400 °С [5, 70]. В последней работе отмечено, что восстановление глета оксидом углерода (II) протекает по адсорбционному механизму, но во времени развивается по закономерностям, отличным от характерных для реакций восстановления, протекающих по диффузному типу $T_1 + \Gamma_1 = T_2 + \Gamma_2$. Это объяснено агрегатным состоянием восстановленного металла в виде капель, которые могут быть связаны с зернами оксида только силами поверхностного натяжения и в случае плохой смачиваемости они должны легко отделяться от зерна.

Известно, что оксид свинца (II) в свинце нерастворим. В результате этого практически отсутствует поверхность раздела фаз между оксидом и восстановленным металлом. Протекание процесса в кинетической области до высоких степеней восстановления объясняется агрегатным состоянием продукта реакции. Восстановленный свинец, стекая с поверхности зерен оксида, не препятствует доступу СО к реакционной поверхности и отводу образовавшегося CO_2 . Иными словами, в исследованном процессе отсутствует основное диффузионное сопротивление, связанное с прохождением газов через слой продукта реакции [65]. Можно полагать, что кинетический характер протекания процесса восстановления глета будет наблюдаться и при применении других восстановителей.

Опыты по определению восстановительной способности углерода были проведены на технологической пробе углистого флотоконцентрата с содержанием углерода 17,7%. Навески пробы от 3 до 20 г плавил в стандартных условиях с флюсами и 50 г глета без восстановителя. Результаты представлены в табл. 18 и рис. 12.

Таблица 18. Результаты определения содержания золота гравиметрическим методом в углистом флотоконцентрате в зависимости от массы углерода пробы в шихте

Номер п/п	Масса углерода, г	Содержание золота, г/т	Примечание
1	0,53	3,0	Шлак однородный, стекловидный
2	0,71	3,3	То же
3	0,89	3,1	То же
4	1,06	3,5	То же
5	1,77	2,8	То же
6	3,54	2,1	Веркблей матовый. Шлак неоднородный. Содержит углистые включения, застывшие капли металлического свинца

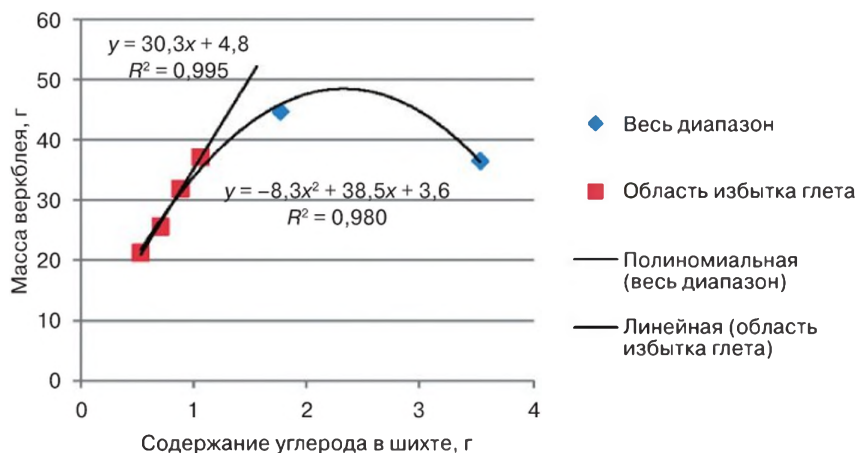


Рис. 12. Масса свинцового веркблея в зависимости от содержания углерода в шихте в окислительной и восстановительной области

Из полученных результатов следует, что масса восстановленного свинца прямо пропорциональна массе углерода в шихте с окислительными свойствами или избытком глета. В этой области зависимость, рассчитанная по методу наименьших квадратов, носит линейный характер:

$$M_{pb} = 30,3M_c + 4,8, \quad (1.1.30)$$

где M_{pb} — масса восстановленного свинца (веркблея), г; M_c — масса углерода пробы в шихте, г.

Из полученной формулы следует, что величина ВС углерода равна 30,3. Это значение удовлетворительно согласуется с полученными нами ранее и литературными данными для графита — 25–30 г. Расчетные значения ВС углерода при протекании реакции по уравнениям (24) и (26) составляют, соответственно, 17,3 и 34,5.

Этот и следующий эксперимент с пробой месторождения Сухой Лог иллюстрируют распространенную ошибку, которая заключается в плавке на свинцовый коллектор с избытком восстановителя в шихте. Есть мнение, что избыток углерода, как и серы, при тигельной плавке выгорает из-за высокой температуры. Это является грубой ошибкой, которая может приводить к значительному занижению результатов анализа. В данном опыте в навеске пробы 20 г содержалось примерно 1,5 г углерода в избытке. В шлаке остались частицы неразложившегося углистого вещества, которые вызвали механические потери свинца в виде капель и занижение массы веркблея. Результат анализа шлака показал в нем содержание золота 1,1 г/т в пересчете на исходную навеску, что соответствовало 30%-ным потерям.

Мука, наряду с крахмалом и декстрином, наиболее часто используется как восстановитель при пробирном анализе. Для экспериментального определения ВС муки в шихту с флюсами и глетом вводили различное количество муки и проводили плавку в стандартных условиях. В проверенном диапазоне ВС муки уменьшается от 12 до 9 при увеличении муки в шихте от 0,5 до 4 г.

Восстановительная способность элементной серы. Взаимодействие элементной серы с глетом может быть выражено следующими уравнениями:



Величина ВС для элементной серы, рассчитанная по уравнениям (31 и 32), составила 12,9 и 19,4 г соответственно. Опыты с серой проводили аналогично опытам с мукой. Эмпирическое значение ВС серы элементной уменьшалось от 17,2 до 13,3 при увеличении содержания серы, вводимой в шихту от 0,50 до 2,0 г (рис. 13).

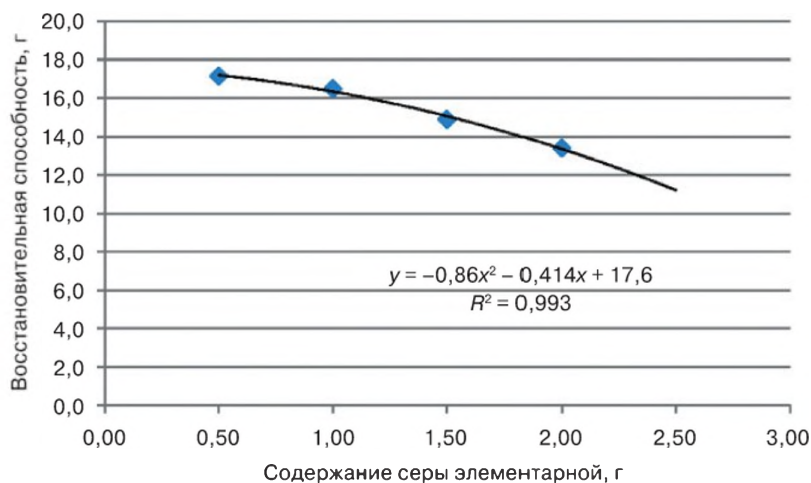


Рис. 13. Восстановительная способность серы элементарной в зависимости от ее содержания в шихте

3.2. Тигельная плавка углеродсодержащих и сульфидных медистых продуктов. Руда месторождения Сухой Лог

Опыты проводили на пробе, отобранной из центральной части месторождения (углеродистые сланцы с сульфидами). Ее состав приведен в табл. 19.

Таблица 19. Химический состав руды месторождения Сухой Лог

Элемент, оксид	Содержание, %	Элемент, оксид	Содержание, %
SiO_2	60,6	TiO_2	0,9
Al_2O_3	14,6	MnO	0,09
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	5,4	$\text{S}_{\text{сульфид}}$	2,09
CaO	1,2	$\text{C}_{\text{общ}}$	2,82
MgO	2,9	$\text{C}_{\text{орг}}$	1,24
Cr_2O_3	< 0,05	Аи, г/т	1,9

Для определения значения ВС навески руды 30, 40 и 50 г плавил со стандартной шихтой с содержанием глета 70 г без восстановителя (рис. 14).

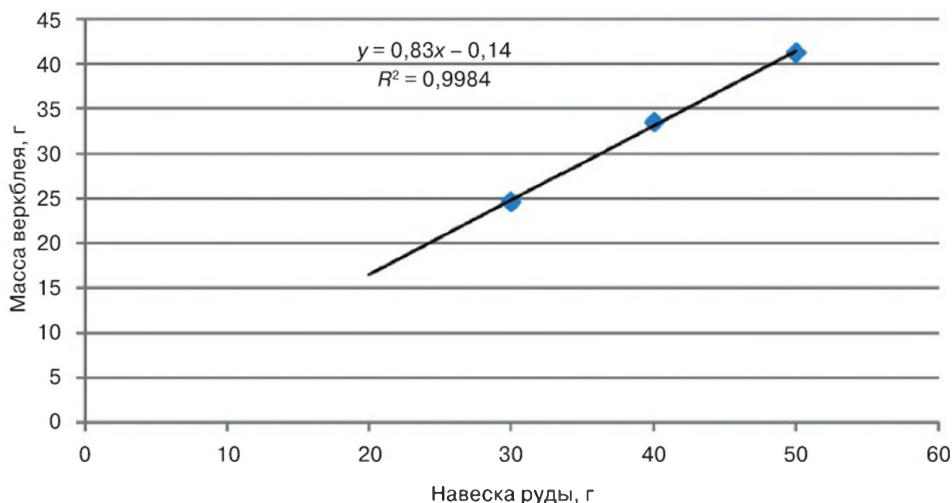


Рис. 14. Восстановительная способность руды месторождения Сухой Лог

В связи с повышенным интересом, вызванным отдельными публикациями, к подобным материалам как к потенциальным носителям платиновых металлов, проба была проанализирована на содержание ПМ и золото несколькими независимыми методами.

Были использованы: способ коллектирования на металлизированный никелевый штейн, обеспечивающий количественно концентрирование не только платиновых металлов, но также золота и серебра, и различные варианты коллектирования в серебряный королек — с окислительным обжигом навески пробы при 650 °С, без обжига, с восстановлением глета восстановителями пробы [15]. Серебряные корольки анализировали на содержание золота гравиметрическим методом, содержание платины, палладия и золота определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой. Этот же метод использовали для анализа никелевых штейнов на платиновые металлы и золото [16]. Получены согласующиеся результаты определения содержания золота в пределах от 1,8 до 2,0 г/т. Результат определения всех платиновых металлов, выполненных различными методами, составляет менее 0,005 г/т.

Чтобы проверить «улетучивание» ДМ при высокой температуре в шихту, содержащую флюсы, навеску пробы 50 г, глет и азотнокислое серебро или оксид никеля и серу, вводили добавку ДМ по 100 мкг каждого в виде хлоридного раствора, после высушивания проводили концентрирование в серебряный королек (Pt, Pd, Au) и в никелевый штейн. Добавки были количественно найдены. Таким образом, какого-либо «улетучивания» золота и платиновых металлов при тигельной плавке на свинцовый сплав и никелевый штейн в присутствии углерода не наблюдалось.

Стандартный сульфидный золотосодержащий образец

Опыты провели на ОСО медного флотоконцентрата, химический и минеральный состав которого приведен ниже.

Таблица 20. Химический и минеральный состав ОСО № 18-83 медного флотоконцентрата РКС-1КМ, аттестованные значения

Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, %
Золото	56,8	Медь	11,4
Серебро	819	Цинк	6,5
		Свинец	3,8
<i>Минеральный состав</i>			
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кварц	0,3	Пирит	49,1
Серицит	0,7	Сфалерит	10,0
Хлориты	1,8	Халькопирит	33,0
Полевые шпаты	0,7	Галенит	4,4
<i>Породообразующие и микрокомпоненты</i>			
Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Диоксид кремния	1,25	Сера общая	40,57
Железо общее	30,74	Диоксид углерода	0,10
Вода в составе кристаллогидратов	0,82	Микрокомпоненты: мышьяк	0,04

Следует отметить высокое содержание в пробе меди – 11,4% и, особенно, сере – 40,6%, представленной в виде 4 различных сульфидов.

Две навески по 6 г без обжига смешали со стандартной шихтой, содержащей те же флюсы и 70 г глета. Восстановитель и серебро не вводили (методика М1). Две другие навески по 6 г пробы нагрели до 650 °С и выдержали в течение 1,5 часа, смешали со стандартной шихтой, содержащей соду, буру, кварц, 70 г глета и 3 г декстрина (методика М2). Дальнейшие операции проводили одновременно – тигельная плавка, купелирование с получением серебряных корольков, разваривание корольков, взвешивание золотых корточек. Результаты представлены в табл. 21.

Таблица 21. Сравнительные результаты гравиметрического определения содержания золота в ОСО № 18-83 медного флотоконцентрата РКС-1КМ по методике М1 и М2

Содержание золота, г/т			Расхождение		
Аттестованное значение	Используемая методика		С аттестованным значением		Между методами М1 и М2
	М1	М2	М1	М2	
56,8	56,0; 55,2	56,0; 54,0	2,1% отн.	3,2% отн.	1,1% отн.
Среднее	55,6	55,0	–1,2 г/т	–1,8 г/т	0,6 г/т

3.3. Купелирование свинцовых верблеев

Серебряные пробирные корольки, полученные купелированием свинцовых сплавов, содержат примеси свинца и, в некоторых случаях, висмута, содержание которого в рудах и продуктах их переработки не превышает 50 г/т, соответственно, в навеске пробы массой 50 г – не более 2,5 мг.

На результат купелирования влияют качество капелей, примеси, температура и время выдержки после окончания купелирования. Рассмотрено влияние двух последних показателей на содержание в корольке свинца, висмута и потери (угар) серебра. С этой целью приготовили свинцовый сплав с содержанием серебра 4,5% и висмута 0,5%. По две параллельные навески сплава массой от 0,19 до 0,20 г купелировали с 25 г свинца при температуре 900 °С до окончания купелирования, которое определяли по бликованию королька, по две другие навески выдерживали в печи дополнительно 5 и 10 мин. Аналогично провели опыты при температуре 925, 950 и 975 °С. Корольки взвесили, растворили и определили в них содержание свинца и висмута атомно-абсорбционным методом. Из массы корольков вычли содержащиеся в них свинец и висмут, полученные значения приняли за серебро. Сравнение найденной массы серебра с введенной в шихту позволило оценить потери (угар) серебра при купелировании.

Среднее по всем 23 опытам содержание свинца в корольках составило 0,087 мг, висмута — 0,035 мг или 1,0 и 0,4% соответственно. Количество висмута, вводимого в шихту, было равно 1,0 мг, следовательно, висмут при купелировании более чем на 96% переходит в капель. Температура купелирования в интервале от 925 до 975 °С мало влияет на содержание висмута в корольках. Гораздо существеннее влияние временного фактора: при выдержке королька в печи за каждые 5 минут после окончания купелирования содержание висмута в нем снижается вдвое, а свинца — незначительно. При росте температуры купелирования содержание свинца в корольке возрастает примерно в 1,5 раза. На наш взгляд, примесь свинца в корольке обусловлена остаточным содержанием его в виде металла и механическим прилипанием оксида свинца к нижней поверхности королька, контактирующей с капелью. Кислород не может попасть под нижнюю поверхность королька и свинец в виде тонкой пленки остается на корольке. Содержание свинца пропорционально площади контакта королька с капелью. С ростом температуры вязкость серебра снижается, и корольек после застывания закрывает большую площадь капли. Площадь свинцовой пленки возрастает. На нижней поверхности, прилегающей к капели, у расплющенного королька отчетливо видно темное пятно. Потери серебра, как следовало ожидать, с повышением температуры купелирования увеличиваются в исследованном интервале температур примерно в 2,5 раза, однако в интервале температур от 900 до 940 °С их можно считать практически постоянными.

Таким образом, рекомендуемый режим купелирования — температура 930 °С с выдержкой капелей с корольками в печи после окончания купелирования до 5 мин.

Литература

1. Мостович В.Я. Пробирное искусство. — М.-Л.: ГОИТИ, 1934. — 68 с.
2. Плаксин И.Н. Опробование и пробирный анализ. — М.-Л.: Metallurgizdat, 1947. — 137 с.
3. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 1, 2. — М.: Мир, 1969. — 298 с. — 400 с.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.

5. Пробоотбирание и анализ благородных металлов // Справочное руководство для лабораторий / Под ред. И.Ф. Барышникова. — М.: Металлургия, 1978. — 427 с.
6. Основы металлургии. — М., Металлургия, 1961. Ч. 1. — 661 с.
7. Синев Л.А., Борбат В.Ф., Козюра А.И. Плавка сульфидных концентратов во взвешенном состоянии. — М.: Металлургия, 1979. — 149 с.
8. Robert R.V.D., van Wyk E., Palmer R., Steele T.W. // J. South African Chem. Inst., 1972. V. 25. № 3. — P. 179–189.
9. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. IX Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов // Тезисы докладов. — Красноярск, 1973. — С. 53.
10. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. Использование никелевого штейна в качестве коллектора благородных металлов в анализе бедных продуктов // ЖАХ. 1973. Т. 29. № 11. — С. 2156–2160.
11. Кузнецов А.П., Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н. Новый метод анализа промежуточных продуктов никелевого производства на благородные металлы // Известия ВУЗов СССР. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 1. — С. 65–68.
12. Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф. X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов // Тезисы докладов. — Новосибирск, 1976. — С. 296.
13. Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н., Кузнецов А.П. X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов // Тезисы докладов. — Новосибирск, 1976. — С. 297.
14. Хитров В.Г. Стандарты состава платиноносных массивных сульфидных руд Норильских месторождений // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 36. № 5. — С. 466–480.
15. Paukert Tomas, Rubeska Ivan. // Analytica Chimica Ada. 1993. V. 278. — P. 125–136.
16. Кузнецов А.П., Макаров Д.Ф., Витус В. В. Масс-спектрометрическое с индукционной плазмой определение платиновых металлов и золота в медно-никелевых рудах и продуктах их переработки с предварительным пробирным концентрированием в никелевый штейн // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 11. — С. 65.
17. Коротков В.А., Кузнецов А.П., Лейкин А.Ю., Великая Т.И. Масс-спектрометрическое определение Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au и Ag с предварительным коллектированием на никелевый штейн без сброса матрицы // Тез. докл. XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 14–18 ноября 2016. — Екатеринбург, 2016. — С. 127.
18. Resano M., McIntosh K.S., Vanhaecke F. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch-Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. 27. № 1. — P. 165–173.
19. R.R. Barefoot, J.C. Van Loon. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold // Talanta. 49 (1999). — 1–14.
20. Maria Balcerzak. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // Analytical Sciences July 2002. Vol. 18. P. 737–750.
21. R.Juvonen, T. Lakomaa // Talanta. 58 (2002). 595–603.

22. Wang Minfang. Исследование состояния и перспектив при определении элементов платиновой группы // *Rare Metal Mater, and Eng.* (Кит.). 2010. 39. № 12. С. 2255–2261.
23. Арапова З.М., Дедков Ю.М., Арабов М.Ш., Кригман Л.В. Методы определения родия // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2014. Т. 80. № 8. — С. 5–16.
24. Фишкова Н.Л., Здорова Э.П., Попова Н.Н. // *ЖАХ.* 1975. Т.30. № 4. — С. 806.
25. Moloughey P.E. // *Talanta.* 1977. V. 24. № 2. — Р. 135.
26. Здорова Э.П., Попова Н. Н., Кондулинская М.А. // *Заводская лаборатория.* 1977. Т. 43. № 8. — С. 926–929.
27. Diamantatos A. // *Anal. Chim. Acta.* 1984. V. 165. № 2. Р. 263.
28. Колосова Л.П. Новацкая Н.В., Винницкая Е.Г. // *Заводская лаборатория.* 1976. Т. 42. № 5. — С. 508–510.
29. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Новацкая Н.В. // *ЖАХ.* 1984. Т. 39. № 8. — С. 1469.
30. Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Рыжова Р.И., Алдышкина А.Е. // *ЖАХ.* 1984. Т. 39. № 8. — С. 1475.
31. Кузнецов А.П., Мандругин А.В., Коротков В.А. Использование восстановительной способности материала пробы при пробирном коллектировании драгоценных металлов в свинцовый сплав // XIX Международная Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 4–8 октября 2010 г. Сб. тез. Ч. 1. Новосибирск, 2010. — С. 158.
32. Кузнецов А.П., Коротков В.А., Мандругин А.В. Использование восстановительной способности материала пробы при пробирном коллектировании драгоценных металлов в свинцовый сплав // *Цветные металлы.* 2011. № 3. — С. 68–73.
33. Серебряный Б.Л., Макаров Ю.Б. и др. Патент на изобретение № 2288288 «Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки» от 25.05.2005.
34. Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Тыченко А.И. К вопросу экстракции золота из сульфидных концентратов в расплавленный свинец // *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2008. № 5. — С. 21–27.
35. Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Экстракция благородных металлов в металлический коллектор // *Технология металлов.* 2011. № 9. — С. 2–11.
36. Кузнецов А.П., Коротков В.А., Остапчук И.С. Патент на изобретение № 2673590 «Способ получения концентрата драгоценных металлов из продуктов переработки руды и вторичного сырья» от 28.11.2018.
37. Симakov В.А., Исаев В.Е., Кузнецов А.П. Рентгенофлуоресцентное определение золота, платины и палладия в корольках пробирного концентрирования геологических проб // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79. № 5. — С. 13–17.
38. Методика НСАМ № 507-РС. Определение золота, платины и палладия в горных породах, рудах и технологических продуктах пробирно-рентгенофлуоресцентным методом. — М.: ВИМС. 2010.
39. Мандругин А.В. О потерях благородных металлов при купелировании // Тез. докл. XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 14–18 ноября 2016. — Екатеринбург, 2016. — С. 57.
40. Чмиленко Ф.А., Воропасв В.А., Дергач Т.М., Бакланов А.Н. IV Международная конференция «Благородные и редкие металлы» // Тезисы докл. — Донецк, 2003. — С. 272.

41. Швецов В.А. Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. — Иркутск, 2006.
42. Будаев Д. Автоматизация пробирно-аналитических лабораторий // Золотодобывающая промышленность. 2015. № 6. — С. 24–27.
43. <http://thermotechno.ru>.
44. http://essa.su/about_essa/.
45. <http://www.flsmidth.com/en-US/About+FLSmidth/Our+History/Our+Product+Brands/Essa>.
46. Цемехман Л.Ш., Фомичев В.Б., Ерцева Л.Н., Кайтмазов Н.Г. и др. Атлас минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель». — М.: ИД «Руда и Металлы», 2010. — 336 с.
47. Здорик Т.Б., Матиас В.В., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Минералы и горные породы СССР. — М.: Мысль, 1970. — 439 с.
48. Синев Л.А., Борбат В.Ф., Козюра Ф.И. Плавка сульфидных концентратов во взвешенном состоянии. — М.: Metallurgia, 1979. — 149 с.
49. Клушин Д.Н. Сульфидирование цветных металлов. — М.: Metallurgizdat, 1968. — 250 с.
50. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. — М.: Metallurgia, 1972. — 304 с.
51. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. — М.: Химия, 2000. — 478 с.
52. Морачевский А.Г., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. Термодинамика системы никель-сера. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 141 с.
53. Морачевский А.Г., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. Система медь-никель-сера. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2007. — 95 с.
54. Кузнецов А.П., Макаров Д.Ф., Никонова Т.И. Фазовый состав пробирного никелевого штейна и его влияние на пробирно-химическое концентрирование благородных металлов // Сб. XII Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тезисы докладов. — М., Наука, 1982. — С. 167.
55. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. — М.: Издательство литературы по строительству, 1965. — 351 с.
56. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. — М.: Мир, 1971. Т. 1. — С. 560; Т. 2. — С. 871.
57. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1973. Т. 2. — С. 775.
58. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И. Metallurgia меди, никеля и кобальта. — М.: Metallurgia, 1977. Ч. 1. — 293 с; Ч. 2 — 259 с.
59. Макарова Т.А., Макаров Д.Ф., Феоктистов К.С., Кузнецов А. П. О переходе золота и серебра в шлак пробирной плавки на сульфид никеля // Сб. XVII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Тезисы докладов. Ч. II. — М., 2006. — С. 114.
60. ГОСТ Р 55558-2013. Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн.
61. Кулебакин В.Г. Превращения сульфидов при активировании. — Новосибирск: Наука, 1983. — 209 с.

62. Георгиев Г.Т., Апостолов Д. // ЖАХ. 1972. Т. 27. № 3. — С. 506.
63. Гринзайд Е.Л., Колосова Л.П., Надеждина Л.С., Навоцкая Н.В. // Заводская лаборатория. 1978. Т. 44. № 6. — С. 682–685.
64. Артемьев О.И., Степанов В.М. // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 8. — С. 1–6.
65. Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка. — М.: Металлургия, 1964. — 283 с.
66. Васильева И.Е., Развозжаева Э.А., Шабанова Е.В. Определение благородных металлов в углеродистом веществе прямым атомно-эмиссионным анализом // Сб. Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». — М., 2002. Тезисы докладов. Т. 2. — С. 180–181.
67. Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Чиненов В.А., Горячкин Н.И. Сопутствующая платиноносность золотых руд в черных сланцах // Горный журнал. 1997. № 2. — С. 13–14.
68. Коробейников А.Ф. Комплексное золото — платиноидное оруденение в складчатых поясах // Горный журнал. 1997. № 2. — С. 14–15.
69. Митькин В.Н., Галицкий А.А., Перевозчиков Л.Ф. Поведение благородных металлов в процессах химподготовки и анализа углеродсодержащих геологических материалов. Съезд аналитиков России // Тезисы докл. — М., 2010.
70. Основы металлургии. — М.: Металлургия, 1962. Ч. 2. — 792 с.

Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Бородина Е.В., Мазняк Н.В.

1.2. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для разделения, концентрирования и определения платиновых металлов

Благодаря своим уникальным химическим и физико-химическим свойствам платиновые металлы находят широкое применение в различных областях науки и техники. В природных объектах платиновые металлы встречаются в низких содержаниях на фоне преобладающих количеств сопутствующих элементов. Для определения микрокомпонентов в объектах различного вещественного состава преимущественно используются спектроскопические методы анализа.

Прямой анализ растворов, полученных после вскрытия геологических материалов, на содержание платиновых металлов сопряжен с рядом трудностей из-за наложения спектральных линий элементов в атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Присутствующие в растворе легко ионизируемые щелочные и щелочно-земельные элементы подавляют излучение определяемого элемента. Образование полиатомных интерференций цветных металлов искажает результаты МС-ИСП определения платиновых металлов [1].

Использование методов концентрирования позволяет отделить определяемые металлы от преобладающих количеств сопутствующих и мешающих элементов и увеличить селективность спектроскопических методов. В результате концентрирования получают концентраты на одной основе, что позволяет обойтись без большого количества образцов сравнения.

Эффективная экстракция следовых количеств элементов малым объемом органического растворителя из больших объемов водной фазы затруднена из-за взаимной растворимости фаз и сложности их разделения. Устранить этот недостаток и использовать полезные свойства реагентов, применяемых в экстракционном концентрировании, позволяет использование сорбентов, содержащих в качестве функциональных групп соответствующие органические реагенты. Сорбционный метод концентрирования позволяет сконцентрировать микрокомпонент на относительно небольшой массе сорбента из больших объемов концентрированных по макрокомпоненту растворов, обеспечивает хорошую избирательность разделения и высокие значения коэффициентов концентрирования.

Основные задачи в области сорбционного концентрирования платиновых металлов:

- групповое отделение платиновых металлов от преобладающих количеств цветных и других сопутствующих элементов;
- разделение кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов платиновых металлов от кинетически инертных;
- разделение платиновых металлов с близкими химическими свойствами.

Для концентрирования платиновых металлов предлагается обширный ассортимент сорбентов, обладающих хорошей сорбционной способностью и избирательностью, отличающихся природой матрицы и функциональных групп, емкостью, зернению и другим характеристикам. Сорбенты в зависимости от природы функциональных групп подразделяют на катионообменники, анионообменники и комплексообразующие, в том числе хелатообразующие сорбенты. Катионообменные свойства сорбентов определяются наличием кислотных групп (сульфо-, карбокси-, окси-, фосфорнокислых), а анионообменные — в первую очередь, наличием аминогрупп различной основности (первичные, вторичные, третичные, четвертичные аммониевые и пиридиниевые основания). В полифункциональных сорбентах (амфолитах) наряду с перечисленными аминогруппами различной основности (а иногда и четвертичными аммониевыми основаниями) присутствуют катионообменные группы.

Исторически сорбционное концентрирование связано с ионным обменом. Использование катионитов, в первую очередь, основано на отделении матрицы — цветных, щелочных и щелочноземельных металлов от платиновых металлов из растворов хлороводородной кислоты, в которых платиновые металлы присутствуют в виде отрицательно заряженных хлорокомплексов [2]. Способность некоторых платиновых металлов образовывать катионные комплексы — аквакомплексы, комплексы с аммиаком, пиридином, и др. использовалась для селективного извлечения отдельных платиновых металлов из их смесей.

Применение анионного обмена для отделения платиновых металлов от неблагородных основано на способности их хлоридных ацидокомплексов прочно удерживаться сильноосновными анионитами с группами четвертичных аммониевых, фосфониевых, пиридиниевых оснований. Сорбенты с первичными, вторичными и третичными аминами в зависимости от кислотности среды могут выступать и как аниониты, и как комплексообразующие сорбенты.

Дальнейшее развитие концентрирования платиновых металлов связано с применением комплексообразующих, в том числе хелатообразующих, сорбентов [3–9]. Природа донорных атомов и строение функциональной группы определяет энергию координационного взаимодействия и селективность сорбции. Следовательно, избирательные свойства комплексообразующих сорбентов можно регулировать изменением строения функциональной группы.

Возможности концентрирования и разделения платиновых металлов с применением S- и N-содержащих сорбентов различной структуры рассмотрены в работах [10–14]. При рассмотрении сорбентов, предлагаемых для концентрирования металлов платиновой группы, прослеживается стремление к созданию сорбентов, обладающих максимально возможной селективностью, которая для комплексообразующих сорбентов определяется устойчивостью образующихся комплексных соединений элементов с функциональными группами сорбентов, что послужило причиной перехода от азот- к азот- и серу- и далее к серосодержащим сорбентам.

Серосодержащие функциональные группы, в отличие от азотсодержащих групп, менее чувствительны к солевому, и в первую очередь, к анионному составу растворов, и взаимодействуют с узким кругом ионов металлов. Платиновые металлы в кислых растворах образуют с серосодержащими группами значительно более прочные комплексы, чем цветные и другие сопутствующие металлы. Ионы цветных металлов, склонные к образованию нерастворимых сульфидов, взаимодействуют с серосодержащими группами в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах, что позволяет проводить эффективное отделение от них платиновых металлов осуществлением сорбции в кислых средах. Изменением природы серы в функциональных группах сорбентов достигается изменение селективности внутрigrуппового разделения платиновых металлов.

Особый интерес с точки зрения использования в аналитической химии платиновых металлов представляют сорбенты на основе кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами (ХМК). Матрицы данных сорбентов отличаются механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью в кислых и слабощелочных средах, отсутствием явления набухания. Поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов. Синтез ХМК можно рассматривать как еще одно направление создания селективных сорбентов, но на другой основе — неорганической, перенеся на нее все положительные свойства реагентов, определенные при исследовании полимерных сорбентов и экстракционном концентрировании.

К числу достоинств ХМК можно отнести также и тот факт, что на поверхности кремнезёмов можно закрепить практически любую функциональную группу [15], что позволяет синтезировать сорбенты с заданными свойствами. Кроме того, варьированием условий синтеза на поверхности кремнезёма можно закрепить различное количество функциональных групп одной природы или одновременно несколько типов функциональных групп.

Успехи использования серосодержащих реагентов в экстракционном концентрировании и концентрировании полимерными сорбентами послужили причиной синтеза и исследования сорбентов с серосодержащими группами, химически закрепленными поверхности кремнезёмов (табл. 1).

Таблица 1. Кремнезёмы, химически модифицированные серосодержащими группами

Наименование функциональной группы (обозначение сорбента)	Функциональные группы	Концентрация привитых групп, ммоль/г
N-аллил-N'-пропил-тиомочевинная (АТМС)		0,55
N-этил-N'-пропил-тиомочевинная (ЭТМС)		0,45
N-бензоил-N'-пропил-тиомочевинная (БТМС)		0,35
N-фенил-N'-пропил-тиомочевинная (ФТМС)		0,39
Меркаптопропильная (МПС)		0,87
Дипропилдисульфидная (ДПДСС)		0,43
Дитиокарбаматная (ДТКС)		0,16
N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинная (ТДТС)		0,13
Меркаптофенил-пропилмочевинная (МФС)		0,11
Аминобензотиазол-пропильная (АБТС)		0,11

Выбор функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезёма, основывался на том, что тиомочевина и ее производные, дитиокарбаматы широко применяются в экстракционном методе концентрирования платиновых металлов, а образующиеся комплексы с данными лигандами обладают высокой устойчивостью в водных растворах. Среди серосодержащих реагентов наибольшей σ -донорной способностью обладает метилмеркаптидный лиганд с эффективным зарядом на атоме

серы $-0,76$. Эффективный заряд на сере тиомочевины и ее производных составляет порядка $+0,05$ [16]. Несмотря на некоторые отличия, связанные со строением серосодержащих реагентов, отмечается, что реагенты, содержащие тиольную серу, более избирательны, чем реагенты, содержащие тионную и сульфидную серу [17–19].

Способность серосодержащих групп, в частности меркаптопропильных, окисляться [20] до дисульфидных групп послужила причиной исследований сорбционного концентрирования элементов сорбентами, содержащими на поверхности кремнезема окисленную форму лиганда — дипропилдисульфидные группы. Дисульфиды избирательно экстрагируют из водных растворов только Au^{3+} и Pd^{2+} [21]. Остальные платиновые металлы дисульфидами не экстрагируются. Дисульфиды способны к координации с ионами благородных металлов, однако образующиеся соединения характеризуются константами устойчивости на 2–3 порядка меньшими, чем константы устойчивости комплексов ионов металлов с исходными реагентами, содержащими тиольную или тионную серу. В комплексах окисленная форма лиганда (дисульфидная) стабилизирует ионы металлов в высших степенях окисления, а восстановленная форма лиганда (меркаптогруппа) — в низших [22].

Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов Ag^+ и Au^{3+} . При исследовании закономерностей сорбционного концентрирования благородных металлов целесообразно рассматривать сорбцию из разбавленных растворов хлороводородной кислоты ($0,2\text{--}6,0\text{ M}$), т. к. из слабокислых и слабощелочных растворов сорбируются также и сопутствующие цветные и другие металлы, заметное извлечение которых наблюдается преимущественно при $\text{pH} > 3$. Кроме того, в слабокислых и нейтральных растворах происходят акваатация и гидролиз хлорокомплексов платиновых металлов [23, 24], приводящие к образованию их малореакционноспособных форм. В растворах хлороводородной кислоты (после окислительного разложения платиносодержащих материалов) платиновые металлы находятся в хлоридных комплексах в следующих степенях окисления: Pd^{2+} , Pt^{4+} , Rh^{3+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} , Os^{4+} . Сопутствующие платиновым металлам серебро и золото в растворах хлороводородной кислоты находятся в степени окисления $+1$ и $+3$ соответственно.

Условия количественного извлечения платиновых металлов из растворов хлороводородной кислоты кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, Pd^{2+} извлекается всеми исследованными сорбентами (кроме АБТС) при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций хлороводородной кислоты со временем установления сорбционного равновесия от 2 до 15 мин. Для лабильзации кинетически инертных комплексов платиновых металлов в реакциях замещения лигандов в качестве лабилизирующего агента используют хлорид олова(II) [25]. При комнатной температуре без добавки SnCl_2 может быть выделена Pt^{4+} сорбентами, содержащими в своем составе тионную серу (АТМС, ДТКС).

Для количественного извлечения кинетически лабильных ионов платиновых металлов остальными сорбентами необходимо повышение температуры до $95\text{ }^\circ\text{C}$. Наименее эффективен для извлечения ионов платиновых металлов сорбент АБТС, у которого атом серы находится в гетероцикле. Для количественного извлечения Pd^{2+} необходимо нагревание до $95\text{ }^\circ\text{C}$ и время контакта фаз 30 мин. Введение SnCl_2 приводит к сокращению времени установления сорбционного равновесия до 5 мин.

Таблица 2. Условия количественного извлечения ионов платиновых металлов из растворов хлороводородной кислоты силикагелями, химически модифицированными серосодержащими группами

Сорбент	T, °C	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	Rh ³⁺	Ir ⁴⁺	Ru ⁴⁺	Os ⁴⁺
АТМС	25	0,2–6 М 5 мин	0,2–4 М 10 мин	—	—	—	—
	95	0,2–6 М 5 мин	0,2–4 М 10 мин	0,2–5 М 10 мин	0,2–4 М 10 мин	2–4 М 10 мин	0,5–4 М 30 мин SnCl ₂
ДТКС	25	0,2–6 М 5 мин	0,2–4 М 5 мин	—	—	—	—
	95	0,2–6 М 5 мин	0,5–2 М 5 мин	1–4 М 5 мин SnCl ₂	0,2–4 М 30 мин	0,5–1 М 40 мин SnCl ₂	2–4 М 60 мин SnCl ₂
МПС	25	0,2–6 М 2 мин	—	—	—	—	—
	95	0,2–6 М 2 мин	0,2–5 М 5 мин	0,2–5 М 10 мин	0,2–4 М 10 мин	2–6 М 5 мин	0,5–4 М 30 мин SnCl ₂
ДПДСС	25	0,2–2 М 15 мин	—	—	—	—	—
	95	0,2–2 М 15 мин	—	0,2–4 М 20 мин	0,2–4 М 30 мин	4–6 М 20 мин	0,5–4 М 60 мин SnCl ₂
ТДТС	25	0,2–6 М 5 мин	—	—	—	—	—
	95	0,5–4 М 5 мин	0,5–4 М 10 мин	0,5–4 М 5 мин SnCl ₂	0,2–4 М 30 мин SnCl ₂	0,5–2 М 40 мин SnCl ₂	1–4 М 60 мин SnCl ₂
МФС	25	0,5–4 М 5 мин	—	—	—	—	—
	95	0,5–4 М 5 мин	0,5–4 М 5 мин SnCl ₂	0,5–4 М 5 мин SnCl ₂	—	0,5–4 М 10 мин SnCl ₂	—
АБТС	25	—	—	—	—	—	—
	95	0,5–4 М 5 мин SnCl ₂	0,5–4 М 5 мин SnCl ₂	0,5–4 М 15 мин SnCl ₂	—	—	—

При 95 °C Pt⁴⁺ количественно извлекается всеми сорбентами, за исключением ДПДСС. При использовании сорбентов МФС, АБТС для достижения сорбционного равновесия требуется длительное время контакта фаз — до 30 мин. В присутствии SnCl₂ время установления сорбционного равновесия сокращается до 5 мин.

При концентрировании металлов платиновой группы необходимо также рассматривать сорбционное извлечение Ag⁺ и Au³⁺, которые взаимодействуют с серосодержащими группами сорбентов в аналогичных условиях, что и кинетически лабильные хлорокомплексы платиновых металлов, например палладий. Всеми исследованными сорбентами Au³⁺ количественно извлекается при комнатной температуре из 0,5–4,0 М HCl. Сорбентами ДТКС и ДПДСС Ag⁺ не извлекается из растворов хлороводородной кислоты, что может быть использовано для отделения от него Au³⁺ и других платиновых металлов.

Для количественного извлечения кинетически инертных платиновых металлов (Rh³⁺, Ir⁴⁺, Ru⁴⁺, Os⁴⁺) из растворов хлороводородной кислоты предложенными

сорбентами требуется повышение температуры до 95 °С и/или добавление лабильного агента. При комнатной температуре в присутствии SnCl_2 достигается количественное извлечение Rh^{3+} из 2,0–4,0 М HCl сорбентами АТМС, МПС, ТДТС при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В отсутствие лабильного агента количественное извлечение Rh^{3+} достигается сорбентами АТМС, ДТКС, МПС, ДПДСС при времени установления сорбционного равновесия равном 20 мин. Для количественного извлечения Rh^{3+} сорбентами ТДТС, МФС, АБТС требуется повышение температуры и добавление SnCl_2 .

Количественное извлечение Ir^{4+} сорбентами АТМС, ДТКС, МПС, ДПДСС из растворов 4М HCl – рН 6 наблюдается при 95 °С. В зависимости от типа сорбента время установления сорбционного равновесия составляет от 10 до 30 мин. Количественное извлечение Ir^{4+} сорбентом ТДТС достигается при 95 °С и в присутствии SnCl_2 .

Сорбентами АТМС, МПС, ДПДСС Ru^{4+} извлекается из растворов хлороводородной кислоты 95 °С в отсутствие SnCl_2 . Количественное извлечение Ru^{4+} сорбентами ДТКС, ТДТС и МФС и Os^{4+} сорбентами АТМС, ДТКС, МПС, ДПДСС, ТДТС достигается при 95 °С в присутствии лабильного агента и времени установления сорбционного равновесия 30–60 мин. Сорбентом АБТС не удается достичь количественного извлечения Ir^{4+} , Ru^{4+} , Os^{4+} при повышенной температуре в присутствии SnCl_2 даже в течение длительного времени контакта фаз, равном 60 мин.

Как следует из табл. 2, количественное извлечение платиновых металлов, золота и серебра наблюдается из 1–2 М HCl , т.е. из сред, которые являются финальными при вскрытии платиносодержащих объектов.

Сопоставление сорбционной способности ХМК с различными серосодержащими группами по отношению к платиновым металлам, Ag^+ , Au^{3+} при их сорбции из 2М HCl при комнатной температуре приведено на рис. 1. Как видно из рисунка, кремнезем, химически модифицированный производными тиомочевина, наряду с количественным извлечением Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{4+} извлекает Rh^{3+} и Ir^{4+} , степень извлечения которых составляет 75 и 60% соответственно. При переходе к сорбенту ДТКС, в функциональной группе которого присутствует тионная и тиольная сера, степень извлечения Rh^{3+} и Ir^{4+} значительно понижается. На сорбентах ТДТС и МПС, в составе функциональных групп которых присутствует тиольная сера, наблюдается количественное извлечение Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} , а степень извлечения Pt^{4+} незначительна. Сорбент с дипропилдисульфидными группами обладает максимальной селективностью и из 2 М HCl извлекает только Pd^{2+} и Au^{3+} . Таким образом, избирательность сорбентов возрастает при переходе от сорбентов с функциональными группами, содержащими тионную серу, к сорбентам с группами, содержащими тиольную серу, и далее к сорбентам с дисульфидными группами.

Определение платиновых металлов в геологических материалах и продуктах их технологического передела. Для группового определения металлов платиновой группы и сопутствующих им золота и серебра целесообразно использовать многоэлементные методы анализа – атомно-эмиссионную (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Для определения небольшого количества благородных металлов можно использовать атомно-абсорбционную спектрометрию с пламенным (ПААС) или электротермическим (ЭТААС) атомизатором в зависимости от концентрации определяемого элемента.

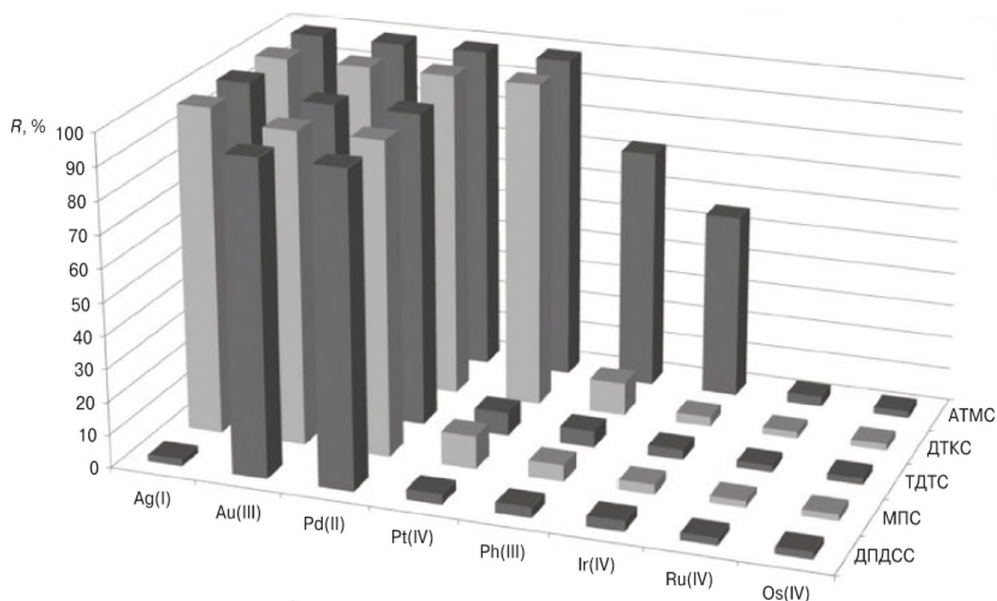


Рис. 1. Зависимость степени извлечения платиновых металлов, Ag^+ и Au^{3+} из 2 М НСl кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами. $c_{\text{Me}} = 5$ мкг/мл, 25 °С, 0,1 г сорбента, время контакта фаз 10 мин

Использование кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, позволяет отделить платиновые металлы от преобладающих количеств железа, цветных, щелочных, щелочно-земельных и ряда других сопутствующих металлов. Сорбционному концентрированию благородных металлов не мешает высокий солевой фон до 150 г/л по NaCl или Na_2SO_4 .

Задача определения платиновых металлов, золота и серебра, таким образом, сводится к их сорбционному выделению из растворов сложного состава, десорбции металлов с поверхности сорбента и их последующему определению в десорбирующих растворах методами АЭС-ИСП, МС-ИСП, ПААС и ЭТААС.

Проведение сорбции в динамическом режиме позволяет осуществить концентрирование платиновых металлов из больших объемов растворов и достигать большей степени извлечения элементов по сравнению с сорбцией в статическом режиме. В качестве десорбирующего использовали 10%-ные растворы тиомочевины в 1 М НСl, как широко используемый для десорбции платиновых металлов с поверхности сорбентов различной природы. Проведение десорбции в динамическом режиме позволяет достигать большей степени десорбции элементов по сравнению со статическим режимом при использовании одного объема элюента. Использование сорбентов с группами производных тиомочевины и ДТКС позволяет отделить Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{4+} при комнатной температуре и диапазоне кислотности 1–4 М НСl от цветных металлов, Rh^{3+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} и Os^{4+} . Золото, палладий и платина количественно десорбируются с поверхности сорбентов АТМС, БТМС и ФТМС 10%-ным раствором тиомочевины при комнатной температуре, а с поверхности сорбентов ДТКС, МПС, ДПДСС, ТДТС, МФС при 95 °С. Повышение температуры сорбции

до 95 °С позволяет осуществить групповое концентрирование платиновых металлов и их количественную десорбцию с поверхности сорбентов 10%-ным раствором тиомочевины.

Методика определения золота, палладия и платины в геологических образцах и продуктах их технологического передела. Вскрытие геологических образцов и продуктов их технологического передела проводили по методике [26]. После вскрытия и перевода в хлориды пробу переводят в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 2 М HCl.

Полученный раствор пропускают через термостатируемую стеклянную колонку (внутренним диаметром 5 мм и высотой 10 см), содержащую 0,2 г сорбента, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. При определении золота, серебра, палладия и платины с использованием сорбентов АТМС, БТМС, ФТМС сорбцию проводят при 25 °С, а с использованием сорбентов МПС, ДТКС, ТДТС, МПС, МФС – при 95 °С. Для удаления адсорбированных ионов сопутствующих элементов через колонку пропускают 20 мл 2 М HCl. Десорбцию благородных металлов осуществляют пропусканием через колонку 10 мл 10%-ного раствора тиомочевины в 1 М HCl со скоростью потока десорбирующего раствора 0,5 мл/мин при 95 °С. Для группового концентрирования платиновых металлов сорбентами АТМС, ДТКС, МПС, МФС в раствор после вскрытия геологических материалов добавляют SnCl₂ до его 500-кратного избытка и далее поступают, как описано выше. Содержание благородных металлов в десорбирующем растворе определяют методами АЭС-ИСП, МС-ИСП, ПААС или ЭТААС по градуировочным графикам, построенным на основе растворов 10%-ной тиомочевины. Примеры использования кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, для сорбционно-атомно-спектрометрического определения благородных металлов в геологических материалах и продуктах их технологического передела приведены в табл. 3.

Таблица 3. Сорбционно-спектрометрическое определение благородных металлов с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами

Сорбент	Анализируемый объект	Определяемые металлы	Метод
АТМС	Концентрат медный КМ-1 ГСО 1701-86	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au, Ag	АЭС-ИСП, МС-ИСП, ПААС
	Хвосты обогащения ХО-1 ГСО 1703-86	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ЭТААС
	Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО 929-86	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ЭТААС
	Штейн рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ПААС
	Сплав меди с благородными металлами ГСО 933-76, ГСО 934-76, ГСО 935-76	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ПААС
	Руда медная Чинейского месторождения (Читинская область)	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ЭТААС
	Черновая медь	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП, ПААС
	Катодная медь	Au, Ag	АЭС-ИСП, ЭТААС

Таблица 3 (окончание)

Сорбент	Анализируемый объект	Определяемые металлы	Метод
МПС, ДПДСС	Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО 929-76	Pd	АЭС-ИСП, ЭТААС
	Концентрат медный КМ-1 ГСО 1701-79	Pd	АЭС-ИСП, ЭТААС
ДТКС	Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 (ГСО 929-86)	Pt, Pd, Au	АЭС-ИСП МС-ИСП
	Штейн рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au	АЭС-ИСП, МС-ИСП
	Руда золото-кварцевая РЗК-4 ГСО 4178-87	Au	АЭС-ИСП
	Руда месторождения «Каменное» (Приморский край)	Au	АЭС-ИСП
	Руда месторождения «Миляевское» (Приморский край)	Au	АЭС-ИСП
ТДТС	Шлак отвальный (СОП 44-15)	Pt, Pd, Au, Ag	АЭС-ИСП МС-ИСП
	Шлак оборотный	Pt, Pd, Au	АЭС-ИСП

Литература

1. Меньшиков В.И., Власов В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В. Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. — С. 190–201.
2. Разина И.С., Викторова М.Е. Концентрирование и разделение элементов платиновой группы и золота с помощью ионного обмена и распределительной хроматографии на бумаге // Журнал аналитической химии. 1970. Т. 25. № 6. — С. 1160–1165.
3. Салдадзе К.М., Копылова-Валова Д.В. Комплексообразующие иониты (комплекситы). — М.: Химия, 1980. — 336 с.
4. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. — М.: Мир, 1971. — 279 с.
5. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие свойства ионитов и их применение в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1972. Т. 27. № 5. — С. 956–970.
6. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1971. Т. 26. № 3. — С. 2172–2187.
7. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. № 2. — С. 280–288.
8. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Комплексообразование платиновых металлов при сорбции гранулированными ионитами и хелатообразующими сорбентами // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1985. Т. 28. № 8. — С. 3–15.
9. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. — М.: Наука, 1984. — 171 с.
10. Mladenova, E., Karadjova, I., Tsalev, D.L. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum // Journal of Separation Science. 2012. V. 35. № 10–11. — P. 1249–1265.

11. Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. — М.: Наука, 1993. — 192 с.
12. Vlašánková, R., Sommer, L., Solid phase extraction and preconcentration for the determination of trace amounts of platinum group metals in environmental and biotic material a critical review // *Chemical Papers*. 1999. V. 53. № 3. — P. 200–209.
13. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62. № 7. — С. 679–695.
14. Ehrlich, H.V., Buslaeva, T.M., Maryutina, T.A. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. V. 62. № 14. — P. 1797–1818.
15. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред Г.В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. — 592 с.
16. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. — М.: Наука, 1984. — 152 с.
17. Ohto K., Furugou H., Yoshinaga T., Morisada S., Kawakita H., Inoue K. Precious metal extraction with thiol and dithioether derivatives of a trident molecule // *Solvent Extraction Research and Development*. 2017. V. 24, № 2. — P. 77–88.
18. Torgov V.O. Sulphurous Extraction Agents for the Separation of Noble and Non-Ferrous Metals // *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*. 1984. Vol. 20. № 9. — P. 352–359.
19. Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серосодержащими соединениями. — М.: Наука, 1980. — 85 с.
20. Большаков Г.Ф. Ссраорганические соединения нефти. — Новосибирск: Наука, 1986. — 248 с.
21. Николаев А.В., Шульман В.М., Гиндин Л.М. и др. Комплексообразование и экстракция платиновых металлов некоторыми серо- и селенсодержащими реагентами // *Известия СО АН СССР. Сер. хим.* 1970. № 9. Вып. 4. — С. 60–66.
22. Шульман В.М. Исследования в области комплексообразования с лигандами, содержащими серу и селен в низшей степени окисления: Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук / В.М. Шульман. Новосибирск, 1966. — 43 с.
23. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий // *Координационная химия*. 1999. Т. 25. № 3. — С. 165–176.
24. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Рутений, осмий // *Координационная химия*. 2000. Т. 26. № 6. — С. 403–411.
25. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука. 1972. — 613 с.
26. Лосев В.Н., Мазняк Н.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Ag, Au, Pd и Pt в меди, медных рудах и концентратах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1999. Т. 65. № 6. — С. 14–17.

Шабанова Е.В., Васильева И.Е.

1.3. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы

Особенности определения благородных металлов в геологических пробах

Благородные металлы (БМ) — Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os и Ir — относятся к редким элементам, так как их средние содержания в земной коре (кларки) составляют 10^{-6} — 10^{-9} мас. % [1]. Тем не менее интерес к определению БМ в природных и техногенных образцах обусловлен их уникальными свойствами при использовании в самых разных сферах жизнедеятельности человека. В природных средах БМ находятся в атомарном виде, кластерах и частицах наноразмерного уровня, а в рудах встречаются разнообразные по размерам, форме и составу минеральные фазы, содержащие БМ [2–6]. Однако только золото и серебро образуют самостоятельные месторождения. Если исключить золото, растворенное в воде морей и океанов, добыча которого пока невыгодна из-за низкой концентрации, то основная его масса в природе находится в виде мелких золотинок (самородных частиц, интерметаллидов и минералов других классов размером менее 0,1 мм), которые неравномерно распределены в горных породах. Встречаются и достаточно крупные самородки¹.

Часто очень мелкие частицы, так называемое «невидимое» или «упорное» золото, наблюдают в виде сростков твердых растворов БМ с пиритом, другими сульфидами или в связи с органическим углеродистым веществом [7–12]. Золотины состоят не из чистого золота, а из его сплавов и соединений с серебром, медью, железом, теллуром, селеном, реже висмутом, платиной, иридием, родием [7, 8, 11, 13–16]. Известно свыше 30 минералов золота, в которых его содержание составляет от 20 до 63 мас. %. Содержание благородных металлов в сплавах принято измерять пробами (пробность) — тысячными долями по массе. Обычно в золотилах доля золота составляет 750–900 проб. Содержание серебра, главной примеси в твердых растворах самородного золота, составляет до 30%. Природный сплав электрум — одна из разновидностей золотинок, которые различают также по повышенному содержанию отдельных примесей порпекит (Pd), бисмутаурит (Bi), родит (Rh) и другие. Серебро сравнительно редко встречается отдельными частицами или в сплавах без золота. В сульфидных рудах вместе с металлическими включениями в кристаллах галенита, халькопирита и других сульфидов обнаруживается аргентит Ag_2S , а также изоморфные смеси антимонидов и арсенидов серебра с галенитом и аргентитом. В окисленных рудах нередок кераргирит — природный хлорид серебра AgCl . Из химических соединений БМ распространены сульфосоли, арсениды, антимониды, теллуриды и селениды, например, калаверит AuTe_2 , науманит Ag_2Se , фишессерит Ag_3AuSe_2 и др.

При минералогическом анализе количество минерала или соединения БМ определяется по числу его зерен в некотором объеме пробы. В настоящее время

¹ Самородок золота, найденный в Австралии, имел массу 93 кг, а глыба серебра из Шнессберга (Чехия) — около 20 т.

для идентификации и количественного определения порообразующих, рудных и сопутствующих минералов в пробе широко используются интеллектуальные технологии, названные «автоматизированной минералогией» [17–21], основой которой является электронный микрозондовый анализ или сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ-РСМА) [22]. Такие исследования требуют много времени и трудозатрат специалистов высокой квалификации, а поиск редких зерен минералов БМ даже в рудных образцах весьма затруднителен и предполагает предварительное выделение (концентрирование) минеральных фаз БМ из пород и руд. Поэтому поиск, счет числа частиц, измерение размеров и идентификация редких неравномерно распределенных в порошке пробы минералов-носителей БМ *in situ* по-прежнему остается нетривиальной задачей.

В последние десятилетия в связи с бурным развитием нанотехнологий появились способы и методики идентификации и оценки размеров отдельных наночастиц методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) и др. [6, 23]. Большинство из них требуют получения устойчивых суспензий анализируемых проб и настроены на определение состава и измерение размеров индивидуальных фаз менее 1 мкм. Методы МС-ИСП с лазерной абляцией (МС-ИСП-ЛА) [6] и лазер-индуцированная эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС – LIBS) [24, 25] обеспечивают определение размера, массы и состава отдельных микронных и субмикронных аэрозольных частиц (менее 1,0 мкм) при малой загрузке плазмы без перевода проб в суспензию, но предполагают, что минеральные фазы БМ будут предварительно выделены. Однако разработанные технологии обогащения руд обычно ориентированы на изучение более крупных минеральных фаз БМ размером более 1–10 мкм и оценку их общего количества в объеме пробы, соответствующем представительной навеске.

Поиск месторождений рассеянных в природе золота, серебра и металлов платиновой группы связан с выяснением поведения этих элементов в геохимических процессах [26–28]. Установлено, что направление и особенности массопереноса БМ в природных и технологических процессах определяются составом и размерностью минеральных фаз (форм присутствия) благородных металлов. Геохимические исследования по изучению благороднометалльного оруденения и технологические разработки по извлечению благородных металлов из руд предусматривают оценку в геологических пробах валовых содержаний БМ; фазового состава и размеров частиц, содержащих БМ; описание общего количества частиц-носителей БМ и их распределения по размерам. Информация о минеральных фазах (формах) БМ и размерах их частиц в породах и рудах имеет первостепенное значение, даже если содержания благородных металлов незначительно превышают кларковые, так как позволяет установить минеральные парагенезисы, сопровождающие оруденение, и использовать их как прямые поисковые признаки для прогнозных оценок территорий и для выявления рудных тел; разработать технологии обогащения и последующего извлечения полезного компонента при планировании и экономической оценке рудоперерабатывающих производств. По этим причинам аналитические методы (методики), применяемые при поисках новых месторождений БМ и переоценке из-

вестных; проведении экологического мониторинга; изучении технологических процессов обогащения руд и т.д., должны иметь пределы обнаружения на уровне и ниже кларковых содержаний БМ и быть способны оценить число, размеры и состав их минеральных фаз. Кроме того, важно знать в пробе валовое содержание как полезных БМ (золота, серебра и элементов платиновой группы), так и вредных сопутствующих элементов (серы, мышьяка, сурьмы, углерода и др.), составы породообразующих и сопутствующих минералов. Наличие в породах органического углеродсодержащего вещества нередко приводит к значительным трудностям определения даже валовых содержаний БМ, не говоря о слабой изученности распределения БМ между присутствующими в пробе минеральными фазами [7–9, 12, 29].

Большинство инструментальных методов (рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный и пробирный анализ, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и др.) в прямом анализе не способны обеспечить пределы обнаружения, необходимые для определения кларковых содержаний БМ. Поэтому используют предварительное гравитационное концентрирование минералов-носителей БМ или химическое концентрирование БМ из расплавов и/или растворов [30], что занимает длительное время. Данные о валовом содержании БМ в пробах служат обоснованием для использования традиционного комплекса методов минералогического анализа [18–21, 31]: оптического микроскопа (количество минерала определяется по числу его зерен в образце, идентификация зерен и оценка их размеров проводится визуально по оптическим характеристикам); рентгеновского дифрактометра (рентгеноструктурный анализ – определение состава и структуры макрофаз); электронного микроскопа (оценка химического состава фаз и их размеров). Метод рентгеноструктурного анализа [32] обычно не используется для определения индивидуальных минеральных фаз БМ в смесях, так как пределы обнаружения этого метода превышают 1 мас.%, и для установления структуры необходимо достаточное количество предварительно выделенного минерала.

Возможность определения молекулярного состава соединений для решения вопроса о формах вхождения некоторых БМ элементов в минералы порошковой пробы в рамках метода элементного анализа (атомно-эмиссионной спектрометрии – АЭС) была предсказана в работах В.В. Недлера [33, 34], т.к. наблюдаемая интенсивность линии элемента значительно зависит от минеральной формы, которой элемент представлен в пробе. Межлабораторный анализ первых стандартных образцов состава горных пород гранита G-1 и диабаз W-1 показал, что метрологические характеристики минералогического анализа и использованных методик атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом сопоставимы [35]. Современная атомно-эмиссионная спектрометрия характеризуется хорошими пределами определения для большинства элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева и уникальной возможностью проведения прямого анализа вещества в разном агрегатном состоянии за счет выбора соответствующего источника возбуждения атомов (пламя, дуга, искра, лазер, тлеющий разряд, ИСП, МП, СВЧ и др.), способа введения вещества в плазму (импульсный или непрерывный), вариантов регистрации излучения (интегральная и сцинтилляционная) и обработки спектров (одномерная и многомерная) [36–42].

Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия (САЭС) является одним из вариантов метода АЭС. Первое устройство для реализации сцинтилляционного метода — анализатор частиц аэрозоля — было создано и запатентовано в 1959 году сотрудником Института физической химии им. Я. Гейровского Чехословацкой академии наук Б. Бинеком (Bedřich Binek) [43]. Анализатор предназначался для исследования загрязнения воздуха промышленными выбросами твердых частиц. Прибор выполнял счет и описывал распределение мелких частиц размером до 5 мкм. Позднее Б. Бинек с соавторами усовершенствовал анализатор [44]. Используя эти разработки, Г. Лоренц в 1974 г. зарегистрировал патент «Метод и аппаратура для использования в измерении распределения частиц и/или концентрации частиц в суспензии в газовой дисперсной среде» [45] и закрепил авторские разработки по дальнейшему развитию метода. Изложенные в этих патентах физические принципы и расчетные модели применяются в современных лазерных анализаторах частиц, например в анализаторах фирм Fritch, Sympatech и др. [46–48].

Идея использования сцинтилляционного метода для оценивания размеров и состава частиц редких минеральных фаз в порошковых геологических пробах принадлежит Я.Д. Райхбауму [49]. Реализации сцинтилляционного способа в атомно-эмиссионном анализе предшествовала разработка устройств для введения порошковых проб в пламя, электрическую дугу и плазмотрон и фотоэлектрических установок для регистрации отдельных вспышек от частиц аэрозоля на линиях определяемых элементов [50]. Уже в 1959–1963 гг. были опубликованы первые статьи с результатами определения ниобия и тантала в рудах методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа [51, 52].

В 70-е годы 20-го века аппаратура сцинтилляционного метода интенсивно развивалась в вариантах атомно-эмиссионной [53–58 и др.] и атомно-абсорбционной [59–61 и др.] спектроскопии. В качестве источников возбуждения атомов использовали ацетилен-воздушное пламя с добавкой кислорода, дуговой разряд постоянного и переменного тока, дуговой плазмотрон, факельный волноводно-коаксиальный СВЧ-плазмотрон, дуговой двухструйный плазмотрон. Для разложения излучения в спектр применяли призмные спектрографы Hilger E-488, КСА-1, ИСП-51, ИСП-28 и дифракционные спектрографы ДФС-8, СТЭ-1, монохроматор СД-2. На выходе устанавливали фотоэлектрические регистрирующие приставки с различным числом каналов (ФЭУ) для счета импульсов — пересчетные устройства катодные и шлейфовые осциллографы. Приборы с 3–4 каналами регистрировали вспышки на спектральных линиях определяемых элементов и на участке фона, свободном от линий каких-либо элементов. Некоторые установки регистрировали линию золота и линию элемента-сравнения, например, олова [57] или две линии золота Au I 267,6 и Au I 242,6 нм по схеме совпадений [62, 63].

Метод оказался одним из наиболее перспективных для анализа геологических и технологических проб на БМ. САЭС позволяет определять валовые содержания БМ, формы их присутствия в породах и рудах, включая трудноскрываемые, а также размеры минеральных фаз-носителей БМ и их распределение по крупности [62–64]. Теоретические работы показали, что при сцинтилляционной регистрации пределы обнаружения для редких и рассеянных элементов снижаются на порядки [53, 62].

Экспериментальные работы подтвердили улучшение пределов определения элементов более чем на порядок содержания при сцинтилляционной (импульсной) регистрации по сравнению с интегральной [52, 53, 56–59, 62–64]. Не обладая высокой точностью (результаты в большинстве случаев являются полуколичественными), тем не менее САЭС имеет существенные преимущества по сравнению с другими методами химического и минералогического анализа: простоту оборудования и выполнения анализа, экспрессность, высокую производительность и разумную стоимость.

В настоящее время компьютеризация спектрального оборудования привела к необходимости адаптации и совершенствованию разработанных ранее методик сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа к новым аппаратно-программным комплексам. Технология автоматизированной минералогии, использующая метод САЭС, предусматривает: (1) получение по определенной схеме (в заданных оптимизированных условиях) большого количества измерений аналитических сигналов от различных элементов пробы в эмиссионных спектрах; (2) компьютерную обработку полученных многомерных данных с использованием разработанных методических и эвристических подходов [65]. Важными преимуществами САЭС являются улучшение пределов обнаружения и повторяемости (воспроизводимости) результатов определения валовых содержаний большого числа элементов, оценка состава и размеров минеральных фаз, содержащих БМ. Поэтому дальнейшее совершенствование технологии САЭС является актуальной задачей химического и минералогического анализа геологических проб.

Теоретические основы сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии

Непрерывное введение порошков в плазму. В практике атомно-эмиссионного анализа геологических проб широкое распространение получил способ вдвигания-просыпки, благодаря работам В.В. Недлера, А.К. Русанова и В.Г. Хитрова, Ю.А. Копейкина, А.Г. Крестьянинова, В.Н. Энгельшта, Ж.Ж. Жеенбаева, А.С. Черевко, а также других исследователей [62, 66, 67]. Способ непрерывного введения порошковых проб в анализатор характеризуется тем, что после поджига электрического разряда с помощью поддува и отсоса воздуха формируется достаточно стабильный плазменный факел, и через некоторый кратковременный промежуток времени количество пробы, вводимой в плазму в единицу времени — расход вещества (мг/с), становится постоянным. Соответственно, достигается некоторая стационарность во времени и значений интенсивности спектральных линий элементов. Это способ является основным при анализе геологических проб, т.к. обеспечивает возможность автоматизации ряда аналитических операций, повышение скорости и производительности анализа. Важным преимуществом является улучшение повторяемости и воспроизводимости величины аналитического сигнала.

Достаточно долгое время в атомно-эмиссионном анализе с непрерывным введением вещества в плазму использовали фотографическую интегральную регистрацию спектров. Однако с появлением фотоэлектронных умножителей началось развитие сцинтилляционной (импульсной) регистрации спектра за короткие (миллисекундные) промежутки времени. Развитие микроэлектроники и компьютерных техноло-

гий способствовало совершенствованию аппаратуры дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии, появились высокостабильные спектроаналитические генераторы, стала возможной замена ФЭУ на многоканальные твердотельные детекторы излучения с компьютерной регистрацией и обработкой спектров. Современная САЭС реализована на спектральных комплексах с высокоскоростными линейками фотодетекторов [68–71].

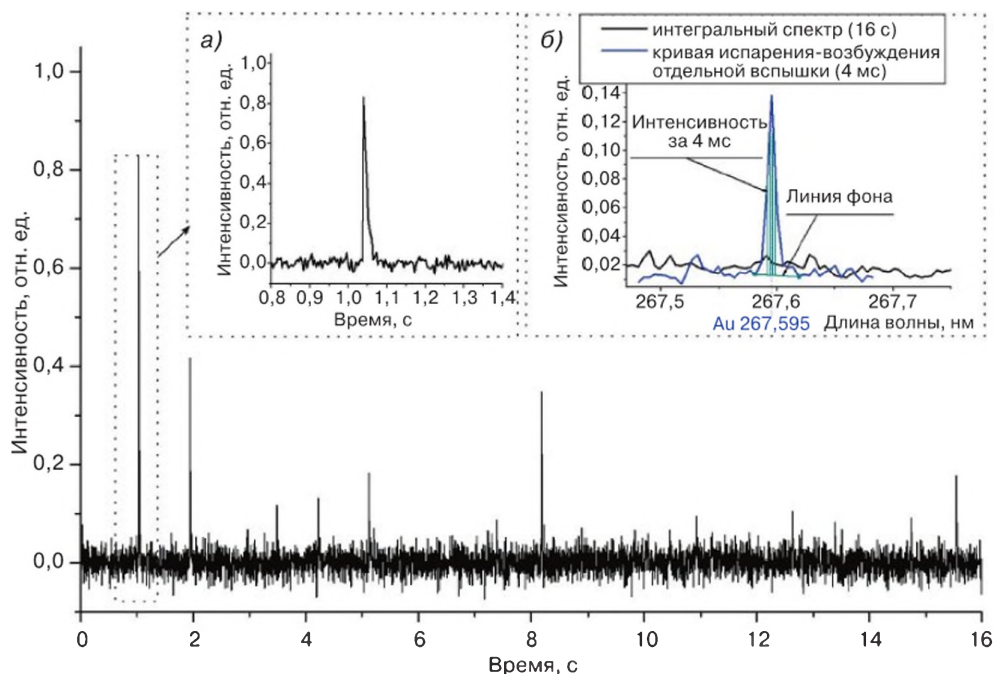


Рис. 1. Сцинтилляционный спектр за 16 секунд на длине волны Au I 267,595 нм в СО ОХ-1: кривая испарения-возбуждения одной из золотосодержащих частиц (а); интегральный спектр и способ расчета аналитического параметра (интенсивности) отдельной вспышки в сцинтилляционном спектре за 4 мс (б)

Когда порошковая проба вводится непрерывно в атоизатор (плазму дугового электрического разряда, горящего на воздухе), при пролете через плазму каждая частица нагревается, испаряется (частично или полностью); и атомы элементов, из которых эта частица состоит, испускают фотоны на характеристических длинах волн (рис. 1), а регистрирующая система в течение некоторого интервала времени (кратковременной экспозиции) фиксирует последовательность дискретных импульсов (сцинтилляций, вспышек) на заданной длине волны спектральной линии элемента при постоянно флуктуирующем спектральном фоне. Метод САЭС основан на регистрации и обработке последовательности атомно-эмиссионных спектров, получаемых за короткий промежуток времени от частиц редких минералов, которые присутствуют в порошковой пробе. Такая экспозиция сопоставима со временем пребывания и испарения в плазме наиболее мелких частиц БМ, от которых может быть получен аналитический сигнал.

Парообразование аэрозоля в дуговой плазме. Изучению закономерностей испарения частиц аэрозоля в высокотемпературной среде посвящен ряд исследований Я.Д. Райхбаума, В.Д. Малых, М.А. Лужновой, В.И. Симоновой, В.Н. Морозова, Т.Г. Студенниковой, Л.К. Попялковской, В.Д. Дрокова [51–54, 66, 67, 72–77 и др.], которые опираются на фундаментальные работы в области теплофизики, метеорологии, теории горения, физики дуговой плазмы.

Механизм процесса парообразования аэрозоля в плазме может быть различным в зависимости от размера частиц, их теплофизических свойств и внешних условий. При моделировании процесса исходят из того, что каждая частица имеет или принимает в плазме сферическую форму и приток тепла происходит по всей ее поверхности. Кинетика испарения частицы определяется главным образом тепло- и массообменом в слоях, непосредственно прилегающих к поверхности частицы. Эффективное значение коэффициента теплообмена зависит от теплопроводности этих слоев и окружающей среды, диффузии и конвекции в них. При постоянстве коэффициента теплообмена, например при сублимации очень малых по размерам частиц с радиусом менее десятых долей микрометра, скорость испарения частицы пропорциональна величине ее поверхности. Доля испаряющейся массы быстро возрастает с увеличением времени нахождения частицы в плазме, т.к. за половину времени полного испарения частицы доля испарившегося вещества составляет более 80%.

Для частиц большего размера кинетика испарения существенно меняется. Скорость испарения зависит от скорости удаления образующихся паров из слоев, окружающих частицу. Когда скорость движения частицы в среде невелика, выход паров из близлежащих слоев протекает за счет диффузии. При таком диффузионном режиме в первом приближении для сферической частицы скорость испарения будет пропорциональна не поверхности, а ее радиусу. Таким образом, при испарении частицы равномерно изменяется во времени ее площадь поверхности и радиус. Если происходит полное испарение частиц, непрерывное введение аэрозоля в плазму обычно дает лучшие результаты. Эксперименты показали, что достаточная полнота испарения частиц минералов достигается при микронных размерах. Однако очень мелкие частицы также могут уноситься струями транспортирующего аэрозоль газа, обтекающими плазменный разряд.

Существенное влияние на кинетику испарения оказывает химический состав частиц. Малолетучие соединения с высокими точками плавления и кипения переходят в газовую фазу в основном за счет сублимации. При сложном составе частиц имеет место своего рода фракционная дистилляция и взаимодействие компонентов в процессе парообразования, например, окисление. При большом содержании летучих примесей задерживается испарение компонентов с более высокими точками кипения.

Если не учитывать реабсорбцию, то при достаточном использовании светящегося объема дуги интенсивность линий будет пропорциональна величине, характеризующей полноту испарения частиц. Использование теории парообразования небольших тел сферической формы оказывается полезным для приблизительного вычисления этой величины. Поступая в разряд, частица, имеющая радиус r_0 , плотность ρ и теплоемкость \bar{c} , вначале нагревается до температуры интенсивного паро-

образования, которую можно считать равной точке кипения. Изменение температуры частицы при нагревании описывается уравнением теплового баланса

$$\alpha \times S \times (T_1 - T) dt = \bar{c} m dT \Rightarrow \frac{\alpha_0}{r_0} \times 4\pi r_0^2 \times (T_1 - T) dt = \bar{c} \frac{4}{3} \pi r_0^3 \times \rho dT, \quad (1.3.1)$$

где $\alpha = \alpha_0 / r_0$ — коэффициент теплообмена; $S = 4\pi r_0^2$ — площадь поверхности частицы, $m = 4/3 \pi r_0^3 \rho$ — ее масса. Время нагревания частицы до точки кипения можно установить из уравнения (1.3.1)

$$t_1 = \frac{\bar{c} \times \rho}{3\alpha_0} \times r_0^2 \times \ln \frac{(T_1 - T_0)}{T_1 - T_2}, \quad (1.3.2)$$

T_0 — начальная температура частицы, T_1 — температура дуги, T_2 — температура кипения частицы. Интенсивное парообразование начинается после достижения точки кипения. Скорость парообразования может быть рассчитана также по уравнению баланса энергии

$$\alpha \times S \times (T_1 - T_0) dt = \omega dm, \quad (1.3.3)$$

где ω — удельная теплота парообразования. Изменение массы сферической частицы во времени устанавливается через интегрирование уравнения (1.3.3)

$$m = m_0 \times \left(1 - \frac{2\alpha_0 (T_2 - T_1)}{\omega \times \rho \times r_0^2} \times t \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.3.4)$$

Если время пребывания частицы в разряде равно t_0 , то парообразование происходит в течение времени $t = t_0 - t_1$, а степень испарения частицы в разряде

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{2}{3} \times \frac{T_1 - T_2}{\omega \times \rho} \times \left(\frac{3\alpha_0 t_0}{r_0^2} - \bar{c} \times \rho \times \ln \frac{(T_1 - T_0)}{T_1 - T_2} \right) \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.3.5)$$

При малых величинах теплоемкости и точки кипения можно пренебречь временем нагревания частицы, и формула (1.3.5) преобразуется в

$$\frac{\Delta m}{m} = 1 - \left(1 - \frac{2\alpha_0 \times (T_1 - T_2)}{\omega \times \rho \times r_0^2} \times t_0 \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.3.6)$$

Выражение (1.3.6) справедливо и для случаев поверхностного парообразования, при котором вся частица не нагревается до точки кипения.

Таким образом, степень испарения зависит от начальных размеров частицы. Если размер частицы больше предельного значения, тогда все полученное частицей тепло будет истрачено на ее нагрев без испарения. С уменьшением радиуса частицы степень испарения начинает возрастать, изменяясь особенно быстро при приближении к размерам, соответствующим полному испарению. Когда наблюдается по-

верхностное парообразование, верхний предел крупности нельзя указать — степень испарения непрерывно убывает с увеличением размеров частиц. Для сульфидных минералов, имеющих малую теплоемкость и легко сублимирующихся, формула (1.3.6) лучше описывает процессы, проходящие в плазме. При предположении о поверхностном характере парообразования случай испарения силикатных минералов надежнее описывается формулой (1.3.5), в связи с тем, что такие минералы имеют температуры кипения выше и большую теплоемкость.

При непрерывном введении порошка в плазму вследствие разной крупности, а также сложного меняющегося от пробы к пробе минерального состава порообразующих и рудных частиц анализируемых порошков в ряде случаев наблюдаются существенные систематические расхождения результатов анализа. В первую очередь, это связано со сложностью контроля над процессом перевода атомов определяемого элемента в газовую фазу. Этот процесс зависит от соотношения времени нахождения частицы аэрозоля в плазме и времени полного испарения элемента, содержащегося в ней. Величину отношения этих показателей в значительной степени определяют число, крупность и состав частиц, условия их массопереноса в плазме. Поэтому величина аналитического сигнала при хорошей воспроизводимости нередко подвержена трудно учитываемым систематическим изменениям.

Аналитический сигнал и способы его обработки

Интенсивность аналитических линий элементов при непрерывном введении порошковых проб в плазму дугового разряда зависит от числа проходящих через плазму частиц, содержащих эти элементы; времени нахождения таких частиц в плазме; скорости времени парообразования и от времени пребывания паров этих частиц в зоне регистрации плазмы.

Количество атомов N элемента в плазме дугового разряда определяется уравнением

$$\frac{dN}{dt} = n - \beta \times N, \quad (1.3.7)$$

где n — число атомов, поступающих в плазму за единицу времени (t), β — вероятность выхода атомов из зоны разряда. При стационарных условиях число атомов равно

$$N = \frac{n}{\beta} = n \times \tau, \quad (1.3.8)$$

где τ — среднее время пребывания атомов в плазме.

Экспериментально показано [72], что уменьшение интенсивности линии происходит по экспоненциальному закону $I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. Возрастание τ с увеличением атомного веса элемента может служить указанием на существенную роль диффузного процесса при выходе атомов из разряда. Ориентировочно коэффициент диффузии D по измеренным значениям τ в цилиндрической форме зоны диффузии и диффузии частиц в радиальном направлении

$$D = \frac{r_z^2}{(2,405)^2 \times \tau}, \quad (1.3.9)$$

где r_z — радиус зоны.

Представленная теория испарения частиц имеет приближенный характер, т.к. не учитывает разнообразие форм частиц БМ; наличие больших градиентов температуры в осевом и радиальном направлении; пространственную неоднородность плазмы; химические изменения, механические разрушения и сплавление частиц при прохождении через плазму. Сплавление приводит к уменьшению степени испарения и падению интенсивности линий. Образование сигнала осложняется в дуге переменного тока из-за периодически меняющихся условий состояния электрического поля. Поэтому в атомно-эмиссионной спектроскопии применяются разные способы предварительной обработки аналитических сигналов, которые зависят от используемых вариантов введения вещества в плазму и способов регистрации спектров [42]. Цель предварительной обработки заключается в нахождении полезного аналитического сигнала (ПАС) всех аналитов для улучшения градуировочной модели и получения лучших предсказаний [37, 38, 40, 41].

Как известно, любой сигнал искажается случайными помехами — шумами различной природы. В простейшем случае средний уровень шумов постоянен и не зависит от величины полезного сигнала. Поэтому чем меньше величина ПАС, тем больше относительная погрешность, вносимая шумами. Отношение сигнал-шум (ОСШ) можно охарактеризовать как отношение средней величины полезного сигнала к стандартному отклонению сигнала. При ОСШ меньше, чем 2–3, качество результатов анализа оказывается неудовлетворительным. Наиболее простой способ увеличения ОСШ — накопление сигнала посредством суммирования и усреднения результатов многократных измерений за очень короткие промежутки времени, т.е. сцинтилляционная регистрация спектров [38, 39, 53, 62]. Другой способ заключается в использовании специальных фильтров. Ранее использовались аппаратные средства — аналоговые фильтры (дискриминаторы) [53, 54, 57, 63, 76]. При использовании компьютерной обработки спектров преобладают цифровые фильтры, основанные на численных методах. Они устойчивее аналоговых и мало подвержены воздействию электронных шумов [38, 40, 69, 78]. Современные компьютерные программы для АЭС позволяют комбинировать сцинтилляционную регистрацию спектров с цифровыми фильтрами, что увеличивает выделяемые ПАС аналитов.

Однако необходимо, помнить, что при фотоэлектрической регистрации спектров важным условием измерения величины аналитического сигнала является поиск положения его максимума. При регистрации спектров ФЭУ его положение корректируется перемещением выходной щели по фокальной поверхности с целью поиска максимальной интенсивности линии при освещении щели входной щели лампой полого катода [54, 57, 63]. Учет сдвига текущего регистрируемого спектра относительно неподвижно размещенного детектора в случае линеек фотодиодов выполняется при указании в программе реперных линий элементов, близко расположенных к линиям аналитов [68, 79].

Важной особенностью спектрометров с линейками фотодиодов по сравнению с квантометрами и ФЭУ является возможность одновременной регистрации всплесков и спектрального фона на нескольких линиях аналитов, а также линиях элементов-интерферентов, присутствие больших содержаний которых создает наложения на сигналы аналитов как в виде импульсов, так и в интегральных спектрах [79, 80]. Эти помехи могут быть минимизированы при увеличении разрешения двух типов: спектрального ($\Delta\lambda$) или временного (Δt).

Влияние спектральных помех может существенно исказить как оценку валового содержания [80], так и элементного состава частиц. Однако при снижении обратной линейной дисперсии спектрометра с 0,37 до 0,20 нм/мм и соответствующем улучшении разрешения с 9 до 6 пм линии вольфрама W I 267,5876 и золота Au I 267,595 нм хорошо разделяются в зарегистрированных сцинтилляционных спектрах стандартного образца СГХМ-4, несмотря на то, что содержание мешающего элемента вольфрама (0,2 мас.%) превышает содержание золота (0,000011 мас.%) в 20 000 раз (рис. 2).

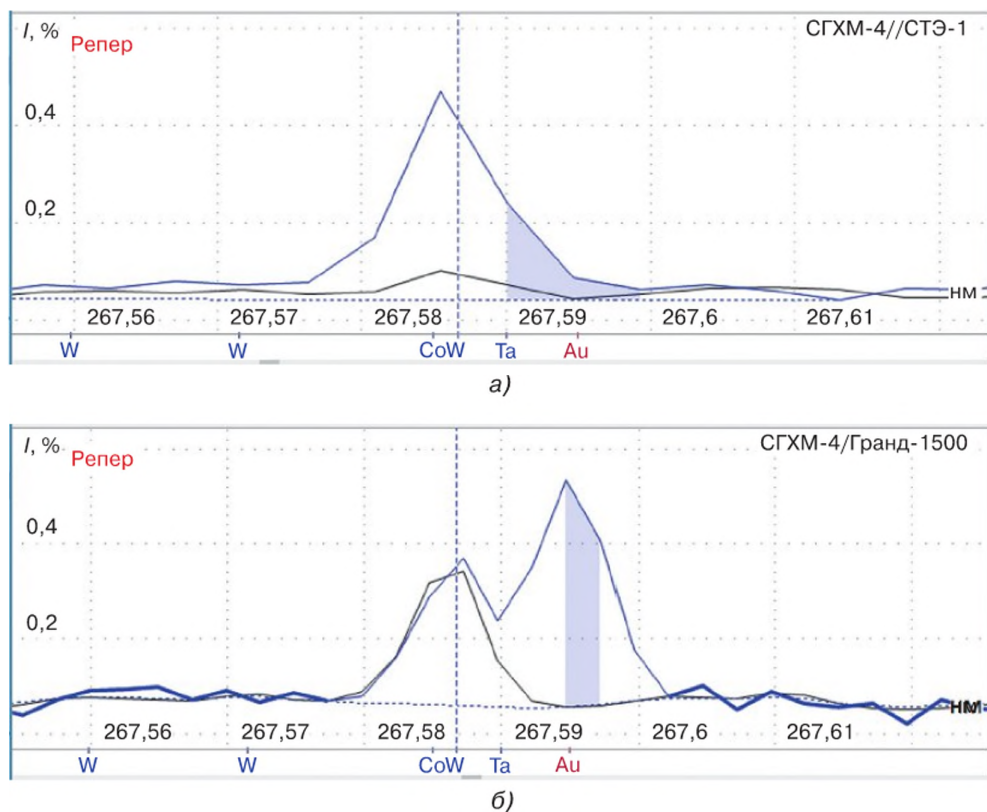


Рис. 2. ГСО СГХМ-4. Фрагменты сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектра (синий цвет) в окрестности аналитической линии золота Au I 267,595 нм и мешающей линии вольфрама W I 267,5876 нм, зарегистрированные на спектрометрах с обратной дисперсией: 0,37 нм/мм (а), 0,20 нм/мм (б). Сплошная линия — интегральный спектр за время полной регистрации спектра ГСО; штриховая — расчетный фон для выделения слабых аналитических сигналов [82]

Чтобы учитывать возможные спектральные наложения, прибор должен иметь спектральное (не более 7 нм) и временное (не более 4 мс) разрешение для записи в сцинтилляционном режиме аналитических сигналов на спектральных линиях не менее 25–30 элементов таблицы Д.И. Менделеева [81, 82].

Разные помехи для близких по спектральным характеристикам линий золота создают разные интерференты, поэтому два и более ФЭУ, работающие в режиме совпадений, тоже могут зафиксировать влияние спектральных помех [57, 63, 76]. На рис. 3 для порошка геологической пробы представлены последовательности спектров, записанные на длинах волн линий золота, ниобия и тантала. Не все импульсы, зарегистрированные на длине волны золота, принадлежат золотым частицам, что свидетельствует о присутствии в данной пробе частиц тантало-ниобата, которые приводят к образованию спектральных помех [65, 79]. При интегральной регистрации в спектре на линии золота также появляются спектральные помехи от мешающих линий ниобия и тантала. Наблюдаемые кратковременные вспышки от Ta-Nb частиц и золотых частиц не совпадают во времени. Применение корреляционного анализа для обработки последовательностей спектров позволяет однозначно отнести зарегистрированный импульс к частице, содержащей аналит или элемент-интерферент.

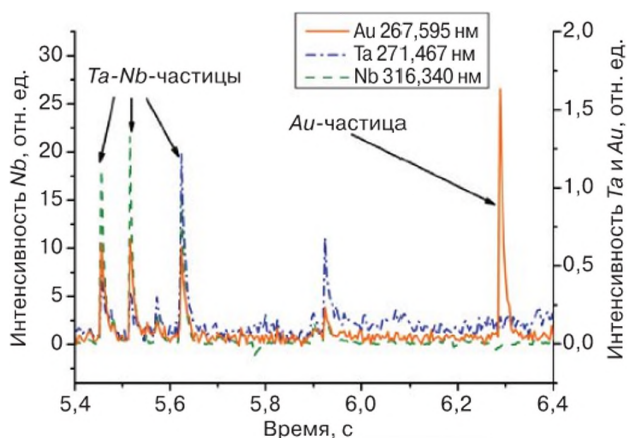


Рис. 3. Результаты корреляционного анализа последовательностей сцинтилляционных спектров на длинах волн (нм): Au I 267,595, Ta I 271,467 и Nb II 316,34 [65, 79]

Наличие рекомендованного спектрального и временного разрешения полностью не избавит от регистрации, наряду с импульсами от частиц минерала, ложных импульсов — флуктуации непрерывного фона источника света. Исходя из предположения о гомоскедастичности спектрального фона под аналитической линией, условия нормального закона распределения амплитуд шумовых сигналов и представления сцинтилляционного спектра в виде бинарной системы, где вспышки либо присутствуют, либо отсутствуют, можно исключением из рассмотрения всех ложных импульсов значительно увеличить ОСШ и, следовательно, улучшить пределы обнаружения элементов. Фильтром является среднее значение фона в районе аналитической линии и его утроенное среднеквадратичное отклонение, получившее название «нулевой» порог — Пр_0 [63].

Способы расчета индивидуальных «нулевых» порогов с учетом 3σ -критерия для каждой аналитической линии определяемых элементов при регистрации спектров в сцинтилляционном режиме для ФЭУ подробно описаны в [53, 63] и для высокоскоростных многоканальных детекторов МАЭС (многоканальный анализатор эмиссионных спектров) – в работе [79]. При регистрации спектров фотоумножителем «нулевой» порог – это среднее напряжение на выходе ФЭУ плюс утроенное среднеквадратичное отклонение этого напряжения [53, 63]. Цифровая запись атомно-эмиссионных спектров высокоскоростными многоканальными детекторами МАЭС позволяет представлять выделенный ПАС на каждой аналитической линии БМ в виде некой численной оценки – аналитического параметра (вычисление интенсивности вспышки на заданном количестве диодов и при заданном способе учета фона в окрестности этой вспышки) [42, 83]. При регистрации МАЭС каждая линия аналита характеризуется своей величиной «нулевого» порога, которая рассчитывается по 3σ -критерию после отсеечения сплошного фона, зависящего от особенностей регистрируемого диапазона длин волн и макросостава образца, и исключения из последовательности спектров вспышек крупных частиц индивидуально для каждой линии аналита

$$Pr_0 = 3 \times \text{СКО}, \quad (1.3.10)$$

где СКО – это величина среднего квадратичного отклонения аналитического параметра, вычисленная по десяти-двадцати спектрам выгорания стандартных образцов разнообразного состава, в которых содержание аналита ниже его кларковых значений. Примеры вычисления оптимального аналитического параметра и «нулевых» порогов в спектрах выгорания стандартных образцов разнообразного макросостава, в которых содержание аналитов (Au, Ag, Pt и Pd) ниже кларковых значений и известны содержания интерферентов (Fe, Mn, W, Nb, Ta, Sb, Ti, молекулярных полос SiO и CN), даны в [64, 79].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что полное испарение всех частиц, представляющих минеральные фазы БМ, практически недостижимо [57, 73, 75–77]. Минимальное время пребывания 2 микронных частиц БМ в объеме плазмы, когда они нагреваются, плавятся, испаряются (частично или полностью) или сублимируют, составляет 1–3 мс, а получаемый атомный пар элементов, составляющих эти частицы, присутствует в объеме плазмы не более 5 мс. Исходя из теоретических расчетов и экспериментальных измерений, при введении в анализатор массы пробы для записи индивидуальных вспышек от частиц-носителей БМ рекомендуемое время накопления сцинтилляционных сигналов (базовая экспозиция) не должно превышать 2–4 мс. Уменьшение базовой экспозиции приводит к увеличению объемов записываемых в файл спектров и существенно затрудняет компьютерную обработку данных для больших партий геологических проб [79]. Кроме того, при базовой экспозиции менее 1 мс величины минимального ПАС и шума становятся сопоставимы. Для получения надежных данных важно обеспечить максимальную разрешающую способность последовательности импульсов во времени [53]. Это достигается регулированием скорости введения пробы в источник света. Для дуги постоянного и переменного тока экспериментально показано, что

скорость подачи порошка в плазму не должна превышать 6–9 мг/с [62, 79]. Способ расчета оптимального аналитического параметра для каждой аналитической линии БМ зависит от спектрального окружения линии и алгоритма выделения слабых сцинтилляционных сигналов [64, 78, 79, 83, 84].

Определение валовых содержаний БМ и оценка размера (массы) частиц-носителей БМ

Определение валовых содержаний элементов в атомно-эмиссионной спектроскопии основывается на эмпирической формуле Ломакина – Шейбе

$$I = aC^b, \quad (1.3.11)$$

где I – интенсивность спектральной линии; a и b – некие параметры, зависящие от элементного состава проб, числа, размеров и состава частиц, содержащих аналит, массы аналитической навески; C – содержание аналита.

В случае сцинтилляционной регистрации спектров для определения валового содержания элемента экспериментально устанавливают зависимость суммарной интенсивности всех импульсов на аналитической линии определяемого БМ за время поступления пробы в дуге от его валового содержания в градуировочных стандартных образцах (СО). Для каждой линии аналита в САЭС градуировочные графики представляют логарифмированное выражение (1.3.11)

$$\lg I = a + b \lg C. \quad (1.3.12)$$

В этой формуле I является суммой аналитических параметров импульсов всех зарегистрированных частиц после того, как заданы величины нулевых порогов Pr_0 и вариант алгоритма обработки слабых сигналов, a и b – коэффициенты, вычисленные методом наименьших квадратов. Формулы (1.3.11) и (1.3.12) в явном виде не учитывают вариации амплитуды импульсов из-за разных траекторий движения близких по размеру частиц одного и того же минерала-носителя БМ, а также влияния составов разных минеральных фаз и изменения характеристик плазмы образцов, отличающихся по макросоставу. При непрерывном введении порошковых образцов в плазму зависимость интенсивности линии элемента от его содержания в пробе определяется процессами возникновения и формирования импульсов излучения. Оба процесса нелинейно связаны с содержанием элемента, характер связи зависит от индивидуальных свойств проб и условий анализа. Количество и величина вспышек на длинах волн спектральных линий, их распределение во времени содержит информацию о составе и свойствах пробы, введенной в анализатор. При изучении гистограмм распределения импульсов можно восстановить характер и параметры связей со свойствами анализируемой пробы: валовым содержанием каждого аналита, крупностью и составом индивидуальных частиц.

Число частиц-носителей БМ, находящихся в пробе, пропорционально числу зарегистрированных вспышек на соответствующих длинах волн определяемых элементов, т.к. согласно предположениям расчетной модели метода САЭС каждая частица в плазме разряда приобретает сферическую форму и дает одну вспышку; вспышки, регистрируемые в спектре как импульсы, не зависят друг от друга; и ве-

роятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала, что позволяет использовать для расчетов размеров частиц и метрологических характеристик результатов анализа распределение Пуассона [85, 86]. Дополнительную информацию о химическом составе пробы дает измерение интенсивности вспышек, зависящей от размеров частиц и содержания в них элемента.

Алгоритмы, связывающие интенсивность и длительность сцинтилляций с размером и массой частиц при регистрации ФЭУ атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, также приведены в работах [53, 62, 63, 87–89]. Они основаны на исследовании гистограмм импульсов, зарегистрированных от проб и стандартных образцов с аттестованным валовым содержанием благородных металлов с частицами разных размеров. В работе [90] эти алгоритмы использованы для оценки массы частиц золота, сцинтилляционные спектры которых получены в двухструйном дуговом плазматроне и зарегистрированы МАЭС при базовой экспозиции 4 мс.

Последовательность действий для установления функциональной зависимости длительности импульса от размера частиц по спектрам МАЭС подробно описана в [64, 79]. Все выполненные вычисления также основаны на предположении, что частицы имеют сферическую форму и полностью испаряются при прохождении через плазму, высвечиваясь только один раз. Тогда зависимость длительности импульса от размера частиц золота согласно [63]

$$\lg \tau = -0,02 + 1,1 \lg d, \quad (1.3.13)$$

где τ — длительность импульса частицы золота, мс; d — диаметр частицы, мкм. Зависимость интенсивности импульса от массы частицы

$$I^{1,4} = k \times m, \quad (1.3.14)$$

где m — масса частицы, k — коэффициент пропорциональности, I — интенсивность. Уравнение зависимости массы частицы от ее плотности и радиуса:

$$m = \rho \times v = \frac{4}{3} \pi \rho r_0^3, \quad (1.3.15)$$

где ρ — плотность частицы, v — объем частицы, r_0 — радиус частицы, π — константа.

Полученные экспоненциальные зависимости для золота и степенные для серебра демонстрируют более медленный рост интенсивности импульсов при увеличении диаметра частиц в случае использования переменного тока по сравнению с постоянным (рис. 4а и б). Зависимость интенсивности импульсов частиц платины от их диаметра показывает значительное влияние макросостава проб на их распределение (рис. 4в). Для частиц палладия этот эффект выражен не явно (рис. 4г) [64].

Найденные функциональные зависимости используют при вычислении верхних пороговых значений интенсивности в каждом заданном классе крупности частиц для классификации и подсчета количества импульсов от индивидуальных частиц в каждом из пяти или более произвольно установленных диапазонов крупности. На рис. 5 показано зарегистрированное число Au-частиц и их распределение по пяти классам размеров: 2–6; 6–10; 10–16; 16–22; > 22 мкм [64].

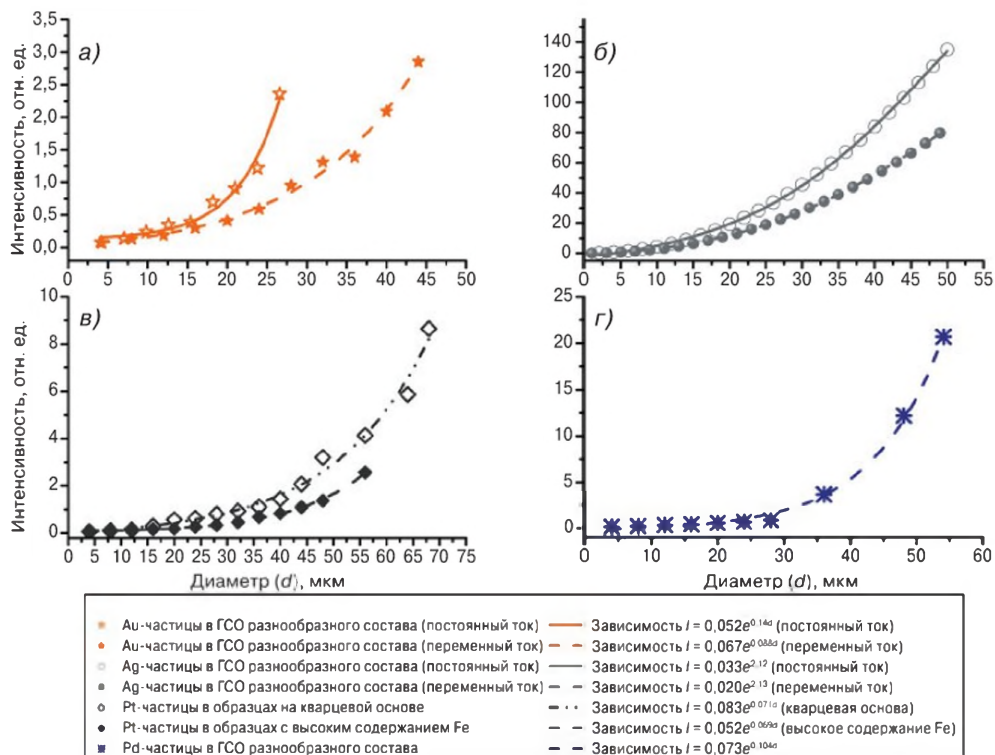


Рис. 4. Зависимость интенсивности импульса частиц от их диаметра: Au-частицы (Au I 267,595 нм) (а); Ag-частицы (Ag I 328,068 нм) (б); Pt-частицы (Pt I 265,945 нм) (в); Pd-частицы (Pd I 324,270 нм) (г) [64]

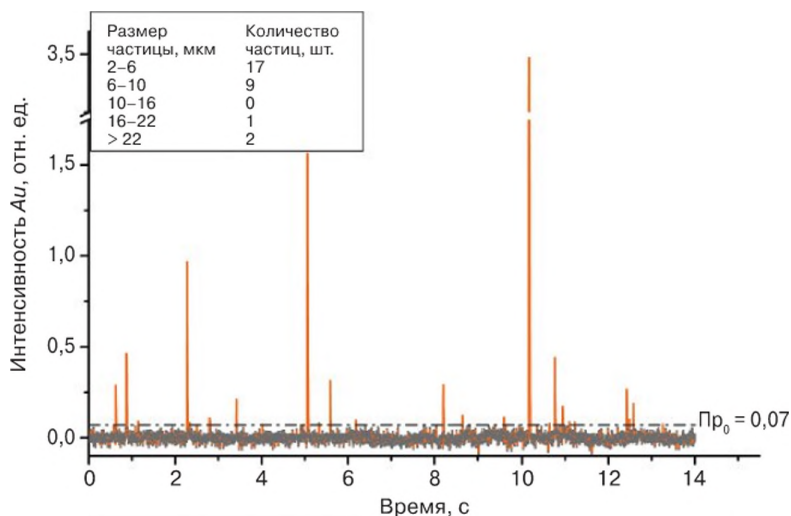


Рис. 5. Последовательность сцинтилляционных спектров золота на длине волны Au I 267,5 нм и количество зарегистрированных частиц в навеске 150 мг образца СЗХ-4 с учетом «нулевого» порога и заданных интенсивностей для пяти диапазонов размеров частиц [79]

При соответствующей классификации материала по крупности измерение интенсивности вспышки может служить мерой концентрации элемента. Связь между средним содержанием элемента и числом зарегистрированных в сцинтилляционном режиме импульсов описывается выражением

$$C = C_1 \times \frac{\rho_1 \times r_0^3}{(1 - \beta) \times M} \times \bar{N}, \quad (1.3.16)$$

где C — содержание металла в конкретном типе частиц, ρ_1 — плотность минерала, r_0^3 — средний размер частиц в пробе, M — масса навески, вводимой в плазму, $(1 - \beta)$ — коэффициент использования, учитывающий долю частиц, попавших в плазму, \bar{N} — число зарегистрированных сцинтилляций [52, 66]. Как показано выше, коэффициент использования зависит от крупности частиц, условий горения плазмы и подачи в нее пробы. Неравномерность распределения частиц в объеме, так же как и коэффициент использования пробы, является источником погрешности аналитического метода.

При контроле технологических процессов не всегда необходимо переходить от числа вспышек к концентрации элемента. Иногда достаточно знания о числе вспышек в разных продуктах, как это делают при количественном минералогическом анализе. Если содержание элемента мало и концентрируется в зернах одного типа, то ошибка пробоотбора (коэффициент вариации) равна

$$v = 10 \times \sqrt{\frac{C_1}{C} \times \frac{\rho_1 \times r_0^3}{M}}, \quad \%. \quad (1.3.17)$$

Уменьшение коэффициента вариации возможно за счет увеличения числа параллельных определений, составляющих M . Флуктуации числа зерен, содержащих анализируемый элемент, оцениваются квадратичным отклонением

$$s = \sqrt{n \times C_{\text{отн}} \times (1 - C_{\text{отн}})}, \quad (1.3.18)$$

где n — общее число зерен в анализируемой навеске, $C_{\text{отн}}$ — относительная концентрация зерен, содержащих определяемый элемент, в исходном материале.

Предел обнаружения БМ в образцах разного генезиса методом САЭС будет соответствовать содержанию аналита, при котором число зарегистрированных импульсов равно утроенному квадратичному отклонению s , тогда

$$N = (1 - \beta) \times n \times C_{\text{отн}} = \sqrt{n \times C_{\text{отн}} \times (1 - C_{\text{отн}})}. \quad (1.3.19)$$

Учитывая, что $n = \frac{M}{\rho \times r_0^3}$, нижняя граница определяемых содержаний составляет

$$C = 9 \frac{C_1 \times \rho_1 \times r_0^3}{(1 - \beta)^2 \times M}. \quad (1.3.20)$$

Основными факторами, ограничивающими предел обнаружения, является быстрый рост величины необходимой аналитической навески пробы и продолжительности регистрации сцинтилляционного спектра [85, 86].

В работах [63, 64, 87] оценены пределы обнаружения БМ в сцинтилляционной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 1).

Таблица 1. Пределы обнаружения БМ методом САЭС в геологических пробах

Аналит	Среднее содержание в земной коре, г/т [1]	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения САЭС [87]			Относительный предел обнаружения САЭС с дуговым разрядом, г/т	
			абсолютный		относительный, г/т	ФЗУ [63]	МАЭС [64]
			г/импульс	диаметр условного шара, мкм			
Ag	0,06	328,068	$1 \cdot 10^{-10}$	2,5	0,0001	0,02	0,05
Au	0,004	267,595	$4 \cdot 10^{-10}$	3,5	0,001	0,03	0,004
Pd	0,013	247,6	$6 \cdot 10^{-10}$	4,0	0,003	Нет данных	
		324,270	Нет данных			0,005	0,0013
Rh	0,005	343,5	$3 \cdot 10^{-9}$	5,0	0,01	0,0п	0,005
Pt	0,005	265,945	$6 \cdot 10^{-9}$	8,0	0,1	0,1	0,03

Примечание. САЭС — сцинтилляционная атомно-абсорбционная спектроскопия; САЭС — сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия

Расчетные способы, используемые для вычисления валового содержания БМ, размеров и массы индивидуальных частиц, имеют приближенный характер, т.к. получены из теории парообразования небольших тел сферической формы и не учитывают первоначальную форму частиц; радиальное распределение температуры в столбе дуги; химические изменения, механические разрушения и сплавление частиц, проходящих через плазму по разным траекториям. Тем не менее теоретические расчеты и эксперименты показали, что степень испарения зависит от начальных размеров частицы [91, 92]. С уменьшением радиуса частицы степень испарения начинает возрастать, изменяясь особенно быстро при приближении к размерам, соответствующим полному испарению. Когда наблюдается поверхностное парообразование, верхний предел крупности нельзя указать — степень испарения непрерывно убывает с увеличением размеров частиц. Поэтому верхняя граница определяемых валовых содержаний БМ определяется из условия сохранения сцинтилляционного режима записи спектров, когда между импульсами металлических частиц регистрируется спектральный фон, не превышающий величины «нулевого» порога, а пороговая величина максимальной интенсивности для наибольшего класса крупности не указывает на переполнение фотодиодов [62–64, 89, 91, 92].

Таким образом, для экспериментального уточнения аналитических возможностей метода САЭС требуются многопараметрические стандартные образцы разнообразного состава с аттестованными значениями валовых содержаний ма-

кро- и микроэлементов и известными размерными характеристиками конкретных минеральных форм БМ.

Образцы для градуировки методик САЭС и контроля правильности результатов анализа

В САЭС практически невозможно подобрать для градуирования СО адекватные пробы во всем диапазоне определяемых содержаний БМ из-за существующих вариаций макросоставов проб, вариаций распределений по размерам и составам частиц. Выбор градуировочных образцов в САЭС осложнен разнообразием минералов золота, серебра и платиноидов в рудах различных типов месторождений. Однако способ формирования сцинтилляционного аналитического сигнала позволяет для определения валовых содержаний БМ использовать стандартные образцы состава породы и руды с различной золотосеребряной и платинометальной минерализацией и богатые шлиховые пробы из россыпных месторождений, в которых содержания металлов определены независимыми методами в различных лабораториях и аттестованы с погрешностью, не превышающей 30% отн. В опытах по изучению процессов в САЭС использовали различные стандартные образцы золотосодержащих руд и искусственные смеси, полученные добавлением к чистому кварцу известной крупности частиц золота и минералов платиновой группы [57, 87, 89, 91]. Такие частицы готовились путем распыления золотых электродов в воде электроискровым методом с последующей гидравлической классификацией.

Теоретические требования к образцам сравнения (ОС) для САЭС сформулированы в [89]. Определено число необходимых градуировочных ОС; оцениваются условия достижения достоверной и равной представительности частиц золота всех масс, встречающихся в пробах при обычно принятом измельчении до класса — 70 мкм и входящих в градуируемый диапазон их размеров; предложен способ вычисления представительной аналитической навески с учетом заданной погрешности неоднородности. В качестве материала для изготовления ОС использовали контрольные пробы руд алданских и магаданских месторождений, имеющие по четыре параллельных результата пробирного анализа. В пробах коренных руд золото находится в мелких частицах, размером менее 30 мкм. Также использовали фракции рассева богатых проб по классам крупности. При аналитической навеске 1,5 г для достижения представительной пробы выполняли несколько параллельных определений. Наборы из проб и фракций, полученных рассевом, представлены частицами золота различных размеров: ОС 1—80% всего золота представлено частицами размером более 30 мкм; ОС 2—80% всего золота представлено частицами размером менее 30 мкм; ОС 3 — частицы размером больше и меньше 30 мкм вносят одинаковый вклад. Анализ приготовленных ОС, выполненный в атомно-абсорбционном варианте САЭС [87], показал, что точность валовых определений золота соответствует полуколичественному, а оценка гранулометрического состава — качественному результату, т.е. погрешность определений превысила 30 и 50% соответственно.

В коренных рудах основной вклад в содержание золота вносят его самородные частицы размером от 1 до 100 мкм [91, 93], являясь сплавами с серебром и другими металлами. При разработке стандартных образцов золотосодержащих руд и про-

дуктов их переработки исследовали шесть типов образцов [94, 95]: горная порода углистый сланец (1); руды, содержащие золото в пирите и кварце, только в пирите или в других сульфидах и самородной форме (2–4); хвосты флотации и гравитации (5 и 6), которые характеризуются после измельчения достаточно однородным гранулометрическим составом при разном валовом содержании металла. Однако золото в них распределено неравномерно. Фракции +80–60 мкм обогащены золотом по сравнению с фракцией менее 40 мкм. Именно на эту фракцию приходится от 51,3 до 93,6% золота. Такое распределение золота указывает на наличие в смесях золотоносных частиц разной величины. Представительные навески этих образцов меняются от 2,0 г до 2,0 кг, т.е. мелкие включения золота (< 40 мкм) входят в более крупные частицы смесей и образуют сростки с порообразующими минералами. По данным минералогического анализа исходная проба 5 – кварцевая руда (3,7 г/т Au) – включала 59% золотин размером 0,2–1,0 мм. Проба 6 – хвосты гравитации (2,0 г/т Au) – имела 25–30% золотин размером 0,2–0,9 мм. Размер остальных золотин в пробах составлял 0,05–0,2 мм. После измельчения проб в валковой дробилке и шаровой мельнице ситовым анализом отделили фракцию частиц < 0,04 мм и исследовали размер золотин в ней сцинтилляционным методом [85]. Полученные распределения имели средний диаметр частиц золота 2,8 и 2,3 мкм соответственно. При сверхтонком измельчении в планетарной мельнице количество мелких частиц увеличилось, повышая однородность материала, что обеспечило снижение представительной навески с 1000–10 г до 2–0,1 г (т.е. до аналитической).

Золотосеребряные руды и повышенные содержания элементов платиновой группы обычно приурочены к разным геохимическим типам пород, соответствующим преимущественно кислым силикатным и основным-ультраосновным составам. При их введении в дуговой разряд наблюдается преобладание разных физических процессов, определяющих такие параметры плазмы как температура, электронная концентрация, степень ионизации и др., что объясняется использованием для определения Au, Ag и Pt, Pd разной силы тока дуги [64]. По этим же причинам способы добавок и внутреннего стандарта имеют ограниченное применение в САЭС. Поэтому для снижения матричных и спектральных влияний используют метод разбавления нейтральной средой – спектроскопическим буфером-модификатором. При различных коэффициентах разбавления СО результат остается постоянным в пределах погрешности анализа и близок к аттестованному значению, если выполняется анализ СО.

В качестве разбавителей, стабилизирующих параметры плазмы дугового разряда, были испытаны аляскитовый гранит СГ-2 с содержанием аналитов менее пределов обнаружения ($Au \leq 0,001$ и $Ag \leq 0,02$ г/т), поддерживающий низкотемпературный режим плазмы за счет высоких содержаний легкоионизируемых элементов (Na 1,96; K 5,96 мас. %); графитовый порошок марки осч. для стабилизации высокотемпературной плазмы. На рис. 6 представлены данные определения золота и серебра, платины и палладия без разбавления и при разбавлении графитовым порошком и гранитом. При разбавлении сульфидной медно-никелевой руды Ж-3 гранитом в 3, 5, 10 раз результаты определения золота и серебра остаются близкими к аттестованным значениям, а при разбавлении графитовым порошком завышены.

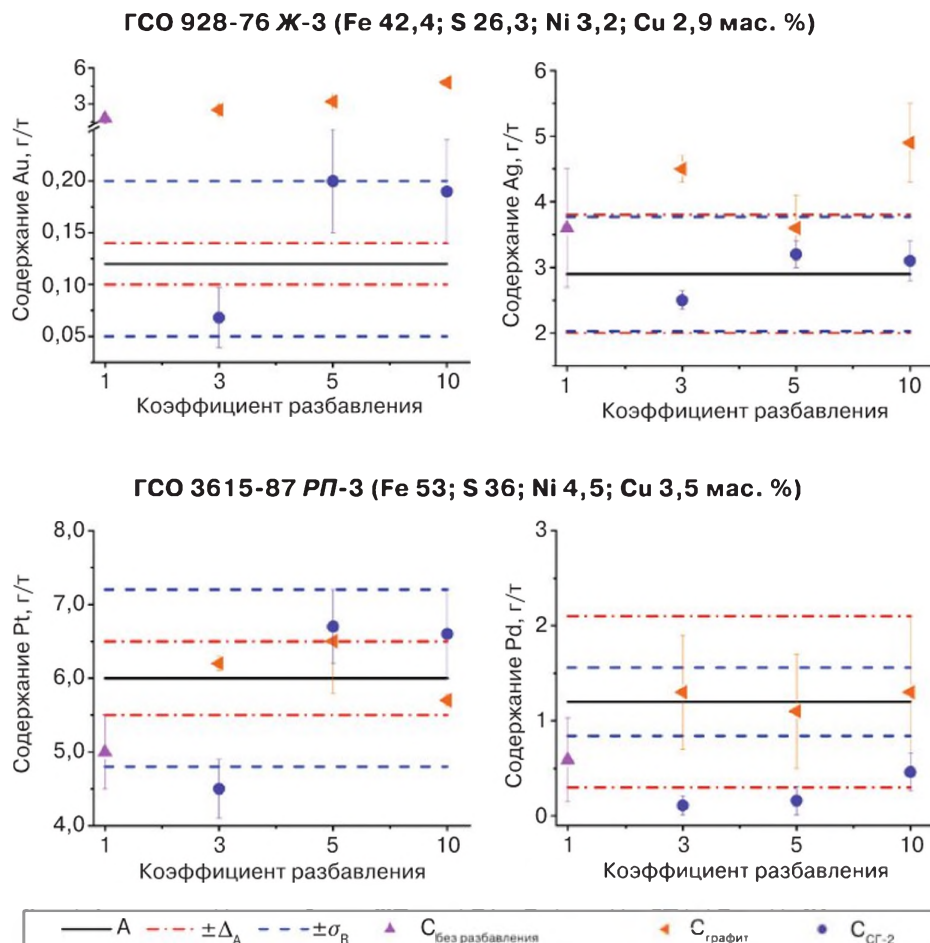


Рис. 6. Результаты определения валовых содержаний Au и Ag, Pt и Pd при использовании различных разбавителей и коэффициентов разбавления

При аналогичных разбавлениях пирротиновой руды РП-3 графитовым порошком результаты анализа соответствовали аттестованным значениям, что не наблюдалось при разбавлении гранитом СГ-2. Поэтому при определении Au и Ag в качестве разбавителя наилучшим был признан ГСО состава аляскитового гранита СГ-2, при определении Pt и Pd рекомендован графитовый порошок марки осч. Коэффициент разбавления подбирается в зависимости от макросостава образца, содержаний интерферентов и определяемых элементов в исследуемой пробе.

Влияние типа руды, минеральной формы и размера частиц платины на параметры сцинтилляционных сигналов платины в СААС [87] привели к существенным систематическим погрешностям (табл. 2). Правильность анализа рекомендовано повышать за счет использования многоканальных измерений одновременно линий нескольких элементов и учета их взаимных влияний, в том числе влияния элементов, входящих в одну частицу.

Таблица 2. Влияние типа руды, минеральной формы и размера частиц платины на параметры сцинтилляционных сигналов [87]

Характеристика образца	Число частиц, зарегистрированное в пробе массой 1 г и соответствующее содержанию 1 г/т	Средняя величина импульса, усл. ед.
Сульфидные медно-никелевые руды с равным содержанием халькопирита и пирротина	80	30
Сульфидные медно-никелевые руды с преимущественным содержанием мойхукита, халькопирита и кубанита	10	10
Сульфидная медно-никелевая руда ГСО 929-76 (ВТ-1)	20	10
Руда одного из россыпных месторождений платины	20	50

Многообразие методик сцинтилляционного анализа геологических образцов

Сцинтилляционный анализ оказался наиболее полезным и востребованным для поисков и изучения благороднометалльного, в первую очередь, золотосодержащего минерального сырья, а также для совершенствования технологий извлечения БМ из руд. Одновременное прямое определение золота и серебра с низкими пределами обнаружения, информация о размерах и составе частиц наиболее распространенных минеральных фаз самородного золота с удовлетворительной повторяемостью результатов при высокой производительности анализа явились неоспоримыми преимуществами метода САЭС.

Изучение процессов поступления частиц аэрозоля в плазму, их испарения, переноса и возбуждения, а также особенностей образования и регистрации сцинтилляционных аналитических сигналов стали основой создания в ряде организаций уникальных установок для экспрессного сцинтилляционного анализа порошковых проб:

- Институт геохимии СО АН СССР – ИГХ СО РАН и Институт прикладной физики при Иркутском госуниверситете – НИИПФ, ИрГИРЕДМЕТ (Иркутск), разработчики Я.Д. Райхбаум, А.Г. Крестьянинов, М.А. Лужнова, В.Д. Малых, Л.К. Попялковская, В.Н. Морозов, В.И. Симонова, С.И. Прокопчук, В.Г. Дроков, М.Р. Лифлянд, А.Д. Казмиров, М.А. Ахмедьянов, Е.В. Шабанова и др.;
- Институт физики и математики АН Киргизской ССР (Фрунзе) – Институт физико-технических проблем и материаловедения им. акад. Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики (Бишкек), разработчики В.С. Энгельшт, К.У. Урманбетов, Ж.Ж. Жеенбаев, А.Н. Сайченко, Л.А. Сайченко, Н.Ж. Жеенбаев и др.;
- Среднеазиатский институт геологии и минерального сырья Министерства геологии Узбекской ССР (САИГиМС) – ныне Институт минеральных ресурсов Госкомгеологии Республики Узбекистан и Центральная лаборатория Государственного геологического предприятия «Ташкентгеология» (Ташкент), разработчики Х.С. Сабиров, Ю.С. Зданович, Д.Н. Небольсин;

- Государственная геологическая академия Украины – Государственный вуз «Национальный горный университет» (Днепропетровск), разработчики С.Е. Поповченко, А.И. Лютый, В.Н. Павлюк и др.

В результате исследовательских, конструкторских и опытно-методических работ для эффективного использования установок были разработаны методики прямого экспрессного сцинтилляционного анализа геологических проб. Прописи методик содержат описание режимов работы оборудования и рекомендованные приемы проведения основных аналитических операций; результаты оценивания достоверности сцинтилляционного анализа при сравнении с данными минералогических и химических исследований. Краткая характеристика разработанных и до сих пор часто используемых методик сцинтилляционного анализа приведена ниже.

Первые варианты методик сцинтилляционного дугового атомно-эмиссионного анализа были разработаны для определения валовых содержаний золота или платины, оценки гранулометрии их частиц в геологических пробах с использованием различных спектральных установок [62, 63, 85, 96, 97]. В этих работах описано два варианта оборудования на основе спектрографа СТЭ-1 и режимы его использования (методики 1 и 1а). В дальнейшем методика доработана до многоэлементной при использовании квантометра ДФС-36 (методика 2).

Вариант 1 [63, 85, 96, 97] предназначался для определения золота или платины. Использован генератор UBI-1, постоянный ток 12–15 А. Установка УСА-5 с ленточным транспортером; скорость воздушной струи 2 м/с; графитовые электроды. Спектрограф СТЭ-1, трехлинзовая система освещения входной щели, высота входной щели 4 мм. Фотоэлектрическая приставка с двумя каналами: входная щель 30 мкм, выходная – 60–100 мкм; два ФЭУ-39А; дифференциальный усилитель, шлейфовый осциллограф Н-102.

Навеска 0,5 г для единичного определения равномерно распределялась на транспортере и подавалась в разряд со скоростью 6–8 мг/с. Один канал регистрировал импульсы на длине волны Au I 267,6 нм (пятый порядок спектра), другой – на участке свободном от спектральных линий в четвертом порядке. Импульсы на длине волны Au I 267,6 нм регистрировались в течение 70 с. Погрешность анализа одной пробы по двум параллельным измерениям для Au $\geq 0,1$ г/т составила 10–30% отн. в зависимости от типа проб. Число параллельных увеличивали, если содержания Au не превышало 0,03–0,1 г/т. Результаты определения золота были полуколичественными, т.к. s_r более 40–80% отн. [97].

Вариант 1а [63]. Навеска 0,4 г для единичного определения равномерно распределяется на транспортере и подается в разряд со скоростью 13 мг/с. Время регистрации импульсов 27 секунд на одной из длин волн определяемых элементов Au I 267,6, Au I 242,6, Pt I 265,9, Ag I 328,1 или Pd I 340,5 нм. Два канала из трех работали по схеме совпадений для измерения всплеск на линиях: Au I 267,6 и Au I 242,6 нм; Au I 267,6 и Ag I 328,1 или Pt I 265,9 и Pd 340,5 нм. Пределы обнаружения (г/т): Au 0,002, Ag 0,002, Pt 0,008, Pd 0,0005. Верхняя граница определяемых содержаний 5 г/т. Результаты анализа полуколичественные для всех интервалов содержаний. Диапазон измеряемых размеров частиц Au: 3–5, 5–9, 9–12, 12–15, 15–25 мкм; частиц Pt: 4–8, 8–13, 13–17, 17–22, 22–28 мкм.

Вариант 2 [63]. Генератор УГЭ-4, постоянный ток 12–15 А. Установка УСА-5 с ленточным транспортером; скорость воздушной струи 2 м/с; графитовые электроды. Навеска 0,4 г для единичного определения равномерно распределяется на транспортере и подается в разряд со скоростью 13 мг/с. Квантометр ДФС-36, трехлинзовая система освещения входной щели. Компоненты регистрирующего блока: 15 выходных щелей для регистрации импульсов на линиях Au, Ag, As, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Ta, Nb, Zr, Cu, Pb, Fe и 3–4 ФЭУ-39А для одновременного отображения импульсов на участках спектра свободных от спектральных линий, цифровой вольтметр, стабилизатор С-0.75 и схема совпадений для регистрации сложных частиц, содержащих два и более элемента. Пределы обнаружения (г/т): Au 0,01, Ag 0,01, As 1–20, Pt 0,1, Pd 0,005, Rh 0,0n, Ir 0,0n–0,n, Os 0,0n–0,n, Ru 0,0n–0,n, Ta 10–30, Nb 1–20, Zr 100, Cu < n, Pb < n, Fe 0,00n). Диапазоны измеряемых размеров частиц Au, Ag, Pt и Pd составляют от 1–5 до 30–40 мкм и отличаются для проб разных по валовому химическому и минеральному составам.

Методика сцинтилляционного атомно-абсорбционного анализа разработана для экспрессного определения минералого-гранулометрической характеристики золота и серебра в порошковых пробах при поисках и оценке месторождений золота [61, 87–89, 91, 98, 99]. Использован двухканальный сцинтилляционный спектрометр: ультразвуковой распылитель порошковой пробы; СВЧ-плазмотрон с СВЧ генератором; спектральная лампа с полым катодом и блок питания к ней; спектрограф СТЭ-1, трехлинзовая система освещения; два ФЭУ и измерительная электронная аппаратура для обработки сигналов и записи на магнитную ленту. Объем информации от одной навески составлял до 50 Кбайт. ЭВМ ЕС-61 или ЕС-1046 с системой сопряжения использовали для автоматизированной обработки и накопления информации, распечатки результатов анализа. Надежно регистрировали импульсы поглощения от частиц минералов золота и серебра более 1 мкм. Навеска 1–5 г вводилась в плазму в течение 1 минуты. Двухканальный вариант спектрометра был настроен на обнаружение и идентификацию простых частиц золота и серебра и «сложных» золотосеребряных частиц по временному совпадению импульсов. Вычисляли массу каждой частицы для размеров 5–100 мкм. Для частиц рассчитывались размер и гранулометрия, количество минералов золота и серебра. Заказчику выдавали следующие минералого-химические показатели на всю массу анализируемой пробы: валовое содержание золота и серебра; количественное распределение частиц самородного золота по размерам через 50 единиц; среднее и модальное значения пробности золота; суммарное количество минералов золота, не связанного с серебром; суммарное количество минералов серебра, не связанного с золотом; число частиц минералов золота и серебра; гранулометрия минералов золота и серебра с весовым распределением фракций через 5 мкм; значение средней пробности золота по классам размеров его частиц. Если показатели рассчитывали по группе проб, указывается число проб в выборке. Минералого-гранулометрические характеристики золота и серебра, установленные с использованием сцинтилляционного атомно-абсорбционного анализа, согласовались с результатами минералогического и химического изучения большой выборки эталонных проб различных месторождений и были оценены как достоверные.



Выполненные в [100] сравнительные определения золота атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным скантинилляционным анализом в 25 государственных стандартных образцах золотосодержащих руд и продуктов их переработки показали наличие систематических погрешностей в результатах обоих методов. По точности результаты были классифицированы как полуколичественные, а для ряда образцов только как качественные. Как возможные причины низкой точности результатов указаны процессы, приводящие к неконтролируемому изменению коэффициента использования вещества (вариации типов минерализации и гранулометрии золотин, недостаточно равномерное поступление порошков в атомизатор). Влияние матричных и спектральных помех на аналитические сигналы в результатах анализа рассматривали не как систематические, а как случайные погрешности. Был сделан вывод о необходимости методического и аппаратного совершенствования методики скантинилляционного анализа, развитие которого в тот период было ограничено техническими и организационными возможностями.

В более поздних работах [89, 91] было показано, что функциональная связь между скантинилляционным сигналом и массой (или диаметром) частицы имеет аномально большую дисперсию, т.к. зависит от надежности разделения частиц по размерным классам, правильности измерения размеров частиц, несоответствия составов градуировочных образцов и анализируемых проб и топографии физических полей атомизатора, которые индивидуальны для любого источника скантинилляционных сигналов. Вклад крупных частиц (> 30 мкм) в валовое содержание из-за их незначительного количества и неравномерного распределения в пробе может существенно исказить результат анализа. По этим причинам результаты скантинилляционного анализа остаются полуколичественными, хотя применение ряда методических приемов и технических разработок улучшает точность анализа.

Методики дугового скантинилляционного эмиссионного анализа на золото, серебро и платиноиды были внедрены в различных организациях геологического профиля [63], благодаря их простоте выполнения и информативности. Такие работы сопровождались разработкой и совершенствованием источников возбуждения атомов, устройств для подачи порошков в плазму, систем и программного обеспечения для регистрации и обработки данных. Заслуживают внимания методические разработки, по сей день используемые для анализа геологических проб.

В методике скантинилляционного дугового атомно-эмиссионного анализа на золото [101–103], разработанной в Узбекистане, первоначально была применена стабилизированная двухэлектродная дуга постоянного тока, 200 мг пробы вводили в плазму в течение 1 минуты. В настоящее время используется четырехэлектродная дуга со специальным штативом, которая представляет собой комбинацию двух двухэлектродных источников с электронной стабилизацией разряда. Мощность дуги увеличилась в 2–2,5 раза, сила тока до 23–24 А. Температура дуги оценена в пределах 5500–6000 К. Навеска для четырехполюсной дуги увеличена до 1 г. Средняя скорость движения частиц в зоне разряда 2 м/с (по данным скоростной киносъемки), длительность импульсов ≈ 10 мс. Спектрограф СТЭ-1, трехлинзовая система освещения. Фотоэлектрическая приставка с двумя входными щелями 20–40 мкм. ФЭУ-39А или ФЭУ-100. Аналитический сигнал считывается на линии Au 267,594 нм в пятом порядке спектра, фон регистрируется рядом с этой линией в четвертом порядке.

Для анализа импульсов с интегратора разработаны 32-канальный анализатор импульсов, микропроцессорное устройство, программное обеспечение с выводом данных на экран дисплея и цифropечать. Результатом анализа является гранулометрический состав золотин и валовое содержание золота в пробе. Диапазон содержаний золота 0,01–50 г/т. Классы размеров частиц от 1 до 150 мкм. Результаты соответствуют V категории точности, т.е. полуколичественные.

Методика сцинтилляционного дугового эмиссионно-квантометрического экспресс-анализа на золото, серебро, платину, палладий, иридий и родий [104–106] явилась усовершенствованием спектральной установки для выполнения методики I из работы [63]. Блок-схема установки включает: штатив электрической дуги с дозатором и транспортером, системой ввода порошка (0,4–0,5 г) в источник возбуждения атомов в течение 30 с; генератор дуги постоянного тока с силой тока 10–50 А с феррорезонансным стабилизатором; система пневмоввода от баллона с инертным газом; источники эталонных спектров – лампы полого катода с блоком питания; спектрографы СТЭ-1 и ДФС-13, используемые для одного источника как полихроматоры; панель для крепления и микрорегулировки положения до 8 ФЭУ и оптических щелей; высокостабильный источник постоянного тока для питания ФЭУ-106, ФЭУ-100; предусилитель тока счетных импульсов, дискриминатор, служащий для формирования полезного сигнала, и стабилизированные источники их питания; электронно-счетный частотомер ЧЗ-54 для регистрации общего количества импульсов; осциллограф С1-114 или С1-75 для визуального контроля регистрации импульсов; контроллер для накопления и передачи информации от измерительной аппаратуры в ПК IBM-286; устройство, синхронизирующее запуск/выключение всей установки. Результат анализа выдается в виде гистограмм распределения количества частиц по крупности и валовой концентрации каждого элемента. Установлены зависимости между числом зарегистрированных импульсов, классифицированным по размерам, и концентрацией золота в пробах и стандартных образцах для интервала 0,002–12,4 г/т (методы анализа: атомно-абсорбционный, полярографический, нейтронно-активационный). Расхождение в результатах составило 2–33% отн. Пределы обнаружения (г/т): Pt 0,02; Pd 0,01. Классификация частиц Au, Ag, Pt и Pd по размерам от 0,5 до 50 мкм проводится по девяти интервалам. Авторы продолжают успешно использовать методику для выявления аномалий металлов платиновой группы на территории Украины.

Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ был реализован при использовании дугового двухструйного плазмотрона ДГП-50 под названием «**Импульсно-интегральный метод прямого определения золота в геологических пробах**» [107–109]. Спектральная установка включала двухструйный плазмотрон, порошковый питатель; спектрограф СТЭ-1; два ФЭУ-10; полезный сигнал считывается на линии Au I 267,594 нм в пятом порядке спектра, фон регистрируется рядом с этой линией в четвертом порядке; лампа с полым катодом ЛК-2, дифференциальный усилитель, дискриминатор, микро-ЭВМ «Электроника ДЗ-28», вывод на печать результатов анализа. Анализировали навеску 0,4–2,0 г. При валовом содержании Au $\geq 0,15$ г/т повторяемость результатов составила $s_r \leq 30\%$ отн. Предел обнаружения Au 0,07 г/т ($s_r > 30\%$ отн.). Если требовался более точный результат, анализ проводили после расчета представительной навески, масса которой составляла до 8 г и более [109].

В настоящее время модернизированный плазмотрон оснащен устройством для фотоэлектрической регистрации и компьютерной обработки атомно-эмиссионных спектров [110, 111]. Условия анализа следующие. Двухструйный плазмотрон ДГП-50М, угол между головками 65° . Рабочий газ аргон: расход плазмообразующего газа 2,5 л/мин, транспортирующего 1 л/мин. Порошковый питатель; навеска 1,025 г; время подачи 60–75 с; спектрограф ДФС-13, дифракционная решетка 600 штр/мм, ширина щели 12 мкм, высота 15 мм; область регистрации плазмы до слияния струй; фотоэлектронная кассета «МОПС» с 9-ю ПЗС линейками, режим «Серия»: экспозиция 50 мс, количество регистрируемых кадров 2000, длительность единичного кадра (базовая экспозиция) 7–8 мс. Записывается область спектра с линией Au I 267,595 нм. В спектрах стандартного образца ГСО 1121-77 зарегистрированы частицы золота 1–2 и 10 мкм.

В работах [90, 112] для определения золота и платины с содержанием около 100 г/т в геологических пробах описана спектральная установка, которая включала дуговой двухструйный плазмотрон ДГП-50 с новыми электродуговыми головками конструкции ООО «ВМК-Оптоэлектроника», спектрограф ДФС-8 (1200 штр/мм) и многоканальный анализатор МАЭС (2580 фотодиодов, размер 12,5 мкм × 4 мм). Скорость подачи пробы 100 мг/с, скорость транспортирующего газа аргона 1 л/мин. Регистрируемая область спектра 10 нм, время экспозиции 5 мс, регистрация 200 спектров в секунду. Градуировочные графики построены для определения золота и платины (Au I 267,594 и Pt I 265,945 нм) по интегральным спектрам комплекта СО графитового коллектора СОГ-13 [113]. Тем не менее для оценки валовых содержаний и масс отдельных частиц Au и Pt в пробах авторы использовали комплект образцов на кварцевой основе ПФ СОП 1÷3–90 [114]. В этом комплекте сцинтилляционным атомно-абсорбционным методом установлено распределение по крупности только Au-частиц. Верхние пороги трех классов крупности Au-частиц заданы по спектрам комплекта ПФ СОП 1÷3–90, в котором распределение частиц Pt и других БМ не аттестовано. Описанный и запатентованный в РФ, так называемый, «кинетический спектральный способ» не учитывает разнообразие составов минералов металлов платиновой группы, золота и серебра, присутствующих в комплекте ПФ СОП, хотя важнейшим условием сцинтилляционного анализа «является зависимость кинетики испарения частиц от химического состава частиц» [62, с. 92]. Кроме этого, метрологические характеристики приведенной методики оценены по искусственным образцам СОГ-13, которые неадекватны по составу исследуемым пробам, а при анализе «богатых» образцов наблюдается несоблюдение первоначальных условий сцинтилляционного анализа.

Варианты атомно-эмиссионного анализа [115–117], разработанные для горизонтальной четырехполюсной дуги переменного тока и вертикальной дуги постоянного тока, названные «интегрально-сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ», также зарегистрированы как патенты РФ. В этих публикациях отсутствует конкретная информация о метрологических характеристиках результатов анализа, хотя указано на снижение пределов обнаружения рассеянных элементов.

Следует отметить, что ни один из зарегистрированных в перечисленных патентах способов получения и регистрации спектра нельзя, по определению, отнести

к сцинтилляционному способу регистрации. В получасмых спектрах импульсы от отдельных минеральных частиц не разделены во времени и нередко накладываются друг на друга. При получении спектров не выполняются теоретические принципы, лежащие в основе моделей, описанных Б. Бинеком, Я.Д. Райхбаумом, Г. Лоренцем [44, 45, 62] – разработчиками атомных методов сцинтилляционного анализа. Вероятно, по этим же причинам способы (методы), зарегистрированные в патентах С.Б. Заякиной и В.Н. Аполицкого под другими названиями, имеют затуманенный смысл, применяются только их авторами для анализа единичных проб и массового использования не нашли.

Методики дуговой САЭС с многоканальным анализатором эмиссионных спектров для определения золота, серебра, платины и палладия в геохимических объектах [64, 65, 79, 81, 82, 118]. Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий в последние десятилетия 20-го века способствовало совершенствованию аппаратуры дугового атомно-эмиссионного анализа, появились высокостабильные спектроаналитические генераторы, стала возможной замена ФЭУ на многоканальные твердотельные детекторы излучения с компьютерной регистрацией и обработкой спектров. В 2009 году по заказу лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ фирма «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) разработала высокоскоростной многоканальный анализатор эмиссионных спектров к спектрографу СТЭ-1. Требования технического задания, исходя из опыта применения САЭС для геологических объектов, предусматривали возможность одновременной записи аналитических линий золота, серебра, платины, палладия, родия и рутения с высоким временным разрешением, т.е. с базовой экспозицией от одной миллисекунды и более. Это привело к необходимости изменения конструкции фотодиодных линеек и их сборок в МАЭС, а также разработки и внесения в программу «Атом» для управления записью и обработкой спектров новых программных модулей.

Для исследования геологических порошковых проб разнообразного состава методом САЭС с дуговым разрядом потребовалось адаптировать существовавшие ранее сцинтилляционные методики [63] к новому аппаратно-программному комплексу 1 (табл. 3). Были использованы такие преимущества замены ФЭУ на высокоскоростные фотодиодные линейки МАЭС, как одновременная многоканальная регистрация; вариации времени считывания (базовая экспозиция) и способов учета фона в окрестности спектральных линий; хранение спектральной информации в файле и возможность изменения параметров при повторной обработке. Для повышения точности измерения интенсивности и надежности счета частиц-носителей БМ изучено влияние на интенсивность сцинтилляционных сигналов и надежность счета импульсов от частиц-носителей БМ вариаций величины аналитической навески, скорости подачи порошка в плазму, силы постоянного и переменного тока дугового разряда; времени базовой и полной экспозиции. Были оптимизированы операционные условия регистрации и обработки спектров: определены группы линий аналитов, интерференентов и макрокомпонентов; способы их поиска по реперным линиям и вычисления полезного аналитического сигнала, в том числе алгоритмы обработки слабых сцинтилляционных сигналов; приемы выявления и снижения спектральных помех и матричных влияний. Для аналитических линий

Au, Ag, Pt и Pd рассчитаны значения «нулевых» порогов; составлены наборы градуировочных образцов для установления градуировочных зависимостей; по экспериментальным данным установлены функциональные зависимости аналитического сигнала и его длительности от размера частиц золота, серебра, платины и палладия для описания их распределения в образце.

Таблица 3. Операционные условия определения благородных металлов методом САЭС [64, 69, 70, 81, 82, 84, 118]

Условия получения, регистрации и обработки спектров	Комплекс 1	Комплекс 2
Введение порошковых проб в дуговой разряд	Установка «Поток», способ вдвигания-просypки	
Спектроаналитический генератор	«Шаровая молния»	
Переменный ток, А	20 (Au, Ag, Os, Rh, Ru) или 22 (Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru)	
Навеска, мг	150	
Скорость подачи порошка, мг/с	8–9	
Полная экспозиция, с	17	
Спектрометр	СТЭ-1	Гранд-1500
Система освещения щели спектрометра	Трехлинзовая	Двухлинзовая
Фотодиодные линейки	БЛПП-369М4	БЛПП-2000
Количество линеек	4	4
Базовая экспозиция, мс	4	3
Разрешающая способность, пм	9–15	6–7
Элементы, атомно-эмиссионные спектры которых регистрируются в сцинтилляционном режиме	4 элемента: Au, Ag, Pt, Pd	15 элементов: Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Fe, S, As, Sb, Se, Te, W
Программы обработки спектров	Программа «Атом» с модулем «Корреляционный анализ»; MS Excel	

В итоге были разработаны две методики дугового сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валовых содержаний Au и Ag, Pt и Pd в геохимических порошковых пробах (горные породы, рыхлые отложения, почвы, осадки, руды и продукты их переработки) и описания распределений их частиц по крупности от до 2 до более 22 мкм [64, 65]. Достигнуты теоретически предсказанные для дуговой САЭС и сопоставимые со средними содержаниями в земной коре пределы определения Au и Pd ($4 \cdot 10^{-7}$ и $1,3 \cdot 10^{-7}$ мас. % соответственно); улучшен предел определения Pt ($3 \cdot 10^{-6}$ мас. %); диапазоны определяемых содержаний составили: Au 0,004–10, Ag 0,05–15, Pt 0,03–10 и Pd 0,0013–12 г/т.

С использованием разработанных методик САЭС были получены новые данные о валовых содержаниях Au, Ag, Pt и Pd и гранулометрическом распределении частиц размером более 2 мкм, содержащих эти элементы, в материале более 30 стандартных образцов разнообразного состава производства России, Казахстана, Китая и Монголии. Правильность алгоритмов оценки связи между амплитудой и длительностью вспышек и вычисленных экспериментальных зависимостей подтверждена литературными данными по распределениям частиц золота в материале немногочисленных стандартных образцов ОВН-Au, СЗР-2 и СЗХ-4, для которых эта информация была получена с использованием ранее разработанных методик САЭС с ФЭУ (рис. 7).

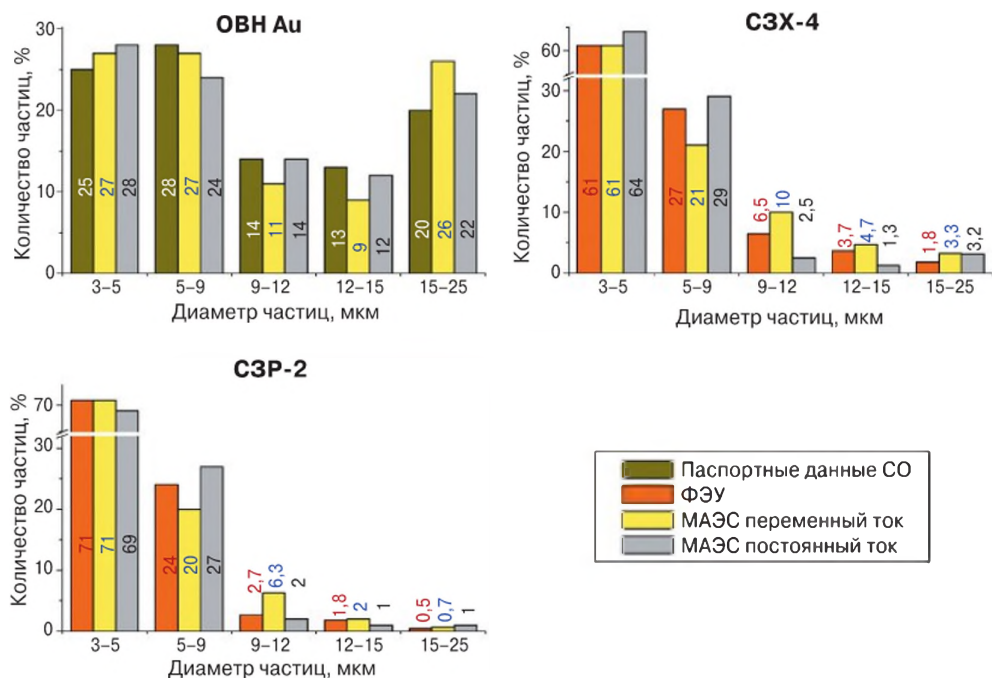


Рис. 7. Распределение частиц золота по диаметрам в веществе СО ОВН Au, СЗР-2 и СЗХ-4

Удовлетворительно согласуются размеры частиц, рассчитанные методом САЭС и измеренные методом СЭМ-РСМА, при определении золота в стандартных образцах состава СЗХ-3 и СЛг-1 [65, 119] и золота и серебра в черносланцевых пробах различных золоторудных месторождений Северо-Востока России [81]. При выполнении анализа по методике САЭС соответствие распределения частиц каждого БМ в спектрах конкретного СО, установленному распределению по данным нескольких методов, является проверкой правильности расчета «нулевого» порога и отсутствия статистически значимых спектральных наложений. Однако в отсутствии СО с установленными распределениями частиц по крупности выполнить градуировку методик по этому признаку не представляется возможным для родия, рутения, осмия и иридия.

По спектрам рекомендованных выборок СО с валовыми содержаниями БМ, аттестованными с погрешностью менее 30% отн., и надежно проанализированным пробам строят типичные градуировочные зависимости (ГЗ) для определения валовых содержаний БМ (рис. 8) и элементов, входящих в состав минеральных фаз. Подобрать одинаковые составы градуировочных образцов для всего диапазона определяемых содержаний каждого БМ не представляется возможным, т.к. нижние точки ГЗ соответствуют обычно небольшому количеству (2–10) мелких частиц в стерильных горных породах или осадках. Верхние границы ГЗ определяют богатые рудные образцы с более крупными частицами БМ. Регистрируемые аналитические сигналы БМ, кроме серебра, в спектрах разнообразных по валовому составу градуировочных СО, проб и их смесей отражают существенные

вариации матричного влияния, поэтому значения относительного среднеквадратичного отклонения градуировки ($\text{СКО}_{\text{градуировки}}$) часто превышает 20–30% отн. даже в случае линейных градуировок в билогарифмических координатах с углом наклона 39–47 градусов. Метрологические характеристики ГЗ указывают на то, что при хорошей повторяемости вычисленные результаты будут являться полуколичественными. Тем не менее результаты определения БМ методом САЭС при использовании быстросействующих МАЭС характеризуются меньшими доверительными интервалами по сравнению с ФЭУ [118]. Данные САЭС о валовых содержаниях БМ в стандартных образцах и пробах разнообразного состава удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями, результатами атомно-абсорбционного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [64, 81, 82, 118].

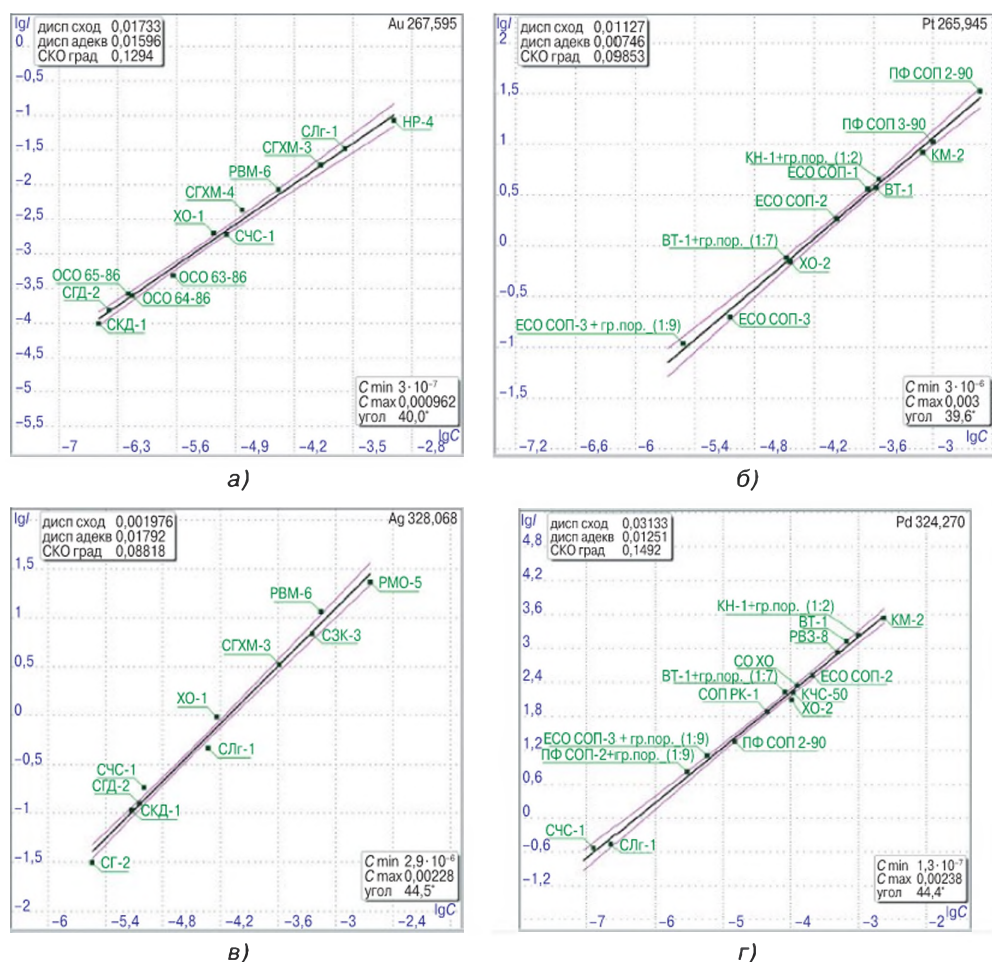


Рис. 8. Типичные градуировочные зависимости, используемые для определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия, и их статистические характеристики

Перспективы развития дуговой САЭС

Спектральное разрешение и объем записываемой в сцинтиляционном режиме спектральной информации меняется существенно в зависимости от используемой аппаратуры. По методикам САЭС, разработанным в ИГХ СО РАН [64], на аппаратно-программных комплексах с несколькими типами быстродействующих МАЭС (табл. 3) был выполнен минералогический анализ черносланцевых пород: стандартных образцов черных сланцев месторождения Сухой Лог (ГСО СЧС-1 и СЛГ-1) [82] и проб золоторудных месторождений Наталка, Павлик, Дегдекан и Ветренское [81].

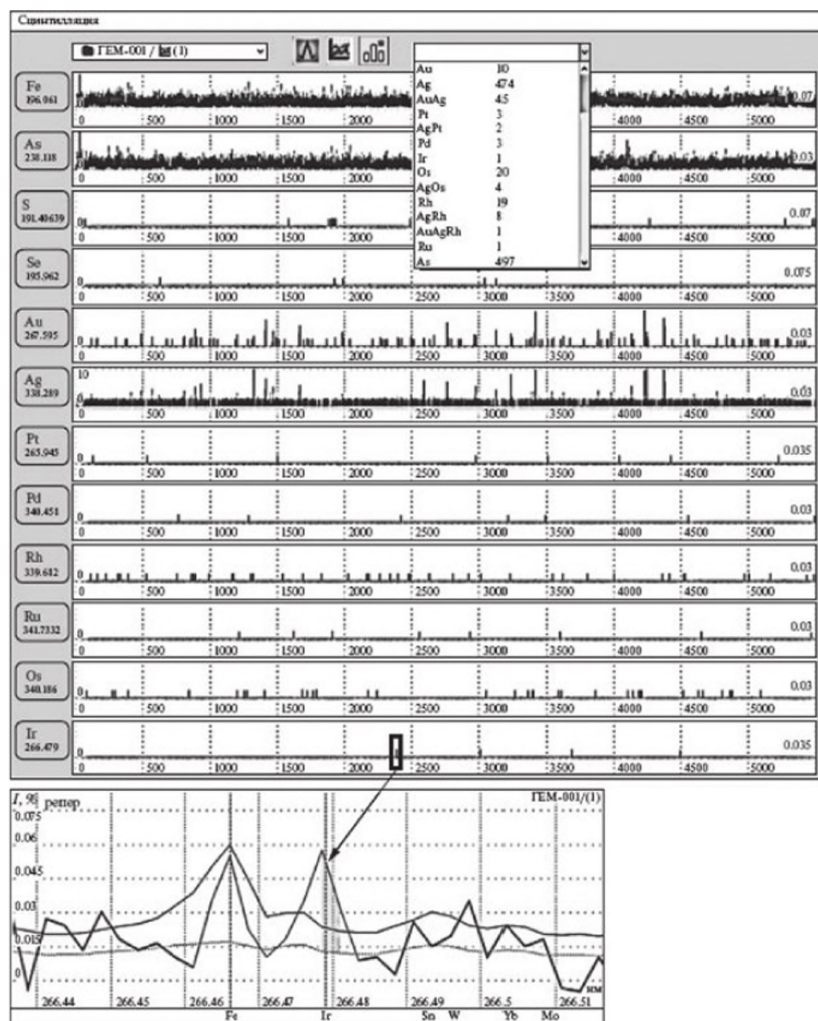


Рис. 9. Интерфейс модуля «Корреляционный анализ» программы «Атом». Проба месторождения Наталка. Последовательности во времени дискретных вспышек на длинах волн аналитических линий Fe, As, S, Se, Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os и Ir; результаты счета числа частиц заданного состава. Фрагмент сцинтилляционного спектра на 7,122 секунды в окрестности аналитических линий железа и иридия [81]

Для этого был разработан и включен в специализированное программное обеспечение «Атом» модуль «Корреляционный анализ» (рис. 9), в котором выполнялся счет числа частиц редких минеральных фаз БМ, присутствующих в пробе, и установление их элементного состава (элементных ассоциаций). Алгоритм работы модуля заключается в аппроксимации спектрального фона вблизи аналитической линии, минимизации флуктуаций фона и построении зависимости интенсивности спектральной линии аналита от времени с последующим выделением одиночных или групповых сцинтилляционных сигналов. Спектральный фон в окрестности аналитической линии аппроксимировали в трех измерениях (длина волны, интенсивность и время) функцией, заданной в виде матричного произведения двух векторов $\underline{B} = \underline{V}_\lambda \times \underline{V}_t$, где \underline{V}_λ – вектор, аппроксимирующий фон вдоль длин волн в окрестности анализируемой линии, \underline{V}_t – вектор, описывающий колебания участка фона во времени [84].

Задаваемые условия выполнения корреляционной обработки сцинтилляционных спектров элементов из порошковых образцов таковы, что практически все частицы, состав которых описан элементными ассоциациями по данным САЭС, можно изобразить подобно частице селенида золота в СЛг-1 [82]. Однако в программе «Атом» опции по отображению минеральных фаз и расчету пробности каждой частицы, показанные на рис. 10, отсутствуют. Проведение вручную трудоемких операций по представлению изображений не имеет смысла, так как в навеске образца 0,15 г в среднем регистрируется более 1,5 тыс. частиц БМ разного состава.

В ГСО и пробах были определены валовые содержания БМ и ряда других элементов; количество, размеры и составы частиц, содержащих золото, серебро и минералы платиновой группы; распределения по размерам Au- и Ag-содержащих частиц.

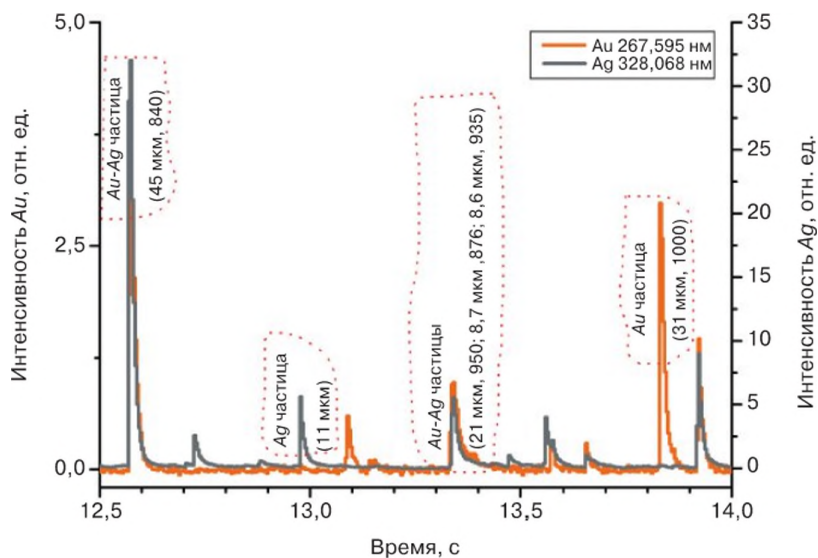


Рис. 10. Нерастворимое углеродистое вещество, выделенное из ГСО СЛг-1. Результаты корреляционного анализа последовательностей сцинтилляционных спектров Au I 267,5 нм и Ag I 328,0 нм за интервал времени 12,5–14 секунды и оценка пробности Au-Ag частиц [65, 79]

Результаты, полученные методом САЭС с использованием разных спектральных комплексов, удовлетворительно согласуются между собой. Также выполнено сравнение данных САЭС, и других аналитических методов, в первую очередь, метода СЭМ-РСМА широко применяемого для минералогического анализа. Сопоставлены результаты анализа, полученные с использованием разных аппаратурно-программных комплексов, одних и тех же проб и литературные данные.

По итогам результатов исследования сделаны следующие выводы.

- В порошках всех проб найдены десятки и сотни частиц-носителей БМ, содержащих золото, серебро, платину, палладий, иридий, осмий, родий и рутений в различных элементных ассоциациях (самородные, интерметаллиды и твердые растворы, арсениды, сульфоарсениды, теллуриды, селениды и т.д.).
- Число и разнообразие найденных элементных ассоциаций (соединений), содержащих БМ, существенно превышает список их минералов, установленных ранее комплексом разных аналитических методов, в том числе СЭМ-РСМА.
- Число частиц, зарегистрированных методом САЭС в породах, отражает соотношение средних (кларковых) содержаний БМ в земной коре.
- Каждое месторождение характеризуется индивидуальным набором элементных ассоциаций (минеральных фаз), который, вероятно, зависит от особенностей процессов рудообразования.
- Общее количество частиц и разнообразие минеральных фаз, содержащих золото, серебро и платиноиды, увеличивается от породы к руде.
- Расчетные размеры найденных методом САЭС частиц хорошо согласуются с оценками методом СЭМ-РСМА.
- Сравнение результатов, полученных с использованием методов САЭС и РСМА, показало, что данные об одном и том же золотосодержащем образце могут существенно отличаться. Причинами этого является то, что пределы обнаружения этих методов отличаются на порядки вследствие разной природы оптических и рентгеновских спектров, различных способов пробоподготовки.
- Метод САЭС является информативным, экспрессным, бюджетным для выполнения минералогического анализа по поиску редких фаз (оценка числа и состава частиц, содержащих БМ; их размера и распределения по крупности) и одновременного определения в порошковых пробах валового содержания БМ.
- Широкое распространение метода САЭС для одновременного получения информации об элементном и вещественном составе проб при изучении золоторудных месторождений требует дальнейшего совершенствования спектрального оборудования и программного обеспечения.
- Для получения надежных результатов методом САЭС спектрометр должен иметь спектральное (не более 7 пм) и временное (не более 4 мс) разрешение для записи в сцинтилляционном режиме аналитических сигналов на спектральных линиях не менее 25–30 элементов таблицы Д.И. Менделеева.
- Специализированное программное обеспечение САЭС для выполнения минералогического анализа должно включать опции корреляционного анализа данных для идентификации найденных минеральных фаз; расчета содержаний элементов по градуировочным графикам; расчета размеров частиц, в том числе сложного состава, по измеренным амплитудам вспышек; графического представления аналитических результатов в виде таблиц и диаграмм.

- В перспективе исследование форм присутствия БМ и размеров их частиц в веществе государственных стандартных образцов состава черных сланцев СЧС-1 и СЛг-1 может обеспечить их использование для градуирования и контроля правильности результатов САЭС и других инструментальных методов в качестве многопараметрических стандартных образцов для изучения природных золоторудных объектов.

Таким образом, современная атомно-эмиссионная спектрометрия позволяет решать одновременно две задачи аналитической химии — определение валовых содержаний благородных металлов и выполнение минералогического анализа.

В заключение следует отметить, что интенсивное развитие любых сцинтилляционных аналитических методов, в том числе и САЭС, связано с широким внедрением в современную практику автоматизированных исследовательских технологий, которые обеспечивают одновременный сбор разноплановой информации об элементном и вещественном составах, а также о размерных характеристиках (гранулометрическом составе) микро- и нано-минеральных фаз. В то же время существуют ограничения точности результатов всех методов исследования редких минеральных фаз в неорганических и органических аэрозолях (рис. 11). В первую очередь, они обусловлены тем, что невозможно точно оценить коэффициент использования частиц изучаемой пробы. Аналитик не может гарантировать, полностью или нет частицы изучаемой пробы введены в плазму анализатора и от всех ли введенных частиц получены аналитические сигналы.

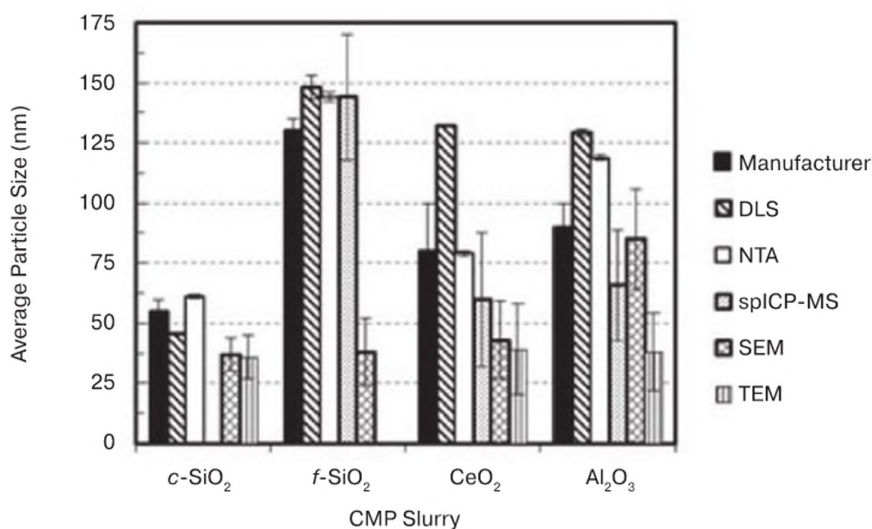


Рис. 11. Сравнение средних размеров наночастиц одинакового состава, определенных различными методами [23]: Manufacturer — паспорт продукта, DLS — dynamic light scattering (динамическое светорассеяние), NTA — nanotracking analysis (анализ отслеживания наночастиц по следу), spICP-MS — single particle ICP-MS (МС-ИСП отдельных частиц), SEM — scanning electron microscopy (сканирующая электронная микроскопия), TEM — tunnel electron microscopy (туннельная электронная микроскопия)

Неопределенность коэффициента использования частиц аэрозоля неизбежно ограничивает возможность управления процессами дискретизации вещества при введении в плазму, получении и обработке аналитических сигналов регистрирующими устройствами и обрабатывающими системами.

Следует отметить интересную закономерность. В организациях и группах, где ранее были разработаны спектральные установки и методики сцинтилляционного анализа геологических и технологических проб на благородные металлы в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном вариантах, продолжают исследования в этих направлениях, так как других прямых экспрессных и относительно простых методов, поставляющих пользователю химическую и минералогическую информацию, за последние десятилетия создать не удалось. Компьютеризация метода САЭС позволяет получить большой объем разнообразных данных о валовом содержании БМ в макрообъеме порошковой пробы и оценить разнообразные составы индивидуальных минеральных фаз микронного размера. Несмотря на неопределенность полноты поступления и испарения каждой частицы в плазму разряда, отсутствие надежных градуировочных образцов и неточность результата, экспрессные и информативные методики САЭС остаются экономически привлекательными при изучении геологических и технологических проб на благородные металлы.

Литература

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. — С. 555–571.
2. Марченко Л.Г. Микро- и наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. — Алматы: ОФ «Агентство «Интерпресс-Казахстан», 2010. — 146 с.
3. Моисеенко В.Г., Кулик Е.Н. Условия формирования сфероидальных наночастиц золота // Доклады Академии наук. 2010. Т. 431. № 1. — С. 91–94.
4. Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Наноразмерное состояние металлов и их миграция в углеродистых природных средах // Доклады Академии наук. 2009. Т. 425. № 2. — С. 233–236.
5. Меретуков М.А. Цепин М.А., Воробьев С.А., Сырков А.Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. — М.: Издательский дом «Руда и Металлы», МИСИС, 2005. — 128 с.
6. Lopez-Serrano A., Minoz Olivas R., Sanz Landaluze J., Camara C. Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact // Analytical Methods. 2014. V. 6. — P. 38–56.
7. Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Чиненов В.А., Горячкин Н.И., Никифоров А.В. Формы нахождения платиновых металлов в рудах золота из черных сланцев // Геохимия. 1995. № 4. — С. 524–532.
8. Василевский Б.Б., Конеев Р.И., Туресебеков А.Х., Игнатилов Е.Н., Мирталипов Д.Я., Рахимов Р.Р. Новые данные о вещественном составе золотых руд месторождения Мурунтау // Руды и металлы. 2004. № 2. — С. 67–79.
9. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Никитенко Е.М., Кузьмина Т.В., Баринов Н.Н. Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 2. — С. 3.

10. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. — С. 115–125.
11. Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 6. — С. 467–484.
12. Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. Платина и другие самородные металлы в рудах месторождения Сухой Лог // Доклады Академии наук. 1997. Т. 355. № 5. — С. 664–668.
13. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. — М.: Мир, 1981. — 575 с. (Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. — New York: Cambridge University Press, 1978. — 512 p.)
14. Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы. Кристаллохимия, парагенезис, систематика. — М.: Мир, 1984. — 281 с. (Kostov I., Minceva Stefanova J. Sulphide minerals. Crystal chemistry, Parageneses and Systematics. — Sofia: Publishing house of the Bulgarian Academy of Sciences, 1981. — 212 p.)
15. Флейшер М. Словарь минеральных видов. — М.: Мир, 1990. — 206 с. (Fleischer M. Glossary of mineral species. Tucson: Mineralogical Record Inc., 1987. — 281 p.)
16. Молчанов В.П., Ханчук А.И., Медведев Е.И., Плюснина Л.П. Находки наноструктурного природного ртутистого золота на поверхности кристаллов ильменита Фадеевского рудно-рассыпного узла (Приморье) // Доклады Академии наук. 2009. Т. 428. № 5. — С. 659–662.
17. Goodall W.R., Scales P.J. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy // Minerals Engineering. 2007. V. 20. — P. 506–517.
18. Панькин А.В., Макавецкас А.Р., Шехирев Д.В. Автоматизированный минералогический анализ для обогащательных процессов // Обогащение руд. 2013. Т. 343. № 1. — С. 40–43.
19. NATI Research [сайт]. URL: <http://www.natires.com> (дата обращения 25.05.2018).
21. Автоматизированная неразрушающая микроаналитическая система QEMSCAN 650F (FEI) [сайт]. URL: <http://www.fei.com/applications/industry> (дата обращения 25.05.2018).
21. Автоматизированный количественный минералогический анализ Mineralogic Mining CARL ZEISS [сайт]. URL: <http://www.optecgroup.com/upload/iblock/16d/ZeissMineralogicMining.pdf> (дата обращения 25.05.2018).
22. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. — М., Техосфера, 2008. — 232 с.
23. Montano M.D., Olesik J.W., Barber A.G., Challis K., Ranville J.F. Single Particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2016. 408:5053–5074.
24. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. — John Wiley&Sons, Ltd., West Sussex, England. 2006. — 313 p.
25. Hahn D.W., Lunden M.M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. Aerosol Sciences and Technology. 2000. 33:30–48.
26. Константинов М.М., Ручкин Г.В. Новые и нетрадиционные типы золоторудных месторождений // Руды и металлы. 2005. № 1. — С. 44–54.

27. Прогнозно-поисковая геохимия — современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А.П. Соловова) / Под ред. А.А. Кремнецкого, А.А. Матвеева. — М.: ИМГРЭ, 2008. — 510 с.
28. Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благороднометальное ору-
дование в черносланцевых толщах Западной Колбы. — Томск: Изд-во Томского
политехнического университета, 2009. — 206 с.
29. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. Благородные металлы в нерас-
творимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого
атомно-эмиссионного анализа // Геохимия. 2012. № 9. — С. 860—866.
30. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А. Золотова,
Г.М. Варшал, В.М. Иванова. — М., Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
31. Викулова П.П., Серова Н.Л., Новикова А.Н. Комплексообразование методов при
изучении пирита одного из золоторудных месторождений Восточной Сибири //
Новые методы анализа минерального сырья. — Иркутск: ВостСибНИИГиМС,
1977. — С. 46—54.
32. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. — М., Геоинформмарк, 2000. —
292 с.
33. Нэдлер В.В. Спектральный анализ мельчайших золотых частиц // Журнал техни-
ческой физики. 1936. Т. 6. № 7. — С. 1138—1143.
34. Недлер В.В. Определение молекулярного состава спектральным путем // Заводская
лаборатория. 1938. Т. 7. — С. 795—799.
35. Dennen W.H., Ahrens L.H., Fairbairn H.W. Spectrochemical analysis of major constitu-
ents in minerals and rocks / A cooperative investigation of precision and accuracy in chemi-
cal, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951. — P. 25. (Bull. USGS.
№ 980).
36. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной
спектрометрии // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. — С. 322—338.
37. Andersen C.M., Bro R. Variable selection in regression — a tutorial // Journal of Chemo-
metrics. 2010. V. 24. № 11—12. — P. 728—737.
38. Шараф М.А., Иллмен Д.Л., Ковальский Б.Р. Хемометрика / Пер. с англ. А.Н. Ма-
риничева, А.К. Чарыкова, под ред. И.А. Ибрагимова, А.К. Чарыкова. — Л.: Химия,
1989. — 272 с.
39. Broekaert J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. — Wiley-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. — 375 p.
40. Chau F.-T., Liang Y.-Z., Gao J., Shao X.-G. Chemometrics: from basics to wavelet trans-
formation / ed. Winefordner J.D. — Wiley-interscience, USA, 2004. — 316 p.
41. Danzer K., van Staden J. F., Burns D.T. Concepts and applications of the term «dimension-
ality» in analytical chemistry (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry.
2002. V. 74, № 8. — P. 1479—1487.
42. Шабанова Е.В. Многомерная обработка спектральной информации в дуговом
атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов, автореф. докт.
дисс. Москва: ГЕОХИ РАН, 2014. — 44 с.
43. Binek B. Způsob a zařazení pro stanovení počtu a hmoty aerosolových částic. A.C. 92467
(ЧССР). 1959.
44. Binek B. Szintillations spektralanalysator für aerosol-teilchen // Staub. 1960. V. 20. —
P. 184—185.

45. Lorenz G. Method of and Apparatus for Use in Measuring the Particle Size Distribution and/or Concentration of Particles in a Gaseous Dispersing Medium. A.C. 3825345 (USA). 1973. — P. 43.
46. Fritsch GmbH [сайт]. URL: www.fritsch-sizing.ru (дата обращения 03.12.2017).
47. ЗАО «Научные приборы» [сайт]. URL: www.sinstr.ru (дата обращения 03.12.2017).
48. Sympatec GmbH [сайт]. URL: www.sympatec.com/RU (дата обращения 08.06.2017).
49. Васильева И.Е. Яков Давыдович Райхбаум — основоположник иркутской школы спектроскопистов-аналитиков // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. — С. 351–357.
50. Крестьянинов А.Г., Ян-Цзя-чи, Хуан-Бен-ли и др. Разработка фотоэлектрической установки для эмиссионного спектрального анализа с использованием спектрографа ИСП-51 // Acta Physica Sinica. 1959. V. 15, № 6. — P. 297–304.
51. Райхбаум Я.Д., Лужнова М.А. О количественном спектральном анализе руд с введением проб в дугу воздушной струей // Заводская лаборатория, 1959. Т. 25. № 12. — С. 1449–1453.
52. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А. Сцинтилляционный метод спектрального анализа Та и Nb в рудах // Заводская лаборатория, 1963. Т. 29. № 6. — С. 677–680.
53. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журнал аналитической химии. 1965. Т. 20. № 3. — С. 299–304.
54. Лужнова М.А., Малых В.Д., Серд М.А. Исследование сцинтилляционного способа спектрального анализа руд // Спектральный анализ в геологии и геохимии. — М.: Наука, 1967. — С. 144–148.
55. Крестьянинов А.Г. Исследование и разработка сцинтилляционного метода оптического эмиссионного спектрального анализа. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Иркутск, 1968. — 22 с.
56. Крестьянинов А.Г., Попялковская Л.К., Шилин В.Н. Сцинтилляционная установка для определения золота в рудах. Прикладная спектроскопия. Ч. 1. — М.: Наука, 1969. — С. 411–415.
57. Крестьянинов А.Г., Райхбаум Я.Д., Корецкая А.Д., Маркова Н.М. Сцинтилляционный способ спектрального анализа золота в рудах // Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т. 10. № 1. — С. 17–21.
58. Паничев Н.А., Туркин Ю.И. Спектральный анализ порошковых проб в пламени с использованием сцинтилляционного метода регистрации // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 12. № 2. — С. 213–216.
59. Прудников Е.Д. Атомно-абсорбционное определение следов элементов при импульсном испарении в пламя и адаптер // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 18. № 5. — С. 768–771.
60. Паничев Н.А., Прудников Е.Д., Туркин Ю.И., Шведова И.В. Сцинтилляционный способ регистрации в атомно-абсорбционном методе спектрального анализа // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 18. № 5. — С. 772–776.
61. Попялковская Л.К., Морозов В.Н., Дроков В.Г. Формирование аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении содержания золота в порошковых пробах. Иркутск, 1978. 6 с. Деп. в ВИНТИ 25 мая 1978. № 1722-78.
62. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука. 1980. — 159 с.

63. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. – 64 с.
64. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1 (II). – С. 24–33.
65. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples // Advantage in Materials Science Research / Ed. Wythers M.C. – New-York: Nova Science Publishers Inc., 2016. – P. 255–271.
66. Эмиссионный спектральный анализ / Я.Д. Райхбаум, Е.С. Костюкова, А.И. Кузнецова и др. – Новосибирск: Наука, 1976. – 280 с.
67. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. – М.: Недра, 1978. – 400 с.
68. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 7. – С. 697–707.
69. Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 81. № 1-II. – С. 108–114.
70. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1(II). – С. 15–30.
71. ООО «Многоканальные Оптические Регистрирующие Системы» [сайт]. URL: <http://www.ooo-mors.ru/> (дата обращения 25.08.2018).
72. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д. Спектроскопический способ изучения диффузии атомов в электрической дуге // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 9. № 4. – С. 425–427.
73. Лужнова М.А., Райхбаум Я.Д. Кинетика испарения частиц металлов в дуговой плазме // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 2. – С. 313–317.
74. Лужнова М.А., Райхбаум Я.Д. О закономерностях испарения аэрозолей в дуговой плазме // Применение плазматрона в спектроскопии. – Фрунзе: Изд-во «ИЛИМ», 1970. – С. 126–135.
75. Черевко А.С., Симонова В.Н. О влиянии дисперсности проб на результаты спектрального анализа с вдуванием порошков в разряд плазматрона // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19. № 2. – С. 348–351.
76. Симонова В.И., Райхбаум Я.Д., Дроков В.Г. К теории спектрального анализа аэрозолей, вдуваемых в плазму // Журнал прикладной спектроскопии. 1974. Т. 21. № 5. – С. 787–794.
77. Заксас Н.П., Веряскин А.Ф., Лабусов В.А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для анализа проб разной природы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1 (II). – С. 86–89.
78. Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Алгоритмы обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. – С. 38–43.

79. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., А.Б. Кунаев. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. №. 4. — С. 186–200.
80. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. — С. 6–15.
81. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 6. — С. 433–445.
82. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. — С. 1238–1253.
83. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 1. — С. 11–18.
84. Семенов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Вашенко П.В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1 (II). — С. 135–142.
85. Прокопчук С.И., Райхбаум Я.Д., Студенникова Т.Г. Методика прямого спектрального определения золота в геологических пробах // Заводская лаборатория. 1978. Т. 44. № 4. — С. 423–426.
86. Студенникова Т.Г., Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Прокопчук С.И., Дроков В.Г. Оценка однородности золотосодержащих порошковых проб при сцинтилляционном анализе // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47. № 4. — С. 36–38.
87. Дроков В.Г., Морозов В.Н., Разин Л.В. Атомно-абсорбционный вариант оптического сцинтилляционного анализа геолого-поисковых проб на элементы платиновой группы // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 8. — С. 1601–1605.
88. Использование сцинтилляционного метода анализа для экспрессного определения минералого-гранулометрической характеристики золота и серебра в порошковых пробах при поисках и оценке месторождений золота / Состав. Феофилактов Г.А., Дроков В.Г. — Иркутск: ВостСибНИИГГиМС, 1991. — 41 с.
89. Агеев Е.Б., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н., Попялковская Л.К. Сцинтилляционные измерения содержания и гранулометрического состава тонкодисперсного золота в рудах // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 12. — С. 1296–1303.
90. Гаранин В.Г., Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Современный сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ в геолого-геохимических исследованиях. Глава 10. Химический анализ в геологии и геохимии / Науч. ред. Г.Н. Аношин. — Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2016. — 622 с.
91. Алхимов А.Б., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н., Тупицын М.В. Передаточная функция СВЧ плазмотрона как источника сцинтилляционных сигналов // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 9. — С. 939–944.

92. Попялковская Л.К., Морозов В.Н. Влияние степени испарения ансамбля частиц различных размеров на параметры градуировочного графика при сцинтилляционном способе спектрального анализа // Журнал прикладной спектроскопии. 1985. Т. 62, № 4. — С. 543–547.
93. Никулин А.И., Романчук А.И., Павлова Н.Н., Пономаренко В.И., Жарков В.В., Богомолов В.А. Технология переработки золотосодержащих руд месторождения Сухой Лог с предварительной крупнукусковой фотометрической сепарацией // Руды и металлы. 2009. № 2. — С. 68–77.
94. Коротаева И.Я., Кусакина Л.В., Занхабаева В.З., Лонcich С.В. Оценка однородности распределения золота. Выбор представительной навески для анализа золотосодержащих материалов // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45. № 1. — С. 66–68.
95. Коротаева И.Я., Прокопчук С.И., Емец Е.Г. Усреднение золотосодержащих руд // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 7. — С. 13–15.
96. Prokopchuk S.I., Raikhsbaum Ya.D., Lontsikh S.V. On perfection and application of the «scintillation method» for spectral analysis of disperse substances // Spectrochimica Acta. 1981. V. 36B. № 12. — P. 1185–1190.
97. Прокопчук С.И., Лонcich С.В. Исследование точности сцинтилляционного спектрального анализа дисперсных систем и материалов // Сб. Новые методы спектрального анализа. — Новосибирск: Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1983. — С. 143–145.
98. Крестьянинов А.Г., Шилин В.Н., Теплоухова Л.К. Плазматрон для спектрального анализа порошковых материалов // Заводская лаборатория. Т. 1968. Т. 34. № 6. — С. 754.
99. Попялковская Л.К., Лифлянд М.Р., Морозов В.Н., Малых В.Д. Метрологические характеристики сцинтилляционного анализа золотосодержащих руд // Сб. Новые методы спектрального анализа. — Новосибирск: Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1983. — С. 140–143.
100. Морозов В.Н., Прокопчук С.И. Сравнительное определение золота эмиссионным и атомно-абсорбционным методами сцинтилляционного анализа // Заводская лаборатория. 1994. Т. 60. № 9. — С. 16–18.
101. Зданович Ю.С., Небольсин Д.Н., Сабиров Х.С. Исследование возможностей сцинтилляционного способа спектрального анализа на золото // Экспресс-информация. ВИМС. 1988. Вып. 12. — С. 1–11.
102. Отчет об опытно-методических работах по совершенствованию методики сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа на золото за 1988–1989 гг. // Геологический отчет, ТЭД, ТЭО, ТЭС. Отв. исп. Х.С. Сабиров, Ю.С. Зданович, Д.Н. Небольсин. — Ташкент: ГГП «Ташкентгеология», 1989. — 62 с.
103. Зданович Ю.С., Небольсин Д.Н., Сабиров Х.С. Экспресс-анализ геологических образцов на золото // Руды и металлы. 1996. № 3. — С. 68–72.
104. Отчет по НИР «Разработка опытно-производственной установки и методики для многокомпонентного сцинтилляционного анализа на золото, серебро, платину, палладий, иридий, родий применительно к геолого-геохимическим условиям месторождений Украины». ГП-184 «Разработка конструкции ключевых узлов и испытание их работоспособности на макете путем анализа эталонных проб золота / Отв. исп. С.Е. Поповченко, А.И. Лютый, С.С. Горностаев, В.С. Шетинкин, С.И. Прокопчук. — Днепрпетровск: Государственная горная академия Украины, 1995. — 142 с.

105. Поповченко С.Е., Павлюк В.Н. Эмиссионно-квантометрический экспресс-анализ: достоинства и недостатки // Материалы Межвед. раб. сов. «Минерально-сырьевая база благородных металлов Украины». — Киев: УкрГГРИ, 2005. — С. 119–121.
106. Поповченко С.Е., Евтехов В.Д. Распространение благородных металлов в хромитоносных корях выветривания Липовеньковской группы ультрабазитов Среднего Побужья // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Геологія. Географія», 2014. Вип. № 15. — С. 2–7.
107. Энгельшт В.С., Урманбетов К., Жеенбаев Ж. Двухструйный плазмотрон для спектрального анализа // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. — С. 174–186.
108. Сайченко А.Н., Сайченко Л.А., Энгельшт В.С. Оценка представительной навески при прямом экспресс-анализе дисперсных материалов // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 8. — С. 15–18.
109. Сайченко А.Н., Сайченко Л.А., Энгельшт В.С. Автоматизированное прямое определения золота в геологических пробах // Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 2. — С. 28–30.
110. Жеенбаев Н.Ж. Применение сцинтилляционного метода для определения малых содержаний золота // Наука и новые технологии. 2013. № 6. — С. 17–21.
111. Рыскул кызы Гульзат, Жеенбаев Н.Ж., Нурсеитова А.М. Особенности эмиссионных методов анализа золота в потоке плазмы двухструйного плазматрона // Инновационная наука. 2016. № 12-4. — С. 41–45.
112. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. — С. 100–106.
113. Паспорт СОП РАЛ 01-94. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-13) / Отв. исп. Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская. — Екатеринбург: ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. 1994. — 5 с.
114. Свидетельство на набор стандартных образцов состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов ПФ СОП 1÷3–90. — Иркутск: НИИПФ ИГУ. 1990. — 3 с.
115. Аполицкий В.Н. Интегрально-сцинтилляционный спектральный элементно-фазовый метод исследования вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. — С. 11–17.
116. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 2. — С. 3–9.
117. Аполицкий В.Н. Об особенностях и возможностях прямого интегрально-сцинтилляционный эмиссионного спектрального анализа порошковых проб с испарением их из кратера электрода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 6. — С. 9–14.
118. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. — С. 201–213.
119. Petrov L.L., Kornakov Y.N., Korotaeva I.La., Anchutina E.A., Persikova L.A., Susloparova V.E., Fedorova I.N., Shibanov V.A. Multi-element reference samples of black shale // Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2004. V. 28. № 1. — P. 89–102.

1.4. Кинетические методы определения платиновых металлов

Современный этап развития аналитической химии характеризуется господством инструментальных методов анализа. Однако дорогостоящее современное оборудование: масс-спектрометры, ИСР-спектрометры — доступно не всем лабораториям. Поэтому простые в аппаратурном исполнении, высокочувствительные методы анализа, какими являются каталитические методы, проводимые в проточных системах, являются единственно доступными для лабораторий не очень богатых предприятий.

В основу кинетических методов анализа положена связь между скоростью реакции и концентрацией определяемого соединения. Применительно к определению платиновых металлов, особое значение приобрели каталитические методы — вариант кинетических методов, в котором используется зависимость между скоростью реакции, называемой индикаторной, и концентрацией платиноида, катализирующего эту реакцию.

Метрологические характеристики каталитических методов определения платиновых металлов достигают высоких значений. Предел обнаружения достигает значений $5 \cdot 10^{-8}$ мкг/мл, что соизмеримо с чувствительностью активационных и масс-спектральных методов анализа. Следует обратить внимание, что был предложен ряд специфических индикаторных реакций для определения осмия, рутения. По прецизионности кинетические методы не уступают другим методам анализа, $S_r = 0,10-0,30$ в сложных по составу пробах [1–6].

Проведение индикаторных реакций в потоке. Одной из приоритетных задач аналитической химии является снижение трудоемкости химического анализа, что может быть достигнуто проведением каталитических реакций в проточной системе [7]. В последних монографиях и обзорных работах по проточным методам, их сочетание с каталитическими реакциями не рассматривается [8, 9], тем не менее в ряде статей предлагается такой вариант (табл. 1).

Проточные системы дают возможности точного поддержания и контроля экспериментальных условий кинетического процесса. Дозирование и смешение реагентов задаются диаметром подающих трубок и порядком их соединения, время реакции точно выдерживается скоростью потока и длиной пути реакционной смеси, температура может поддерживаться подогревом спиралей [4], что приводит к лучшей повторяемости по сравнению с реакциями, проводимыми в стационарных условиях.

Серия работ посвящена методам, основанным на воздействии микроволнового излучения на потоки в проточной системе [13, 14, 16]. Преимущество такого подхода состоит в том, что скорость каталитической реакции существенно увеличивается воздействием микроволнового излучения, что делает реакцию пригодной для ПИА систем.

При сохранении низких пределов обнаружения и уровня точности результатов каталитических методов в проточных системах существенно сокращается время анализа, снижается трудоемкость определений и исключаются субъективные ошибки.

Таблица 1. Каталитические методы определения рутения, осмия, иридия и родия, реализованные в проточных системах

Индикаторная реакция	Система/датчик/производительность	$c_{\text{min}}, \text{мкг/мл}$	Мешающие элементы	Источник
<i>Осмий</i>				
$\text{KBrO}_3 + \text{o-ванилинфурфурил-гидразон}$	ПИА флуоресц., 24 пробы в час	$1 \cdot 10^{-3}$	Нет данных	10
$\text{IO}_4^- + \text{As (III)} + \text{нейтральный красный}$	НПА 30 проб/ч., ПИА 40 проб/ч.	$(0,2 \div 2,0) \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-7}$	(180) Ru в НПА и (150) Ru в ПИА; (400) Ir в НПА и (300) Ir в ПИА; (500) Rh в НПА и (400) Rh в ПИА	11
<i>Рутений</i>				
$\text{KBrO}_3 + \text{бриллиантовый зеленый}$	ПИА, 615 нм 30 ± 5 проб/ч.	$5 \cdot 10^{-3}$	Нет данных	12
$\text{KIO}_4 + \text{дибромокарбоксиарсеназо}$	ПИА микроволновая обработка 58 проб/ч.	$5 \cdot 10^{-3}$	Нет данных	12
$\text{KIO}_4 + \text{m-ацетилхлорофосфоназо}$	ПИА микроволновая обработка 580 нм/34 пробы/ч.	$4 \cdot 10^{-2}$	Нет данных	13, 14
<i>Иридий</i>				
$\text{IO}_4^- + \text{сульфарсазен, pH} = 3,6$	НПА 30 проб/ч., ПИА 40 проб/ч.	$2 \cdot 10^{-5}$	(1·10) Ru (III,V); (3·10 ³) Rh (III); (1·10 ²) Os (IV,VIII) и Fe (III); (1·10 ³) Pt (II) и Pd (II); (5·10 ³) Cu (II); (2·10 ⁴) Ni (II),	15
$\text{KIO}_4 + \text{m-ацетилхлорофосфоназо}$	ПИА 580 нм 34 h·1 микроволновая обработка	60–600	(9) Pd (II); (9) Cr (III); (300) Ni (II) (90) Au (III); (75) Cu (II), (6) Pt (IV); (30) Fe (III), (0,6) Os (IV); (20) Rh (III), (0,3) Ru (III)	13, 16
<i>Родий</i>				
$\text{IO}_4^- + \text{сульфарсазен, pH} = 5,5$	ПИА 40 проб/ч.	$2 \cdot 10^{-5}$	(20) Ru (III), (IV); (10) Ir (III); (1000) Pt (II); (50) Pd (II); (100) Fe (II), (III); (100) Cu (II), Ni (II)	17
$\text{IO}_4^- + \text{нильский голубой, pH} = 9,20$	ПИА	0,030–30,0 Rh(3+)	Нет данных	18

Применение каталитических методов в анализе сложных природных и промышленных объектов, содержащих платиновые металлы. К числу объектов анализа относятся сульфидные медно-никелевые руды, концентраты обогатительных фабрик, хвосты обогащения, отвальные шлаки, кеки, штейны, пыли, огарки, черновая медь, анодная медь, анодный никель, пробирные концентраты, различные технологические растворы, однако встречаются воды, биологические и другие объекты, содержащие 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-8}\%$ (10–0,0005 г/т) платиновых металлов.

Большинство объектов анализа содержит всю группу платиновых металлов в микроколичествах и большие количества цветных металлов и железа. Основной чертой многих объектов является неравномерное распределение платиновых метал-

лов, вследствие этого может наблюдаться низкая воспроизводимость результатов. Примеры объектов, к анализу которых были применены каталитические методы, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Применение каталитических методов определения платиновых металлов к анализу различных материалов

	Индикаторные реакции	Объекты анализа	Источник
<i>Осмий</i>			
1.	BrO_3^- + производные диантипирилфенилметана:	Руды, продукты их переработки, катализаторы, металлургические продукты	19
2.	BrO_3^- + As (III)	Природные объекты	20
3.	BrO_3^- + о-ванилинфурфурил-гидразон	Минеральные образцы	21
4.	BrO_3^- + As (III) + нейтральный красный	Платиновые концентраты	11
5.	KIO_4 + м-ацетилхлор-фосфоназо	Платиновые концентраты и сплавы	20
6.	IO_4^- + As (III)	Природные и технологические объекты	23
7.	H_2O_2 + янус зеленый	Природные объекты	24
<i>Рутений</i>			
1.	IO_4^- + тропеолин 00	Природные и промышленные объекты	25
2.	KIO_4 + диантипирил-(р-иод)-фенилметан	Руды	26
3.	KIO_4 + пиронин В	Биологические образцы	27
4.	IO_4^- + карбоксиарсеназо	Платиновые концентраты	28
5.	NH_4VO_3 + N-диметилдифенил-4-сульфоислота	Катализаторы	29
<i>Родий</i>			
1.	Ce (IV) + Hg(I) в HClO_4	Платиновые концентраты, технологические объекты	30
2.	IO_4^- + N-метилдифениламин-4-сульфоислота	Платиновые концентраты	31
3.	KIO_4 + метилоранж	Металлургические объекты	32
4.	IO_4^- + сульфарсазен	Платиновые концентраты, технологические объекты	15
5.	IO_4^- + м-ацетилхлорофосфоназо в среде NaOH	Обогащенные руды и сплавы	33
6.	IO_4^- + нильский голубой А (метод термолнзовой спектроскопии)	Руды	34
7.	KIO_4 + нильский голубой	Руды и металлургические объекты	35
8.	BrO_3^- + гексадецилтриметиламмоний-бромид	Воды	36
<i>Иридий</i>			
1.	IO_4^- + Cu (II)	Материалы на основе меди и никеля	37
2.	IO_4^- + метиловый красный или метиловый оранжевый	Стандартные образцы, медные сплавы и промышленные объекты	38
3.	IO_4^- + N-метилдифениламин-4-сульфоислота	Платиновые концентраты КП-5	39
4.	IO_4^- + сульфарсазен	Платиновые концентраты, экологические объекты	40, 41
5.	IO_4^- + диантипирил-(п-диэтиламино)-фенилметан в среде H_3PO_4	Благородные металлы	42
6.	KIO_4 + бутилродамин	Алюминиевые катализаторы	43
7.	H_2O_2 – Cu (2+) + люминол (хемилюминесценция)	В сплавах Rh-Pt	44

Выбор способа пробоподготовки обычно зависит от анализируемого материала и используемой индикаторной реакции, индивидуален для каждого металла и, как правило, приводится в методике его определения.

При анализе сложных объектов обычно их переводят в растворенное состояние и выделяют платиновые металлы. В литературе приводятся различные способы выделения малых содержаний платиновых металлов (10^{-5} – $10^{-6}\%$) [45]. Подготовка проб для определения платиновых металлов в микрограммовом диапазоне концентраций каталитическими методами в общем виде может включать следующие стадии:

- вскрытие и переводение в раствор материала пробы;
- концентрирование платиновых металлов;
- отделение платинового металла;
- переводение платинового металла в каталитически активную форму.

Применяли следующие методы выделения суммы платиновых металлов и ее дальнейшего разделения: соосаждение тиомочевинных комплексов платиновых металлов [46], концентрирование пробирной плавкой на никелевый штейн [47], медный или медно-никелевый сплав [48], выделение на сорбентах, разделение тонкослойной хроматографией и хроматографией на бумаге [49].

Селективность каталитических методов не всегда достаточна для того, чтобы проводить определения без отделения от основы пробы. Примером могут служить материалы на основе оксида железа: пирротины и продукты их переработки, железомарганцевые конкреции и т.д. Содержание оксида железа в них достигает 70%, а платиновых металлов — $10^{-5}\%$ и менее. Такое преобладание железа над платиновыми металлами создает значительные трудности в анализе.

Методической проблемой для анализа сложных объектов (руды, промышленные продукты) всегда является переводение платинового металла в каталитически активную форму [5]. С этой целью используют различные подходы уже на ранних стадиях подготовки проб: упаривание с HCl , H_2SO_4 , кипячение со смесью HCl и H_2SO_4 , HCl и H_2O_2 , сплавление высушенной пробы с Na_2O_2 и растворение плава в кислоте, обработка гипохлоритом, облучение УФ светом, нагревание в автоклаве и др.

Определение рутения в промышленных объектах кинетическим методом без отделения от основы. Предложены методики анализа промышленных объектов [50], содержащих более $10^{-4}\%$ рутения, без его отделения от основы, включающие растворение пробы и определение рутения в полученном растворе кинетическим методом по реакции окисления тропеолина 00 периодатом калия [25]. В качестве реагентов для растворения проб рекомендуются смеси пероксида водорода с соляной или соляной и азотной кислотами или сплавление с пероксидом натрия и растворение плава соляной кислотой. Воспроизводимость ($S_r = 0,05$ – $0,07$). Не мешают следующие избытки посторонних элементов: Ir, Fe — 10, Rh — 60, Os — 200, Pd — 800, Pt — 2000, Cu, Ni, Co — 10 000. Методики проверены на стандартных образцах медных сплавов, концентратов платиновых металлов и некоторых промышленных материалах (анодный никель, шламы).

Определение родия в придорожных пылях каталитическим методом в проточной системе по реакции окисления сульфарсазена периодатом. В последние годы наблюдается тенденция к увеличению содержания платиновых металлов в объектах окружающей среды, в основном вследствие массового использования автомобильных

катализаторов, содержащих Pt, Pd, Rh, которые выделяются с выхлопными газами, а также отходами фармацевтической, электронной и ювелирной промышленности. Как следствие, становится актуальным контроль за содержанием металлов платиновой группы в экологических объектах. Определение родия проводили каталитическим кинетическим методом по реакции окисления сульфарсазена периодатом в системе ПИА с погрешностью S_r не более 0,04 [40].

Методика подготовки проб. Навески проб пыли по 0,5 г растворяли длительным кипячением проб в концентрированной соляной кислоте (40 мл) с периодическим многократным добавлением раствора пероксида водорода. Пробы растворялись не полностью, поэтому полученные растворы фильтровали, затем их выпаривали до влажных солей. После чего к полученным влажным солям добавляли 3,5 мл HCl и тв. NaIO_4 и выпаривали до влажных солей. Далее доводили pH смеси до 9,0 обработкой 8,4 мл буферной смеси и выдерживали 30 минут в защищенном от света месте, что позволяло увеличить каталитическую активность родия в растворе. Затем добавляли 1,6 мл буферной смеси с $\text{pH} = 0,7$ для достижения $\text{pH} = 3,6$ рабочей кислотности. Далее пробу анализировали кинетическим методом.

Кинетическое определение редких элементов платиновой группы в природных материалах. Предложены схемы пробоподготовки и анализа кинетическим методом разнородных по составу природных материалов. Рутений, осмий и иридий могут быть определены в биологических пробах при содержании 10^{-4} – $10^{-7}\%$ без дополнительного концентрирования. Содержание платиновых металлов в диапазоне концентраций 10^{-4} – $10^{-7}\%$ и 0,1–10,0 мкг/мл для геологических проб и природных вод соответственно. S_r составляет 0,1–0,3 [51]. Основной операцией вскрытия проб является их сплавление с пероксидом натрия с последующим выщелачиванием.

Анализ сульфидных проб

Рутений. Навеску сульфидной руды массой 1,0 г обжигают в муфельной печи при 300–350 °C в течение 20–30 мин. После обжига пробу сплавляют с 3–5-кратным избытком пероксида натрия в течение 40 мин при 700–750 °C (жидкий плав). После охлаждения плав выщелачивают дистиллированной водой, добавляют 10–15 мл концентрированной хлороводородной кислоты и упаривают до минимального объема. Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой и переносят в мерную колбу. Рутений определяют кинетическим методом.

Иридий. Иридий определяют в растворе, оставшемся после рутения. Для этого аликвотную часть 10–20 мл хлоридного раствора помещают в стаканчик вместимостью 50 мл, упаривают до минимального объема, добавляют 10 мл серной кислоты (1:1) и снова упаривают до влажных солей. После охлаждения соли растворяют в дистиллированной воде и вновь упаривают до влажных солей. Затем после растворения остатка в воде содержимое стаканчика переносят в мерную колбу. Иридий определяют кинетическим методом.

Осмий. Осмий определяют из отдельной навески, при этом начальная стадия пробоподготовки та же, что и при определении рутения. После сплавления пробы с пероксидом натрия плав выщелачивают водой, помещают в дистилляционную колбу, добавляют 40 мл концентрированной серной кислоты и 5 г дихромата калия. Колбу присоединяют к дистилляционному аппарату. В два приемника помещают по 5,0 мл

0,1 М раствора уксусной кислоты и охлаждают до 0 °С. Осмий дистиллируют в виде тетраоксида при нагревании в течение 30–40 мин. В полученном уксуснокислом растворе определяют осмий кинетическим методом.

Анализ биологических материалов

Термическое вскрытие, обжиг или сплавление проб с пероксидом натрия невозможны из-за потерь платиновых металлов, которые могут улетучиваться вместе с органической фазой. Используют кислотное разложение. Образец массой 1–2 г помещают в стаканчик из стеклоуглерода и обрабатывают 20 мл концентрированной фтороводородной и 10 мл хлорной кислот (42%) при нагревании. После удаления избытка кремния пробу обрабатывают смесью хлороводородной и азотной кислот при их соотношении, равном 3:1. Такую обработку продолжают до полного разложения органической фазы и вскрытия пробы, каждый раз упаривая смесь до влажных солей. Затем пробу обрабатывают концентрированной хлороводородной кислотой, а после удаления избытка кислоты содержимое стакана растворяют в 2 М HCl. Если после всех операций имеется нерастворимый остаток, его отделяют и доплавляют с пероксидом натрия. Плав выщелачивают водой и соединяют с раствором, полученным после кислотного разложения биологической пробы. В данном солянокислом растворе определяют рутений, а после сульфатизации раствора — иридий.

Подтверждение правильности результатов независимыми методами. Для обеспечения правильности результатов определения микроконцентраций платиновых металлов в объектах сложного состава необходимо проводить сличения результатов приемлемых независимых методов. В понятие независимых входят методы, аналитический сигнал которых получают на основании разных физико-химических закономерностей. Совпадение результатов, полученных независимыми методами обеспечивает метрологическую прослеживаемость [52, 53]. В случае определения малых концентраций платиновых металлов независимыми сигналами могут быть интенсивности эмиссионного излучения атомов аналита, поглощения и скорость индикаторной каталитической реакции.

Роль кинетических каталитических методов среди методов, применяемых для определения микроконцентраций платиновых металлов в объектах сложного состава можно представить как методы для подтверждения правильности других, более производительных методов. В этом качестве кинетические методы остаются актуальными.

Таким образом, развитие кинетических каталитических методов определения платиновых металлов и расширению сферы их применения, прежде всего, связано с улучшением метрологических характеристик этих методов. В этом отношении перспективны следующие направления: во-первых, изучение состояния катализатора в растворе, и во-вторых, исследование проведения индикаторных реакций в проточных системах.

Литература

1. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. — М.: Химия, 1967.
2. Тихонова Л.П. В сб. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю.А.Золотова и др. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 289–305.

3. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. — М.: Мир, 1991. — 395 с.
4. Chen Z., Zhang N., Zhuo L., Tang B. Catalytic kinetic methods for photometric or fluorometric determination of heavy metal ions // *Microchim Acta*. 2009. V. 164. № 3–4. — P. 311.
5. Хомутова Е.Г. Каталитические методы определения платиновых металлов. — М.: Изд-во МИТХТ, 2013. — 310 с.
6. Khomutova E.G. Catalytic Methods for Determination of Platinum Group Metals (Review) // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 14. — P. 1375–1386.
7. Цизин Т.Н., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-спектроскопические методы анализа // *Журнал аналитической химии*. 2002. Т. 57. № 7. — С. 678.
8. *Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques Volume 54*. Edited by Spas D. Kolev and Ian D. McKelvie, Elsevier B.V. 2008. V. 54. — 808 p.
9. Kate Grudpan, Gary D. Christian, Ian D. McKelvie. How did flow injection analysis, and its related techniques, develop in various parts of the globe? Reflections of prominent FIA practitioners // *Talanta*. 2011. V. 84. № 5. — P. 1200.
10. Tang B., Zhang H. Wang Y. Flow injection kinetic spectrofluorimetric determination of trace amounts of osmium // *Spectrochim. Acta*. 2005. Part A. V. 61. № 9. — P. 2239.
11. Хомутова Е.Г., Останина О.И. Каталитический метод определения микроконцентраций осмия в непрерывно-проточной и проточно-инжекционной системах // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 5. — С. 538.
12. Ensafi A.A., Chamjanjgli M.A., Mansour H.R. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium by flow injection method // *Talanta*. 2001. V. 55. — P. 715.
13. Zeng Y.B., Xu H.P., Liu H.T., Wang K.T., Chen X.G., Hu Z.D., Fan B.T. Application of artificial neural networks in multifactor optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of ruthenium (III) // *Talanta* 2001. V. 54. — P. 603.
14. Wang H.W., Zhou Y.Y., Zhao Y.K., Li Q.F., Chen X.G., Hu Z.D. Optimization of on-line microwave flow injection analysis system by artificial neural networks for the determination of ruthenium // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 429. — P. 207.
15. Хомутова Е.Г., Останина О.И. Определение иридия в сложных объектах каталитическим методом в проточной системе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78 № 5. — С. 3–6.
16. Chen X.G., Xu H.P., Dong L.J., Liu H.T., Zeng Y.B., Hu Z.D. Application of artificial neural networks in multivariable optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of iridium (III) // *Anal. Bioanal. Chem*. 2002. V. 373. — P. 883.
17. Хомутова Е.Г., Останина О.И. Определение микроконцентраций родия каталитическим методом в проточно-инжекционной системе // *Известия Вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. №. 11. — С. 50.
18. Ensafi Ali A., Mansour H.R., Chamjangali M. Arab. Flow injection determination of ultra trace amounts of rhodium (III) with spectrophotometric detection // *Indian J. Chem. A*. 2001. V. 40. № 2. — P. 222.
19. Huang Z.J., Hu Q.F., Yang G.Y., c.a. Catalytic spectrophotometric determination of osmium using diantipyrylphenylmethane derivatives // *Chemia Analityczna* 2005. V. 50. — P. 913.
20. Тютюнник О.А., Кошеева И.Я., Орлова В.А. и др. Определение следовых количеств осмия в природных объектах // *Журнал аналитической химии*. 2004. Т. 59. № 9. — С. 982–987.

21. Tang B., Zhang H. Wang Y. Flow injection kinetic spectrofluorimetric determination of trace amounts of osmium // *Spectrochim. Acta*. 2005. Part A. V. 61. № 9. — P. 2239.
22. Cao Q., Li Z., Wang J., Li Ch. Surfactants in determination of nanogram amounts of ruthenium with butilrodamin B and periodat // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2002. V. 47. — P. 701.
23. Хомутова Е.Г., Хворостухина Н.А., Москвина И.А. Повышение селективности определения осмия кинетическим методом // *Журнал аналитической химии*. 1983. Т. 38. № 1. — С. 17–172.
24. M. Reza Shishehbore and H. Bagheri. A simple catalytic kinetic spectrophotometric method for the determination of osmium in wastewater samples // *Oriental Journal of Chemistry*. 2010. V. 26 (3). — P. 789–796.
25. Рысев А.П., Житенко Л.П., Алексеева И.И. Каталиметрический метод определения рутения // *Журнал аналитической химии*. 1979. Т. 34. — С. 1132.
26. Chen J.S., Xu Q.H. Spectrophotometric determination of trace ruthenium (III) based on its catalytic effect on the potassium periodate–diantipryl-(p-iod)-phenylmethane reaction // *Chin. J. Anal. Chem.* 2000. V. 28. — P. 1144.
27. Chen J.S., Xu Q.H. Spectrophotometric determination of trace ruthenium (III) based on its catalytic effect on the potassium periodate–diantipryl-(p-iod)-phenylmethane reaction // *Chin. J. Anal. Chem.* 2000. V. 28. — P. 1144.
28. Житенко Л.П., Рысев А.П.. Кинетический метод определения рутения в богатых продуктах // *Журнал аналитической химии*. 1988. Т. 43. № 3. — С. 483–485.
29. Русакова И.Я., Муштакова С.П. Определение рутения (IV) по индикаторной реакции окисления п-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты ванадатом аммония // *Журнал аналитической химии*. 1981. Т. 36. — С. 317.
30. Романовская Л.Е., Самуленкова И.Н., Хворостухина Н.А., Хомутова Е.Г., Алексеева И.И. Определение осмия и иридия из одной навески кинетическим методом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1985. Т. 51. № 8. — С. 8.
31. Капустина Е.В., Бурмистрова Н.А., Муштакова С.П. Новые каталитические системы для определения иридия (IV) и родия (III) при их совместном присутствии в растворе // *Цветные металлы*. 2009. № 11. — С. 42–45.
32. Li C.N., Li Z.B. Wang J.L., Cao Q.E. Kinetic catalytic spectrophotometric determination of trace iridium (IV) by iridium (IV)—methyl orange—potassium iodide system // *Chin. J. Anal. Chem.* 2003. V. 31. — P. 508.
33. Li C.N., Li Z.B. Wang J.L., Cao Q.E. Kinetic catalytic spectrophotometric determination of trace iridium (IV) by iridium (IV) — methyl orange — potassium iodide system // *Chin. J. Anal. Chem.* 2003. V. 31. — P. 508.
34. Han Quan, Yan Hongtao. Catalytic spectrophotometric determination of trace iridium with application of thermal lens spectroscopy // *J. Anal. Chem.* 2003. T. 31. № 5. — С. 608.
35. Han Quan, Yan Hongtao. Catalytic spectrophotometric determination of trace iridium with application of thermal lens spectroscopy // *J. Anal. Chem.* 2003. T. 31. № 5. — С. 608.
36. Locatelli C. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium (III). Application to fresh- and sea-water // *Talanta*. 2011. V. 85. № 1. — P. 546–500.
37. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Федотова И.А., Соловьева Т.Н. Определение родия кинетическим методом в материалах на основе никеля и меди // *Журнал аналитической химии*. 1991. Т. 46. — С. 1176.
38. Житенко Л.П., Рысев А.П., Федорина Л.И. и др. Использование каталитических реакций для определения рутения методом непрерывного проточного анализа // *Журнал аналитической химии*. 1990. Т. 45. — С. 1719.

39. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Кошина Л.Ф., Штыкова С.С. Каталитическое определение родия с фотометрическим контролем сигнала // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 7. — С. 749.
40. Хомутова Е.Г., Карачевцев Ф.Н., Якимович П.В., Житенко Л.П. Определение родия в среде, окружающей автодороги, каталитическим методом по реакции окисления сульфарсазена периодатом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 5. — С.5–8.
41. Хомутова Е.Г., Останина О.И. Определение микроконцентраций родия каталитическим методом в проточно-инжекционной системе // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 11. — С. 50–53.
42. Chen Ji-Shu, Xu San-Rong, Zhao Shu, Lin Xue-Fei. Каталико-кинетический метод определения следовых количеств родия // Guangpu shiyanshi Chin. J. Spectrosc. Lab. 2000. Т. 17. № 6. — С. 658.
43. Li Z.B., Cao Q.E., Xu Q.H., Li L.X. Kinetic spectrophotometric determination of rhodium based on its catalytic effect on the butylrhodamine B – potassium periodate reaction// Chin. J. Anal. Chem. 1999. V. 27. — P. 198.
44. Hu Cheng-wen, Chen Jing, Wang Juan, e.a. Изучение ингибирования Rh (3+) хемилюминесценции в системе H_2O_2 – Cu (2+) и определение микроколичеств родия // Tianjin shida xuebao. Ziran kexue ban J. Tianjin Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. 2001. V. 21. № 1. — P. 9.
45. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1973. — 612 с.
46. Никольская Р.Н., Тихонова Л.П., Ежкова З.А., Давыдова Н.Ю. // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. — С. 171.
47. Давыдова И.Ю., Кузнецов А.Я., Антокольская И.И. и др. Определение металлов платиновой группы в горных породах с использованием комбинированной методики концентрирования // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 39. — С. 1145.
48. Данилова Ф.И., Федотова И.А., Устинова И.В. Определение платины, палладия и золота в объектах с высоким содержанием меди // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1985. Т. 51. № 1. — С. 6.
49. Морозова Р.Я., Волынск М.Я., Чалисова Н.Н. и др. // Журнал аналитической химии. 1980. Т. 35. — С. 1152.
50. Рысев А.Я., Житенко Л.П. Определение рутения в промышленных объектах кинетическим методом без отделения от основы // Журнал аналитической химии. 1981. Т. 32. — С. 126–129.
51. Романовская Л.Е., Рысев А.П., Житенко Л.П. Хомутова Е.Г. Кинетическое определение редких элементов платиновой группы в природных материалах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1994. Т. 60. № 8. — С. 1–4.
52. ISO/IEC Guide 99-12:2007 «International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms, VIM» / <http://shop.cntd.ru> (дата обращения 06.09.2018).
53. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сравнимых результатов в химических измерениях», 2003 г. (EURACHEM/CITAC Guide «Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement», 2003) <http://shop.cntd.ru> (дата обращения 06.09.2018).

1.5. Определение серебра, золота и металлов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) является одним из вариантов электрохимических методов анализа, основанная на предварительном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода. Электроосаждение определяемого компонента в виде металла (оксида или бинарного сплава) может быть осуществлено за счет протекания соответствующей электрохимической реакции (метод ИВ) или за счет процесса адсорбции (АдИВ). Время концентрирования выбирается в зависимости от условий анализа. После накопления на поверхности электрода определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению (восстановлению или окислению), причем этот процесс можно проводить в разных режимах [катодном (КИВ) или анодном (ИВ)] изменения потенциала электрода. Электрохимическая ячейка в ИВ-анализе представляет собой трех-электродную систему. Она состоит из электрода сравнения, индикаторного (рабочего) электрода и вспомогательного, служащего токоотводом от индикаторного электрода. Минимально определяемые содержания достигают 10^{-8} – 10^{-9} М, а при использовании современных режимов вольтамперометрии 10^{-10} М.

В последние десятилетия инверсионно-вольтамперометрические методы анализа находят все более широкое применение при определении низких концентраций благородных металлов как в неорганических материалах (минеральное сырье и продукты его переработки, природные и технологические воды), так и в материалах органической природы [лекарственные препараты, кровь, моча и др.]. Для определения благородных металлов метод ИВ начал использоваться сравнительно недавно. До 1970 года в литературе не было сведений об использовании метода ИВ для аналитического определения благородных металлов в конкретных объектах. Проводились исследования по возможности определения методом ИВ серебра и золота с использованием угольно-пастовых электродов [1, 2]. Значительно позже было изучено электрохимическое поведение платиновых металлов в работах М.Б. Бардина с сотрудниками только в щелочных средах [3]. Считалось, что определению платиновых металлов в кислых средах мешают каталитические токи электровосстановления водорода. Впоследствии были разработаны методики определения платиновых металлов именно по каталитическим токам электровосстановления водорода [4, 5].

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) интересен для определения платиновых металлов в минеральном сырье, так как он характеризуется низким пределом обнаружения, широким интервалом определяемых содержаний, высокой чувствительностью и не зависит от солевого состава пробы [6]. Это позволяет использовать достаточно большие навески пробы (1–5 г) для анализа. Благородные металлы относятся к рассеянным элементам, поэтому увеличение навески пробы отвечает требованию ее представительности.

¹ Томский политехнический университет, Томск, Россия. E-mail: nak@tpu.ru.



Рис. 1. Вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «Томьаналит», г. Томск)

Современные приборы для вольтамперометрических измерений созданы как в России, так и за рубежом. Российские приборы по своим параметрам практически ничем не отличаются от зарубежных, но они намного дешевле (рис. 1) [7].

Для определения благородных металлов используются компьютеризированные вольтамперометрические анализаторы ТА-4 производства НПП «Томьаналит» (г. Томск) с двумя встроенными УФ-лампами (ртутные газоразрядные лампы низкого давления TUV 11W PL-S, излучающие коротковолновое ультрафиолетовое излучение, максимальная по энергии излучения $\lambda_{\max} = 253,7$ нм; потребляемая мощность 11 Вт) и тремя закрытыми трехэлектродными электрохимическими ячейками объемом по 20 мл. Перемешивание растворов осуществляется путем вибрирования индикаторного электрода. Частота колебаний электрода составляет 40 Гц, амплитуда вибрирования рабочей поверхности электрода (кончика электрода) — ± 3 мм. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения обычно применяются хлоридсеребряные электроды (Ag/AgCl , 1M KCl).

Эффективность определения элементов методом ИВ находится в большой зависимости от свойств и качества рабочего электрода. За последние два десятилетия развитие вольтамперометрии тесно связано с созданием новых или усовершенствованием уже известных электродов на основе металлов, композитов, углеродных материалов или угольных паст с целью получения воспроизводимых результатов измерений.

Среди всего многообразия индикаторных электродов особо следует выделить химически модифицированные электроды. Как химически модифицированные электроды в настоящее время рассматриваются любые электроды, поверхность которых обрабатывается с целью изменения характера электрохимического отклика. Благодаря такой обработке электрод приобретает дополнительные функциональные возможности, позволяющие повысить его реакционную и избирательную способность.

Для иммобилизации модификатора на поверхности электродов применяются такие приемы, как необратимая адсорбция (хемосорбция), лазерная абляция объемных металлических мишеней в чистых растворителях, химическое или электрохимическое связывание модификатора с поверхностью электрода с образованием ковалентных связей, включение в полимерную или неорганическую пленку, а также внедрение органических и неорганических соединений в пасту из графитовых материалов [8–14].

В электрохимических методах анализа уделяется большое внимание не только материалу электрода, но и способам его регенерации и модифицирования поверхности, определяющим область потенциалов поляризации, величину вольтамперометрического отклика и возможность достижения заданных метрологических характеристик.

Электролитические осадки благородных металлов окисляются в области положительных потенциалов, поэтому для их определения используются различные типы углеродсодержащих электродов: угольнопастовый электрод, импрегнированный краун-эфирами [15], стеклоуглерод [16], импрегнированный полиэтиленом или парафином графитовый электрод [17], угольнопастовый электрод, модифицированный органическими сульфидами [18], композитный углеродсодержащий электрод, приготовленный из сажи по методике «литье под давлением» [19] и углеродное волокно [20].

Согласно литературным данным, для определения благородных металлов наиболее часто используют импрегнированный полиэтиленом с парафином графитовый электрод (ГЭ), изготавливаемый по методике [21]. Очистка электрода осуществляется как электрохимически, так и путем срезания части поверхности электрода. За счет пропитки полиэтиленом с парафином только маленькой доли объема такого электрода срезание поверхности приводит к резкому снижению его качества и является причиной невоспроизводимости результатов анализа.



Рис. 2. Композитный углеродсодержащий электрод, изготовленный по методике «литье под давлением» (Томск, ООО «Томьаналит»): 1 — полиэтиленовый корпус, 2 — электропроводящая смесь термостабилизированного полиэтилена высокого давления (70%) и технического углерода марки N220 (30%), 3 — контакт, 4 — рабочая поверхность

Более постоянен по составу композитный углеродсодержащий электрод, приготовленный из сажи по методике «литье под давлением». Срезание части поверхности такого электрода не изменяет его свойства. Однако в его составе содержится всего 15–30% углеродистого вещества, поэтому он малочувствительный. С целью повышения чувствительности углеродсодержащих электродов их модифицируют металлами.

На рис. 2 приведена фотография композитного углеродсодержащего электрода, изготовленного по методике «литье под давлением», серийно изготавливаемого на предприятии ООО «Томьяналит», г. Томск.

В литературе имеется несколько обзоров по определению платиновых металлов, серебра и золота методом инверсионной вольтамперометрии [22–26]. В зарубежной литературе имеется несколько публикаций по определению ионов платины (II), палладия (II), родия (III) методом адсорбционной вольтамперометрии [27–29].

В последние годы появились новые данные по механизмам электроконцентрирования платиновых металлов на модифицированных неблагородными металлами электродах. Электроокисление бинарных осадков позволило создать методики ИВ-определения металлов платиновой группы (МПГ) в минеральном сырье и продуктах его переработки для тех элементов, которые не имеют собственных пиков их электроокисления в рабочей области потенциалов графитового электрода (платина и родий) [30].

1. Определение ионов серебра (I) методом инверсионной вольтамперометрии

Определение ионов Ag (I) методом ИВ в природных водах, рудах, обогащенных концентратах или биологических объектах описано в работах [31–35]. Выделение серебра из сложных матриц проводят экстракцией дитизоном с последующей рекстракцией 1М HCl или 1М KSCN. Электроосаждение серебра на поверхность углеродсодержащих электродов осуществляют при потенциале $-0,4...0,7$ В из растворов азотной, хлорной кислот, нитратов калия, аммония и других электролитов. Пик электроокисления серебра наблюдается при потенциалах $+0,1$ В.

С целью увеличения чувствительности определения ионов Ag (I) с использованием угольнопастового электрода его модифицируют полиэтиленмином [36].

Определение ионов Ag (I) можно проводить методом катодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрией (КАдИВ) с использованием угольно-пастового электрода, модифицированного ализариновым фиолетовым [37]. В этой работе следовые количества серебра накапливали в ацетатном буферном растворе на угольно-пастовом электроде, модифицированном ализарин фиолетовым, образующим комплекс с серебром, и затем определяли катодной вольтамперометрией в 0,05 М H_2SO_4 . В работе [38] предложен способ извлечения малых количеств Ag (I) из водных растворов при помощи полипиррольных пленок, синтезируемых в присутствии п-толуолсульфоната и последовательно обрабатываемых 0,5 М раствором NaOH и 0,5 М HNO_3 . В среде 0,5 М HNO_3 на полипиррольных пленках происходила сорбция ионов Ag (I) и удерживание его структурой полипиррола. Содержание серебра в пленках находили методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрией.

В работе [39] описана методика определения ионов Ag (I) методом КАИВ в медицинском препарате «Протаргол» после адсорбции комплекса ионов серебра с трилоном Б на стеклоуглеродном электроде. Определение серебра методом КАИВ возможно в интервале содержаний $2 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ М.

2. Определение ионов золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии

Одной из первых работ по определению золота методом инверсионной вольтамперометрии были работы московской школы аналитиков [40–41]. Для определения ионов золота (III) методом ИВ с использованием импрегнированного полиэтиленом с парафином ГЭ в литературе рекомендуются различные фоны: нитратные, хлоридные и бромидные [42–43]. Электроконцентрирование ионов золота (III) на поверхность углеродсодержащих электродов проводили при потенциалах $-0,6$ В. Электроокисление осадков наблюдается при потенциалах $0,6$ – $0,9$ В в зависимости от состава фона. В природных и морских водах золото можно определять без отделения от матрицы пробы. В работе [44] показано, что золото определяется на импрегнированном полиэтиленом ГЭ в присутствии следующих элементов (в скобках указаны максимальные соотношения Au:M): Ag^+ (1:10), Tl^{3+} (1:10), Zn^{2+} (1:10³), Cu^{2+} (1:10²), Pb^{2+} (1:10³), Sb^{3+} (1:10), Co^{2+} (1:10²), Ni^{2+} (1:10³), Bi^{3+} (1:10), As^{5+} (1:10²), Cd^{2+} (1:10²). Для повышения избирательности определения Мониен [45] рекомендует после электроконцентрирования осадка проводить послеелектролиз при положительном потенциале, при котором посторонние неблагородные металлы растворяются, а золото остается на поверхности электрода и может быть определено по пику его электроокисления.

В работе [46] описан инверсионно-вольтамперометрический способ определения золота в солянокислом растворе на твердом графитовом электроде, отличающийся тем, что с целью повышения чувствительности определения в солянокислый раствор вводят ионы Fe (II) до концентрации его в растворе $1,10$ – $3,5$ г-ион/л, проводят накопление золота при потенциале $+0,8$ В, фиксируют ток анодного растворения в интервале потенциалов от $+0,8$ до $1,3$ В.

С серебром и платиновыми металлами золото образует на поверхности ГЭ твердые растворы. В присутствии платиновых металлов характер градуировочной зависимости для золота искажается, что не позволяет определять золото методом ИВ в присутствии этих элементов. При определении микросодержаний золота в минеральном сырье, содержащем платиновые металлы, необходимой стадией аналитического процесса является его отделение от матрицы пробы с применением таких приемов как соосаждение, экстракция или сорбция из растворов, полученных после спекания, сплавления или кислотного разложения горных пород, руд, концентратов [47–49].

Для ИВ-определения золота в минеральном сырье используют экстракцию диэтиловым эфиром в CCl_4 , реэкстракцию золота 20% KBr, удаление CCl_4 из реэкстракта путем нагревания, и определение золота методом ИВ в бромидном растворе [42, 44, 50].

При определении низких содержаний золота методом ИВ в минеральном сырье наиболее простым способом является экстракционное выделение ионов золота (III) диэтиловым эфиром из солянокислых растворов [51]. Диэтиловый эфир легко

улетучивается из экстракта при нагревании. Сухой остаток растворяется в фоновом электролите и проводится определение золота методом ИВ. Чувствительность определения золота методом ИВ можно значительно повысить, если использовать ГЭ, модифицированный висмутом [52]. Повышение чувствительности определения золота на модифицированном висмутом ГЭ в режиме «*in situ*» связано с концентрированием золота в виде ИМС BiAu_2 .

3. Определение ионов палладия (II) методом инверсионной вольтамперометрии

Палладий, так же как и золото, концентрируется на поверхности углеродсодержащих электродов в форме металла, способного к последующему электроокислению в рабочей области потенциалов электрода при потенциалах $+0,4 \dots +0,5$ В [53–56]. Обычно электровосстановление ионов палладия (II) в хлоридных электролитах проходит при потенциалах минус $(0,8 \dots 1)$ В. Сопряженно с этим процессом происходит процесс разложение воды с выделением водорода. Водород поглощается палладием и искажает вольтамперную кривую электроокисления палладия. Калибровочная зависимость становится не линейной. Устранить мешающее влияние водорода можно путем электроконцентрирования палладия из растворов, облучаемых УФ [57] или путем электроконцентрирования палладия в бинарный сплав с элементами, теплота адсорбции водорода для которых очень мала (ртуть, висмут и др.) [58].

Кроме неблагородных компонентов пробы, содержащихся в минеральном сырье, ИВ-определению палладия мешают все платиновые металлы и золото, так как они образуют на поверхности электрода сплавы в виде твердых растворов. При наличии в анализируемой пробе ионов золота (III) металлы палладий и золото на поверхности электрода образуют сплав в виде твердого раствора, селективное электроокисление палладия из которого может происходить при разных потенциалах, зависящих от мольной доли палладия в сплаве. Золото при этом свой потенциал электроокисления не изменяет. Для устранения влияния ионов золота (III) его восстанавливают УФ в процессе электроконцентрирования палладия (II).

Для выделения палладия (II) из сложной матрицы пробы при ИВ-определении палладия рекомендуется использовать экстракцию диметилглиоксиматного комплекса палладия хлороформом. После перевода палладия в органическую фазу последняя удаляется выпариванием, вводится фон, обычно это 1 M HCl , и проводится определение палладия методом ИВ с использованием ГЭ или ГЭ модифицированного висмутом [58]. При электровосстановлении палладия вместе с висмутом в режиме «*in situ*» на поверхности электрода формируется интерметаллическое соединение Bi_2Pd . При электроокислении осадка на вольтамперной кривой наблюдаются два пика, зависящие от концентрации ионов палладия (II): пик при потенциале $+0,15$ В, обусловленный селективным электроокислением висмута из ИМС Bi_2Pd и пик электроокисления палладия при потенциале $+0,4$ В [59]. Любой из этих двух пиков можно использовать для определения палладия методом ИВ. Чувствительность определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd в два раза больше, чем по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ. Разработана и аттестована методика ИВ-определений палладия в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний $0,001 \text{--} 10 \text{ г/т}$ [60].

4. Определение ионов осмия (VIII) методом инверсионной вольтамперометрии

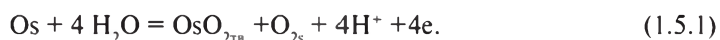
Осмий является наиболее редким и дорогостоящим металлом платиновой группы. Относительное его содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-7}\%$. В природе он, как и иридий, родий и рутений, сопутствует основным платиновым металлам – платине и палладию.

Для выделения осмия из сложных матриц использован метод дистилляции летучей OsO_4 из раствора $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1) + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$. В качестве поглотителя и фона для ИВ-определения осмия используются растворы: $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ [61], CH_3COOH [62], HCOOH [63], служащие фоновыми электролитами.

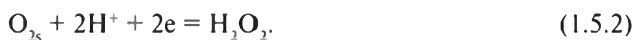
Для определения осмия методом ИВ можно использовать платиновые электроды [64], стеклоуглеродные и импрегнированные полиэтиленом ГЭ [65, 66].

Из кислых фоновых электролитов $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ концентрируется на поверхности электрода в двух фазах: Os и $\text{OsO}_{2\text{тв}}$, поэтому на вольтамперных кривых как в катодном, так и в анодном циклах регистрируются двойные пики, в значительной степени налагающиеся друг на друга. Потенциал анодных и катодных пиков на вольтамперных кривых не зависит от природы электролита, а зависит только от его pH. Причина появления последовательных пиков осмия связана со ступенчатым электровосстановлением диоксида осмия и ступенчатым окислением осадка металла. Для определения осмия методом ИВ можно использовать любой из двух пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой. Разработана методика определения осмия в стандартных образцах (СО) продуктов переработки медно-никелевых руд и в золотосодержащем минеральном сырье [67]. Нижний предел определяемых содержаний при ИВ-определении осмия по пикам электроокисления металлического осмия не высок и составляет 0,1 г/т.

В процессе изучения фоновых электролитов для ИВ-определения тетрооксида осмия открыто интересное явление: при электроокислении осадка осмия, предварительно осажденного на поверхность графитового электрода, в присутствии H_2O_2 на анодных вольтамперных кривых наблюдаются «обратные» пики [68]. Был исследован механизм этого процесса. Установлено, что в процессе электроокисления осадка Os в присутствии H_2O_2 образуется кислород по реакции



Кислород удерживается рыхлым осадком $\text{OsO}_{2\text{тв}}$ на поверхности электрода. В кислой среде при определенном потенциале (+0,36 В) он вступает в реакцию электровосстановления, формируя «обратный» пик



Образовавшийся в результате электроокисления OsO_2 химически окисляется пероксидом водорода до растворимого $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ по реакции



В результате трех процессов происходит окисление осадка с поверхности графитового электрода и формируется аналитический сигнал в форме «обратного» пика. Так как этот процесс является специфическим только для осмия, то определению осмия по «обратному» пику не мешают любые количества других платиновых металлов и золота. Выделение осмия из сложной матрицы, содержащей большие количества неблагородных компонентов, проводят методом дистилляции. Изменяя концентрацию пероксида водорода в растворе, можно анализировать как «богатые», так и «бедные» по содержанию осмия пробы. Нижний предел определяемых содержаний тетрооксида осмия по «обратному» пику на три порядка ниже, чем методом ИВ и составляет 0,0001 г/т [69].

5. Определение ионов рутения (IV, III) методом инверсионной вольтамперометрии

В работах [70–71] показано, что самым устойчивым и электрохимически активным из комплексных хлоридов рутения является димер $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, где рутений находится как в форме рутения (III) так и в форме рутения (IV). В работах [72–73] показано, что электровосстановление ионов рутения (III–IV) на графитовом электроде проходит до металла, который окисляется с поверхности графитового электрода при потенциале 1,1 В. Определение рутения методом ИВ возможно при соотношениях $\text{Cu}:\text{Ru} = 10^4:1$; $\text{Ni}:\text{Ru} = 30:1$; $\text{Hg}:\text{Ru} = 1:25$; $\text{Pt}:\text{Ru} = 1:25$, а при соотношении $\text{Me}:\text{Ru} = 1:1$ (Me: Ir, Rh, Pd) анодный пик рутения полностью исчезает.

Для выделения рутения из сложной матрицы пробы использован метод дистилляции RuO_4 в растворы NaOH или HCl , служащие фоновыми электролитами [74]. Нижний предел определяемых содержаний составляет 0,001 г/т.

6. Определение ионов иридия (IV, III) методом инверсионной вольтамперометрии

Из всех хлоридных комплексов платиновых металлов иридий проявляет самую большую инертность при электрохимических реакциях, сохраняя свою внутреннюю координационную сферу. Процесс перезарядки хлоридных комплексов иридия (III) и иридия (IV) на графитовом электроде представляет собой обратимую электрохимическую реакцию без изменения внутренней координационной сферы комплекса. При использовании ртутно-графитового электрода (РГЭ) процесс электроокисления иридия можно отнести к электрокаталитическим процессам [75]. В этом процессе участвует та ртуть, которая остается на поверхности ртутно-графитового электрода, после того как произойдет окисление фазовой (Hg–Hg) ртути. Адсорбция комплексов иридия (IV) на ртутных центрах способствует меньшим затратам энергии на перенос электрона, что позволяет значительно снизить предел определяемых содержаний методом адсорбционной вольтамперометрии по сравнению с обычной вольтамперометрией. То, что в процессе электроконцентрирования иридий (III) не накапливается на поверхности электрода, позволяет определять методом ИВ родий и иридий совместно без разделения [76].

7. Определение ионов платины (II, IV) и ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии

Работ по определению платины и родия методом ИВ в зарубежной литературе очень мало, что связано, вероятно, со сложностью процессов электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов ГЭ. Так, опубликованный нами в 1973 году способ ИВ-определения платины [77] был практически повторен китайскими исследователями только в 1987 году без понимания причин появления аналитического сигнала [78]. Остался неправильно интерпретирован аналитический сигнал, наблюдаемый авторами патента [79] при ИВ-определении родия с использованием ртутно-пленочного электрода на серебряной подложке.

При определении ионов платины (IV, II) и родия (III) путем электровосстановления ионов этих металлов до металла с последующим электроокислением осадка (метод ИВ) возникают определенные трудности. Это связано с тем, что процесс электроокисления осадков платины протекает при потенциалах более положительных, чем I В, и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Поляризационные кривые, зависящие от концентрации ионов платины (IV, II) и родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадка проводить совместно с более электроотрицательным металлом в режиме «*in situ*». Электроотрицательные металлы, которые увеличивают выход по току при электроконцентрировании платины или родия, можно называть металлами-активаторами или металлами модификаторами. Как правило, на поверхности электрода бинарные электролитические осадки из платины и неблагородного металла представляют собой интерметаллические соединения (ИМС).

Аналитический сигнал, зависящий от концентрации ионов платины (IV) или платины (II) (восстановление в любом случае протекает до металла), обусловлен процессом селективного электроокисления неблагородного компонента из ИМС с платиной. Платина окисляется с поверхности электрода при потенциалах разложения воды и требует стадии электрохимической очистки электрода при потенциале +1 В.

К настоящему времени показана возможность определения ионов платины (IV, II) методом ИВ по пикам селективного электроокисления из ИМС с платиной неблагородных компонентов: олова [80–81], ртути, кадмия [82–85], меди [86], индия [87], висмута [88]

Для выделения ионов платины (IV, II) из матрицы пробы использован метод гидролитического осаждения матрицы пробы, известный в литературе [89]. Нижний предел определяемых содержаний платины методом ИВ составляет 0,001 г/т.

Для ИВ определения ионов родия (III) также проводят электроосаждение металлического родия при потенциале $-(0,6...1)$ В и неблагородного компонента на поверхность электрода в режиме «*in situ*». Аналитический сигнал, зависящий от концентрации ионов родия (III), так же обусловлен процессом селективного электроокисления неблагородного компонента из ИМС с родием. Для удаления нерастворившегося родия требуется стадия электрохимической очистки электрода при потенциале разложения воды (+1 В).

К настоящему времени показана возможность определения ионов родия (III) методом ИВ по пикам селективного электроокисления из ИМС с родием неблагородных компонентов: ртути [90], меди [91], висмута [92], свинца [93].

В варианте катодной дифференциально-импульсной инверсионной вольтамперометрии с использованием стационарного ртутного электрода показана возможность определения ионов платины (II) после разложения пробы в аппарате Викбольда и УФ-облучении раствора [94]. В качестве фонового электролита использовался раствор уксуснокислого буфера ($\text{pH} = 4$), содержащего 9,3 мг/мл KCl и 1 мг/мл Cd (II). Потенциал электроконцентрирования платины и кадмия был выбран минус 0,656 В. Метод использован для определения методом ИВ микроколичеств платины в катализаторах [95].

В работе [96] показана возможность определения платины методом ИВ в золоторудном минеральном сырье, когда в качестве металла-активатора применяется ртуть. При электроокислении осадка ртуть-платина на вольтамперной кривой, кроме пика электроокисления ртути, наблюдаются еще два пика, обусловленные селективным электроокислением ртути из различных ИМС с платиной. Определение содержаний ионов платины в этом случае возможно, если в качестве полезного сигнала использовать площадь под двумя анодными пиками, зависящими от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

Выделение платины из сложной матрицы анализируемого раствора проводилось путем щелочного гидролиза, когда все примеси осаждаются, а платина остается в растворе. Устранение мешающего влияния ионов золота (III) проводилось путем облучения анализируемого раствора УФ до проведения процесса электроконцентрирования. Введение дополнительной операции фотохимического восстановления золота (III) позволяет улучшить метрологические характеристики определения платины в золоторудном сырье. Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ -критерию ($C_{\text{min}, \text{p}}$), равен 0,002 г/т.

8. Определение серебра, золота и металлов платиновой группы методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии

Адсорбционную инверсионную вольтамперометрию чаще всего используют при определении элемента на угольно-пастовом электроде. Введение органического вещества в пасту способствует увеличению избирательности определения за счет образования комплексных соединений с определяемым элементом. Так для определения ионов Ag (I) использовали угольно-пастовые электроды с различными модификаторами [97–101]. Описан способ определения золота (III) методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на висящей капле ртути электрода в присутствии 1-(2'-pyridylazo)-2-нафтола [102], а в работе [103] описано вольтамперометрическое определение следовых количеств золота (III) электродом с углеродной пасты, модифицированным хелатной смолой. Возможность определения золота (III) методом адсорбционной вольтамперометрии показана в работах [104, 105].

В работе [106] показана возможность ИВ-определения палладия, платины и золота на модифицированном краун-эфирами угольно-пастовом электроде. Предел обнаружения для платины составляет $6 \cdot 10^{-2}$ –0,2 мг/дм³ в зависимости от модификатора.

В работе [107] показана возможность определения палладия (II) с помощью УПЭ, модифицированного жидкокристаллическими азометинами. В работах [108, 109] исследовано электрохимическое поведение палладия (II) на ГЭ, модифицированном производными дибензо-18-краун-6 эфирами.

Вольтамперометрическое определение ионов платины после ее экстракционного концентрирования с N-тиофосфорилированным тиобензамидом из водных сред в расплав легкоплавкого органического растворителя позволяет определять содержания платины до $5 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ [110]. Определения платины (II) методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии, описанный в работе [111], основан на адсорбции соединения платины (II) с формазоном. Формальдегид взаимодействует с гидразином с образованием формазона по реакции: $\text{HCHO} + \text{NH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{NNH}_2$, который образует с платиной (II) комплекс состава $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2)_2]^{2+}$. Этот комплекс сорбируется на поверхности вращающегося ртутного капельного электрода и катализирует восстановление водорода. Ток каталитической волны зависит от концентрации ионов платины (II) в растворе. Метод пригоден для определения следовых количеств платины в морской воде, моче, в катализаторах, устанавливаемых на двигателях внутреннего сгорания автомобилей, в биопробах. Методика трудоемка, так как требует многочасового облучения пробы УФ (более 4 часов), использования высокотоксичного формальдегида.

В работе [112] описан способ одновременного определения платины и родия методом адсорбционной ИВ в электролите гидросиламида или ацетон оксима и формальдегида в среде серной кислоты. Платина и родий предварительно осаждались на поверхность ГЭ в течении 120 с при потенциале электролиза 0,0 В. Пределы обнаружения элементов: для платины $(1 \dots 6) \cdot 10^{-10}$ г/л; для родия $2 \cdot 10^{-10}$ г/л. Методика успешно применялась для определения платины и родия в растительном материале.

В работе [113] показана возможность определения рутения на угольно-пастовом электроде, модифицированном цеолитом.

Несмотря на хорошую чувствительность определения элементов методом АдИВ, работ по определению серебра, золота и металлов платиновой группы в реальных объектах этим методом мало.

В табл. 1 приведены данные по возможности определения серебра, золота и металлов платиновой группы методом ИВ.

Таблица 1. Электрохимические условия и пределы обнаружения серебра, золота и платиновых металлов методом ИВ

Элемент	Электрод	Фон, E_3	Способ выделения определяемого элемента	Предел определяемых содержаний, г/т
Ag	ГЭ	1 М HCl + 1 М NH_4OH ; -0,6 В	Экстракция дитизонатного комплекса серебра хлороформом	0,002
Au	ГЭ	1 М HCl; -0,8 В	Экстракция диэтиловым эфиром	0,001
	ВГЭ	1 М HCl; -0,8 В		0,0005

Таблица 1 (окончание)

Элемент	Электрод	Фон, E_3	Способ выделения определяемого элемента	Предел определяемых содержаний, г/т
Pt	MeГЭ (Me: Hg, In)	1 М HCl; –0,8 В	Гидролитическое осаждение матрицы. Платина остается в водной фазе	0,002
Pd	ГЭ	1 М HCl; –0,6 В	Экстракция диметилглиоксиматного комплекса Pd (II) хлороформом	0,001
Rh	MeГЭ Me: Hg, Pb, Bi	0,5 М HCl; –0,8	Экстракция иодидных комплексов Pt, Pd и Au ТБФ. Родий остается в водной фазе	0,001
Ir	ГЭ	0,5 М HCl;	Экстракция иодидных комплексов Pt, Pd и Au ТБФ. Родий и иридий остаются в водной фазе	0,1
	РГЭ	0,5 М HCl; –0,6 В		0,01
Os	ГЭ	0,01 М HCOOH; –0,2 В	Дистилляция	0,01
	КинИВ	0,1 М H ₂ SO ₄ + 0,03 М H ₂ O ₂ ; 0,0 В		0,001
Ru	ГЭ	0,5 М HCl; –0,6 В	Дистилляция	0,001

9. Характеристика объектов исследования, в которых использован инверсионно-вольтамперометрический метод для определения серебра, золота и металлов платиновой группы

1. Минеральное сырье

В складчатых структурах многих регионов России, ближнего и дальнего зарубежья в последние десятилетия были выявлены и изучаются золото-платиноидные руды неясного промышленного значения. Такие месторождения выявлены в Сибири, Якутии, Северо-Востоке России, на Урале, в Казахстане, Киргизии, Узбекистане, Курской магнитной аномалии, Карелии, Финляндии, Польши, Чехии, Германии, Австралии, Африки, США, Канады и Бразилии. Для изучения платиноносности нетрадиционных золото-платиноидных месторождений в Национальном исследовательском Томском политехническом университете создана Инновационная научно-исследовательская лаборатория «Платина-золото» (г. Томск), которая занимается разработкой и использованием методик ИВ-определения платиновых металлов и золота. По результатам аналитических исследований выполняются систематические геолого-геохимические исследования распространенности платиновых металлов в золоторудных, железорудных, медно-рудных объектах Сибири, Урала, Северо-Восточного Казахстана.

Промышленно важные средние концентрации Pt, Pd, Rh, Os, Ir (1–9,3 г/т) элементов платиновой группы установлены в прожилково-вкрапленных, штокверковых, жильных золото-сульфидно-теллуридных, кварц-золото-сульфидных, золото-кварц-мышьяковых рудах Воронцовского, Олимпиадинского месторождений Урала и Енисейского кряжа; в жильно-штокверковых золото-сульфидно-кварцево-мышьяковых, скарновых рудах Зун-Холбинского, Ирокиндинского, Васильевского, Советского, Саралинского, Коммунарковского, Балахчинского, Цен-

трального, Ольховско-Чибисовского, Октябрьского, Тарданского, Синюхинского месторождений Сибири; во вкрапленных золото-сульфидно-мышьяковых рудах черносланцевых толщ рифея-фанерозоя Сухого Лога, Акжальского, Боко-Васильевского, Бакырчикского, Баладжальского, Костобе-Эспинского, Миалинского месторождений в Забайкалье и Западной Калбе; в золото-скарновых, скарново-железрудных месторождениях Алтае-Саянской складчатой области. Эти рудные объекты отнесены к формационным типам нетрадиционных комплексных руд: I – золото-платиноидно-сульфидно-скарновому, II – золото-платиноидно-кварц-сульфидно-березитовому, III – золото-платиноидно-сульфидно-лиственитовому, IV – золото-платиноидно-сульфидно-теллуридно-аргиллизитовому, V – золото-платиноидно-медно-порфиоровому, VI – золото-платиноидно-углеродистому в медистых песчаниках и сланцах. По геохимическому признаку их можно объединить в ряды: 1 – золото-платиноидные, 2 – золото-платиноидно-теллуридно-мышьяковые, 3 – медно-никель-золото-платиноидные [114–116]. Результаты многолетних исследований минерального сырья на содержание платиновых металлов, выполненные методом ИВ, вошли в ряд оригинальных статей [116–129] и монографий [130–134].

При анализе проб природных и техногенных продуктов, а также вторичного сырья на содержание платиновых металлов одной из наиболее сложных и длительных процедур является разложение пробы и перевод ее в растворимое состояние. Благородные металлы относятся к редким и рассеянным элементам. Из-за сильной неоднородности распределения благородных металлов и их низком содержании в пробе практически все методы анализа предусматривают процедуру растворения пробы с последующим концентрированием определяемого компонента или группы компонентов различными методами с целью определения низких пределов обнаружения. Химическое вскрытие с помощью кислот является дешевым способом. Однако оно пригодно только для определения Pt, Pd и Au [135]. Для облегчения процедуры кислотного метода вскрытия пробы использовали программируемый комплекс «Темос-экспресс» (ООО «Томьаналит», г. Томск) (рис. 3).



Рис. 3. Программируемая электроплита с нагревательной поверхностью из алюминия, покрытая слоем керамики

Для растворения проб, содержащих Ru, Os, Rh и Ir, которые плохо растворяются в минеральных кислотах, этот метод не пригоден. Использование высокого давления (автоклавы) [136] и микроволнового излучения существенно улучшает возможность кислотного разложения сложных проб. В состав кислот для микроволнового растворения вводят HF, которая способствует разложению силикатов и выходу элементов, заключенных в силикатной породе [137].

Разработана методика [138] ИВ-определения родия после автоклавного вскрытия проб минерального сырья с использованием микроволновой системы «Mars-5» (рис. 4). Вскрытие пробы осуществляется за один цикл по следующему температурно-временному режиму: 90 °С, 30 мин.; 120 °С, 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы. После завершения нагрева и охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклавов отфильтровывали через фильтр синяя лента в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывали фильтры деионизированной водой до 30–35 мл и доводили объем до метки.

Метод щелочного окислительного сплавления [139] эффективен для разложения геологических проб, содержащих Ru, Os, Rh и Ir, но он ограничен только малыми навесками образцов. Высокие концентрации солей, вводимых в образец, для многих современных методов анализа являются недостатком процедуры сплавления. Так как электрохимические методы анализа не зависят от солевого состава пробы, то метод окислительного сплавления широко используется при определении Ru, Os, Rh и Ir в рудах методом ИВ.

На содержание золота анализировались платиносодержащие отходы РАО «Норильский никель», руды медно-порфировых месторождений Южного Урала, гидроотвалы Бакcharского железнорудного месторождения, штейны и шунгиты [140].

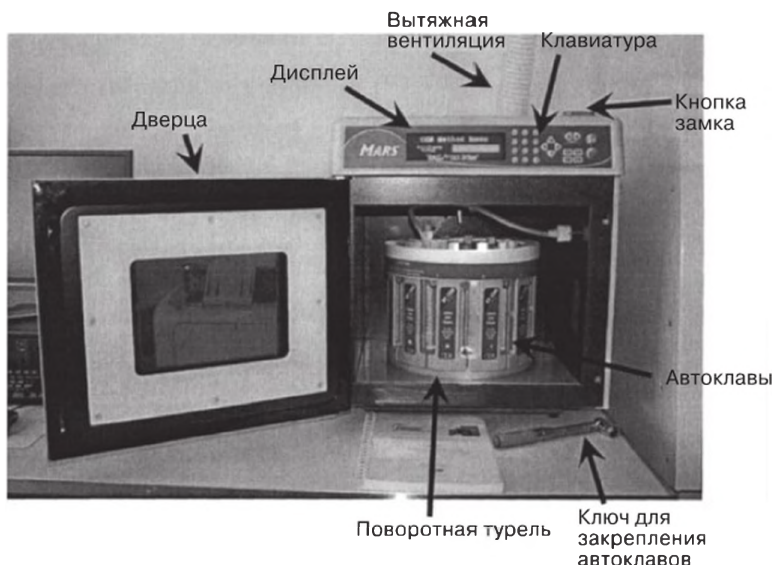


Рис. 4. Система микроволновой подготовки «Mars-5»

Золото отделялось от матрицы пробы экстракцией диэтиловым эфиром, эфир выпаривался, осадок растворялся в фоновом электролите (1 М HCl) и полярографировался. Определение золота проводилось на ГЭ, модифицированным висмутом.

Таблица 2. Содержания золота в рудах медно-порфировых месторождений Урала, определенные методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом ($n = 3$; $P = 0,95$)

Наименование и материал пробы	Содержание Au, г/т
<i>Сульфидные концентраты</i>	
Пирит с халькопиритом Восточно-Артемовское рудопроявление (Св. Урал)	0,042±0,002
Пирит со сфалеритом из золоторудной жилы Куросанского месторождения	0,070±0,004
Пирит и халькопирит из сульфидно-кварцевой жилы Тарутинского месторождения	0,056 ±0,002
Пирит из прожилково-сегрегационных обособлений Михеевского месторождения	0,416±0,031
Сильно пиритизированные тектонобрекчии диоритовых порфиров Сухоложинского месторождения	0,005±0,001
<i>Вознесенское молибден-медно-порфировое месторождение</i>	
Диорит слабо серицитизированный	0,011±0,004
Диорит-порфирит серицитизированный	0,006±0,002
Амфиболовый диорит серицитизированный и хлоритизированный	0,028±0,006
Серицит-кварцевый метасоматит по диориту	0,027±0,007
Плагиигранит жильный слабо серицитизированный	0,012±0,003
Дайка плагиигранита	0,031±0,007
Кварцевый-диорит-порфирит серицитизированный	0,006±0,001
<i>Бенкалинское молибден-медно-порфировое месторождение</i>	
Вулканогенно-осадочные породы базальтоидного состава	0,003±0,0004
Вулканогенно-осадочные породы базальтоидного состава хлоритизированные и эпидотизированные	0,009±0,0004
Гранитоиды сильно серицитизированные	0,017±0,002

В работе [140] приведена методика определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi. Методика предусматривает вскрытие пробы в автоклавах с использованием микроволновой системы «Mars-5» за один цикл по следующему температурно-временному режиму: 90 °С, 30 мин.; 120 °С, 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы. Сорбционное концентрирование родия на анионите АВ-17-8 в хлоридной форме массой 1 г. Десорбцию с анионита осуществляли в два этапа, как описано в работе [141]. По истечении 24 ч анионит отделяют от раствора фильтрованием и добавляют к нему 10 мл 2 М раствора NH_4SCN для десорбции платины. Затем через 24 ч раствор отделяют от анионита и приливают к последнему 10 мл 2 М раствора HCl для извлечения родия. Полученный раствор анализируют на содержание родия методом ИВ. Электроосаждение ионов родия (III) и висмута (III) ($C_{\text{в}} = 100$ мг/л) проводилось на импрегнированный полиэтиленом ГЭ в режиме «*in situ*» при потенциале минус 0,8 В из раствора 1М KSCN. Анодный пик селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi наблюдается при потенциале +0,23 В. Предел количественного определения родия по этой методике составил 0,0021 г/т.

В Восточной Туве находится Тарданское скарново-золоторудное месторождение. Руда этого месторождения представлена карбонатными породами, которые характеризуются фоновыми содержаниями золота в пределах 3,6–7 мг/т. Возможности определения платины и палладия методом инверсионной вольтамперометрии в этом типе руды демонстрируют данные, приведенные в табл. 3. Платина определялась по площади под пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной.

Таблица 3. Распределение платины и палладия в контактовых метасоматитах Тарданского золото-скарнового месторождения

№	Горная порода, минерал	Pt, г/т	Pd, г/т	Pt/Pd
1	Шпинель-фассаитовый скарн с магнетитом (до 3–5%)	0,007	0,015	0,5
2	Шпинель-фассаитовый скарн с магнетитом (до 7–16%)	0,64	0,010	64,0
3	Гранат-пироксеновый скарн с кальцитом, пиритом (до 7–8%)	0,006	0,006	1,0
4	Гранат-пироксеновый скарн с пиритом (до 10–15%)	0,013	0,004	3,2
5	Окварцованный пироксен-гранатовый скарн	0,010	0,042	0,24
6	Шпинель-пироксен-гранатовый скарн с сульфидами (до 15%)	3,720	0,007	531
7	Окварцованный пироксеновый скарн с пиритом (5–7%)	0,005	0,004	1,2
8	Пироксеновый скарн с пиритом (3–5%) и золотом	2,000	0,005	400
9	Пироксен гранатовый листвениitized скарн с халькопиритом, малахитом и золотом	7,940	0,250	31,8
10	Окварцованный пироксеновый скарн с пиритом (до 7–8%)	0,006	0,005	1,2
11	Листвениitized скарн с халькопиритом, галенитом (до 5–7%)	0,008	0,100	0,1
12	Пироксен-гранатовый с халькопиритом (до 3–4%)	0,577	0,085	6,8
13	Пироксеновый скарн с пиритом, халькопиритом (до 8–10%)	33,000	0,035	943
14	Фассаит-шпинель-гранатовый скарн листвениitized с сульфидами (до 10%)	13,700	—	—
15	Пироксен-гранат-паргасит-серпентиновая порода с пиритом, халькопиритом, галенитом (до 8–10%)	11,000	—	—
16	Кальцит-кварцевый прожилок с пиритом (3–5%)	0,008	0,098	0,1

Постоянное участие в межлабораторных сопоставительных определениях платиновых металлов и золота в стандартных образцах (СО) сульфидных медно-никелевых руд («Сибцветметниипроект», г. Красноярск) помогало разрабатывать методики ИВ-определения платиновых металлов и золота в минеральном сырье Норильского типа. Полученные при первичной аттестации результаты оказали заметное влияние на совершенствование не только метода ИВ, но и всех высокочувствительных инструментальных методов анализа. В табл. 4 приведены данные ИВ-определения осмия в СО сульфидных медноникелевых руд в сравнении с данными других методов анализа.

Таблица 4. Результаты определения осмия в стандартных образцах по данным межлабораторного аттестационного анализа ($P = 0,95$)

Объект	Предприятие	Метод	П	($x \pm s$), г/т
КМ-1 концентрат медный	СЦМНП	Кинетический	7	$0,023 \pm 0,004$
		Пробирно-химико-спектральный	6	$0,021 \pm 0,002$
		Пробирно-кинетический	4	$0,020 \pm 0,001$
		Кинетический	5	$0,019 \pm 0,001$
	НГМК	Кинетический	5	$0,017 \pm 0,002$
		Пробирно-химико-спектральный	5	$0,023 \pm 0,003$
		Кинетический	10	$0,025 \pm 0,007$
	Механобр	Кинетический	8	$0,023 \pm 0,002$
	Тпи	Инверсионно-вольтамперометрический	5	$0,025 \pm 0,005$
	Митхт	Кинетический	12	$0,021 \pm 0,010$
КН-1 концентрат никелевый	СЦМНП	Кинетический	8	$0,074 \pm 0,010$
		Пробирно-кинетический	4	$0,066 \pm 0,012$
		Кинетический	5	$0,068 \pm 0,011$
		Кинетический	9	$0,058 \pm 0,022$
	НГМК	Кинетический	3	$0,052 \pm 0,002$
		Кинетический	12	$0,055 \pm 0,010$
	Механобр	Кинетический	8	$0,064 \pm 0,005$
		Кинетический	4	$0,050 \pm 0,003$
	ТПУ	Инверсионно-вольтамперометрический	5	$0,060 \pm 0,010$
	МИТХТ	Кинетический	19	$0,057 \pm 0,008$
		Кинетический	18	$0,097 \pm 0,001$
ФШТ-Фаинштейн	ТПУ	Инверсионно-вольтамперометрический	7	$0,20 \pm 0,07$

Стандартные образцы сульфидных медно-никелевых руд отличаются соизмеримыми содержаниями золота и металлов Pt и Pd и совершенно не пригодны для отработки методик ИВ-определения платиновых металлов в золоторудном сырье. Исследования по сопоставительному анализу ряда образцов руд, содержащих преобладающее количество золота (золоторудное минеральное сырье) по сравнению с платиновыми металлами, выявило корреляционную зависимость результатов ИВ-определения платины от содержания золота в руде [142]. Было установлено, что при экстракционном выделении платины трибутилфосфатом и палладия в виде диметилглиоксиматного комплекса хлороформом полностью отделить определяемые элементы от больших содержаний золота не удастся. Было установлено, что присутствие избыточных по сравнению с платиной и палладием ионов золота (III) мешает ИВ-определению этих элементов, несмотря на то, что электроокисление осадков золота происходит при очень положительных потенциалах ($+0,8...0,9$ В).

Из литературных данных известно, что золото (III) из растворов можно осаждать различными реагентами. Промышленные методы осаждения золота (III) из растворов царской водки предусматривают осаждение с помощью диоксида серы. Однако в этом случае количественно переходят в осадок и платина (IV) [89]. В работах Агеевой [143] показана возможность фотохимического выделения золота активированным углем, однако при этом платина также осаждается на поверхность активированного угля. Попытки маскировки золота (III) в растворе за счет образо-

вания неполярографируемого комплекса с трилоном-Б или гуминовыми кислотами, проведенные нами, также не позволили отделить золото (III) от платины (IV). Тем более, что известен факт, когда введение органических веществ значительно снижает чувствительность методик ИВ-определения элементов, в том числе и определение платины (IV) после таких способов маскировки становится невозможным.

Для устранения мешающего влияния ионов золота (III) предложен способ его фотохимического восстановления железом (II). Этот способ в литературе описан давно [144]. Однако проведенные нами исследования показали, что даже микроколичества золота данным способом восстанавливаются более 3 часов. Положительным фактом является то, что в результате такого процесса платина до металла не восстанавливается. С целью снижения времени восстановления золота (III) железом (II) нами предложен способ изменения кинетики процесса восстановления за счет облучения раствора ультрафиолетом в растворе щавелевой кислоты. Из литературных данных по фотолизу комплексов Fe (II) с карбоновыми и оксикислотами известно, что при фотолизе кислых водных растворов двухвалентного железа светом с $\lambda = 254$ нм происходит количественное окисление Fe (II) до Fe (III) и выделение водорода [145]. Квантовый выход образования Fe (III) равен удвоенному квантовому выходу образования H_2 , что объясняется протеканием реакции:



Образование молекулярного водорода будет способствовать восстановлению золота (III) до металла. При фотолизе комплексов Fe (III) с карбоновыми кислотами образуются свободные радикалы $C_2O_4^{2-}$ [146]. Фотолиз Fe (III) со щавелевой кислотой подробно описан в литературе [147, 148]. В работе [149] установлено, что свет длиной волны $\lambda = 254$ нм приводит к разрушению комплекса железа с образованием комплекса $Fe(Ox)_3^{3-}$ и выделению CO_2 . Первоначально в раствор вводится Fe (II), которое тут же переходит в Fe (III) из-за неустойчивости Fe (II). При облучении раствора УФ, железо (II) генерируется в анализируемом растворе. Реакцию лучше проводить в присутствии кислорода, т.к. выход Fe (III) в этом случае в два раза выше. Это позволяет не удалять кислород из раствора при восстановлении золота (III).

Изучен процесс фотохимического восстановления золота (III) в присутствии таких органических кислот, как муравьиная, лимонная, салициловая, щавелевая, а также этилового спирта [60, 150]. Было показано, что золото восстанавливается полностью лишь в присутствии щавелевой, лимонной и муравьиной кислот.

В литературе в качестве восстановителей железа (III) изучены так же различные карбоновые кислоты, в том числе щавелевая, молочная, лимонная, бензойная, миндальная, салициловая, спирты, а также метиловый, этиловый, бутиловый, изобутиловый спирты. Однако введение в анализируемый раствор спиртов нецелесообразно, потому что они способны сорбироваться на поверхности ГЭ и блокировать поверхность для осаждения металла.

Эксперименты по изучению соотношения железа и органической кислоты показали, что оптимальным является соотношение 1:1.

В работе [60] было показано, что электроосаждение палладия вместе с золотом на поверхность ГЭ приводит к образованию твердых растворов палладий-золото, что искажает их аналитические характеристики (рис. 5).

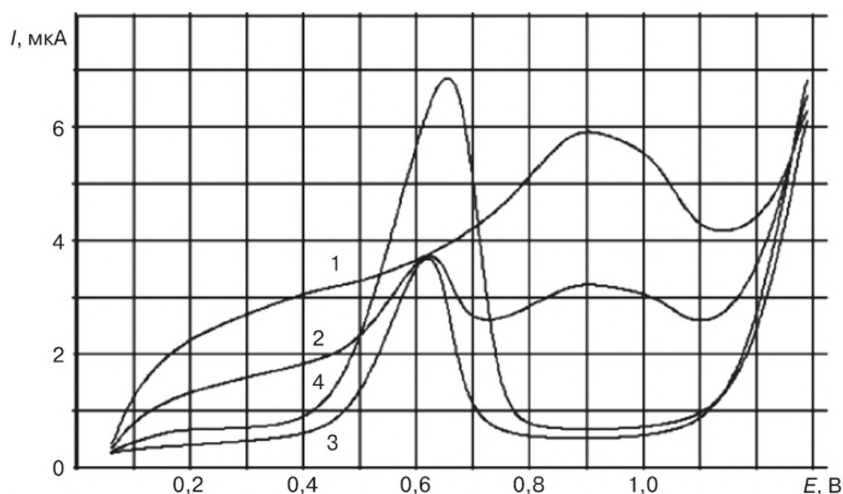


Рис. 5. Вольтамперные кривые электроокисления осадков Au-Pd, полученных из растворов, содержащих: 1 – $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л; 2 – $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 3 – после 20 мин. УФО раствора, содержащего $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 4 – после добавки $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л

Были проведены исследования и усовершенствованы методики ИВ-определения палладия путем облучения раствора УФ перед полярографированием. Это приводит к восстановлению ионов золота (III) в растворе до металла и устранению его влияния на аналитический сигнал Pd (табл. 5, 6). Возможно просто использование специальной программы, позволяющей разделять налагающиеся аналитические сигналы.

Таблица 5. Результаты определения содержаний палладия (II) с использованием различных методов устранения влияния ионов золота (III). Условия опытов: $C_{Au^{3+}} : C_{Pd^{2+}} = 2 : 1$; $C_{Pd^{2+}} = 0,2$ мг/л.

Способ определения	Найдено Pd, мг/л	Число парал. проб	$S_2(t_{0,95})$	ϵ , %
Без разделения	0,17	15	0,0010	26,2
После разделения анодных вольтамперных кривых с использованием компьютерной программы	0,20	12	0,0005	16,3
После восстановления золота (III) УФО в присутствии $H_2C_2O_4$	0,20	16	0,0008	22,2
После восстановления золота (III) УФО облучением в присутствии $HCOOH$	0,27	21	0,0010	29,3
После восстановления золота (III) УФО облучением в присутствии $H_2C_2O_4$ + соль Мора	0,07	9	0,0024	34,2

В табл. 6 приведены результаты ИВ-определения платины в керновых групповых пробах Воронцовского золоторудного месторождения. Полученные данные ИВ-определения платины с операцией восстановления золота (III) УФ в растворах шавелевой кислоты (данные ИВ-определения платины в 2002 году) и без операции восстановления золота (III) (данные ИВ-определения платины в 1995 году) были

сопоставлены с данными рентгенофлуоресцентного метода анализа. Из табл. 6 видно, что данные ИВ-определения платины в 1995 году в пробах с большим содержанием золота завышены. В пробах, где содержание золота небольшое, результаты ИВ-определения платины в 1995 и 2002 гг. совпадают. Результаты рентгенофлуоресцентного метода анализа и ИВ-определения после фотохимического восстановления ионов золота (III) путем облучения УФ в растворах щавелевой кислоты сопоставимы.

Таблица 6. Результаты определения платины в керновых групповых пробах Воронцовского золоторудного месторождения

№	Состав пробы	Содержание Pt, % РФА	Содержание Pt, % ИВА (2002 г.)	Содержание Pt, % ИВА (1995 г.)
1	Березит по кремнистому туфпесчанику	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
2	Березит по кремнистому туфпесчанику	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
3	Березит по скарну*	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
4	Брекчия известняка окварцованная с аргиллизированным цементом	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
5	Брекчия известняка окварцованная с аргиллизированным цементом	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^{-5}$
6	Тектонит по березиту	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
7	Известняк окварцованный	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
8	Аргиллизит	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$

* Руда с малым содержанием золота.

При оценке платиноносности золоторудного месторождения Сухой Лог (Иркутская область) были выполнены сопоставительные определения платины в пробах руды КЧС-50 с определенным введенным количеством хлорплатины (IV). Определения проводились пятью различными лабораториями методами: инверсионной вольтамперометрией (ТПУ), химико-спектральным, кинетическим, атомно-абсорбционным, хроматографическим, нейтронно-активационными методами. Результаты анализов приведены на рис. 6. При заданных аттестационных содержаниях стандартного образца 1,1 г/т Pt и принятых допусках доверительной вероятности отклонений частных определений $\pm 30\%$ обнаружена удовлетворительная сходимость получаемых результатов. Все данные разместились в поле минусового доверительного интервала. Тем самым ни один из использованных методов анализа не имеет тенденции к завышению результатов.

В инновационном центре «Платина-золото» при Томском политехническом университете проводятся исследования и разрабатываются методики определения серебра, золота и металлов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии. За эти годы проанализировано свыше 500 геохимических и более 100 керновых проб и 50 проб-протоколов на содержание различных элементов платиновой группы и золота с целью оценки платиноносности золоторудных месторождений Бакырчпкского, Баладжальского и Васильевского рудных полей Западной Колбы (Восточный Казахстан), в рудах черносланцевых толщ (золото-рудное месторождение «Сухой лог») [151, 152]. Определения проводились из навески 1–5 г.

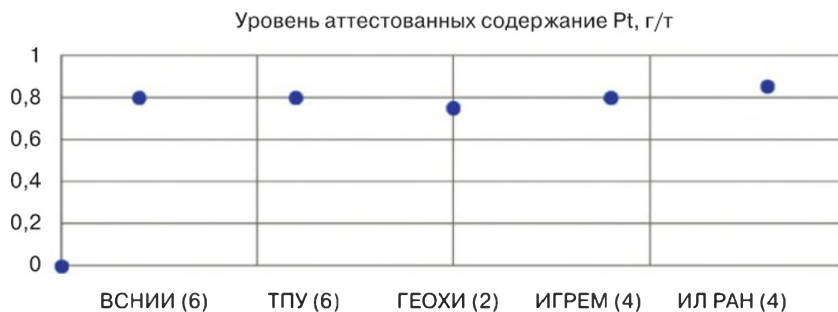


Рис. 6. Результаты определения платины в пробе КЧС-50 с добавкой 1,1 г/т платины в различных лабораториях РФ. Цифра в скобках – количество параллельных определений

Анализировались углеродистые песчанники, алевроиты, алевропесчанники, аргалиты, сенпен тизированные гипербазиты, габбро-диориты, диориты, плагрокраниты, золото-кварцево-сульфидные руды, их концентраты и хвосты обогащения. Правильность получаемых результатов постоянно контролировалась внутренними стандартами и была удовлетворительной. Различия в параллельных анализах проб не превышали 12–40% в основном за счет значительной дисперсии распределения металла в породе и минерале. Внешний контроль проводился для различных типов руд в лабораториях ЦНИГРИ, ИГЕМ, ГЕОХИ (г. Москва), Мехапобр (г. Санкт-Петербург), ГИ КНЦ (г. Апатиты). В табл. 7 приведены данные по результатам определения платиновых металлов в рудах месторождения «Сухой Лог», выполненные методом инверсионной вольтамперометрии.

Таблица 7. Распределение платиновых металлов вкрапленных золото-сульфидных руд и вмещающих пород в черносланцевой толще верхнего протерозоя месторождения Сухой Лог по данным инверсионной вольтамперометрии [130]

Горная порода, тип руды	Кол-во парал. проб	Содержание, г/т		
		От	До	\bar{X}
Содержание платины				
Алевролиты углеродистые с вкрапленностью карбонатов	69	0,001	0,008	0,0042
Алевролиты с редкой вкрапленностью пиритов	15	0,001	0,008	0,0049
Алевросланцы углеродистые	11	0,003	0,012	0,0154
Вкрапленные золото-сульфидные руды	23	0,063	7,70	0,888
Вкрапленные руды	41	0,13	11,0	1,675
Вкрапленные золото-сульфидные руды из других скважин	133	0,078	8,0	1,283
Гравиконцентрат вкрапленных золото-сульфидных руд	2	19,0	31,0	25,0
Флотоконцентрат вкрапленных золото-сульфидных руд	2	1,7	2,6	2,2
Хвосты обогащения вкрапленных золото-сульфидных руд	9	0,005	0,85	0,2

Таблица 7 (окончание)

Горная порода, тип руды	Кол-во парал. проб	Содержание, г/т		
		От	До	\bar{X}
Содержание палладия				
Алевриты углеродистые	12	0,004	0,012	0,006
Вкрапленные золото-сульфидные руды	62	0,01	0,4	0,057
Содержание родия				
Алевросланцы углеродистые	13	0,001	0,006	0,003
Вкрапленные золото-сульфидные руды	4	0,015	5,50	2,14
Содержание осмия				
Алевросланцы углеродистые	20	0,001	0,007	0,003
Вкрапленные золото-сульфидные руды	26	0,01	1,00	0,15
Вкрапленные руды	7	0,08	1,00	0,42

2. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в биологических материалах, полученных после введения цисплатина в кровь онкобольных

В настоящее время существует большое число комплексных соединений платины, применяющихся при лечении различных форм онкологических заболеваний. Одним из них является цисплатин (цис-дихлордиаминплатина), используемый в химиотерапии опухолей.

Разработана методика инверсионного вольтамперометрического определения платины в биологических материалах, взятых у человека [154, 155]. Все исследования в течение нескольких лет проводились совместно с учеными Томского онкологического научного центра. Объектами исследования служили образцы опухоли, регионарных лимфатических узлов.

Вольтамперограммы электроокисления осадка регистрировали в интервале от $-0,1$ В до $+0,9$ В (рис. 7).

На рис. 7 представлены вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-платина. Первый пик на вольтамперограмме электроокисления осадка при $E = +0,15$ В соответствует процессу окисления фазовой ртути с поверхности графитового электрода. Второй и третий пики являются пиками селективного электроокисления ртути из различных по составу ИМС с платиной. Суммарная площадь под пиками увеличивается пропорционально количеству содержащейся в анализируемой пробе платины (IV) (рис. 8).

Перед инверсионно-вольтамперометрическим определением платины в образце, пробы необходимо перевести в форму $PtCl_6^{2-}$, идентичную форме нахождения платины в стандартном растворе. Для этого пробоподготовку биологических материалов проводили по следующей методике.

В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 15,0–20,0 мл помещали навеску анализируемой пробы массой 0,1–0,25 г и высушивали при (110 ± 10) °С до постоянной массы, используя комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» (ООО «ИТМ», г. Томск). Затем пробу обрабатывали 3,0 мл перегнанной HNO_3 .

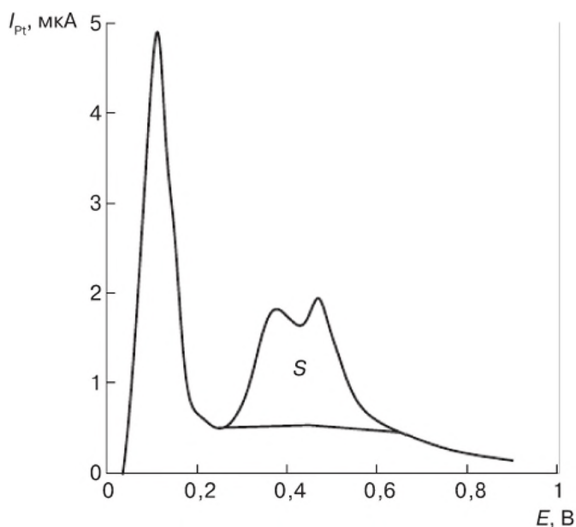


Рис. 7. Вольтамперная кривая электроокисления осадка Pt-Hg с поверхности РГЭ в пробе крови. $E_s = -1,0$ В; $\tau_s = 120$ сек. 1 — фон (1 М HCl), содержащий $C_{Hg} = 13,4$ мг/л и 0,03 мг/л платины (IV)

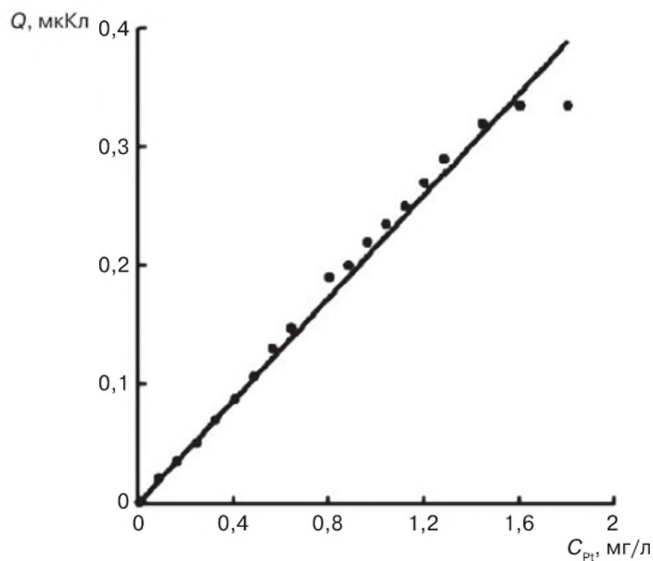


Рис. 8. Зависимость площади под двумя анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе

Повторную обработку пробы проводили смесью 2,0 мл HNO_3 и 1,0 H_2O_2 с добавлением 1,0 мл бидистиллята. Раствор выпаривали при $80^\circ C$ досуха. Обработку пробы 1,0 мл H_2O_2 повторяли до полного удаления угольных включений. Если зола была неоднородна, повторно обрабатывали смесью HNO_3 и H_2O_2 . В случае ее однородности, платиноности осадок охлаждали до комнатной температуры, растворяли

в 2,0 мл смеси HNO_3 и H_2O_2 (1:3), выпаривали, обрабатывали перегнанной HCl при нагревании до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и выпаривали до влажных солей. Из подготовленного по такой методике образца платина переходит в форму PtCl_6^{2-} .

Приготовленную пробу перед анализом разбавляли до 10 мл раствором 1 М HCl . Из полученного минерализата для определения платины отбирали аликвоту, объемом 1,0–3,0 мл. Определение платины (IV) проводили на фоне 1 М HCl . Время накопления платины варьировали в зависимости от содержания платины (IV) в интервале 120–180 с.

Изучена степень накопления платины, вводимой в виде препарата цисплатин в биологические ткани больных раком легкого III стадии во время сеанса интраоперационного облучения, и распределение платины по биологическим тканям. Исследованиями было установлено, что цисплатин (дихлордиамин платина), в основном, поглощается опухолью, что говорит о максимальном насыщении препаратом опухолевых клеток, в сравнении с легочной тканью и кровью. Полученные результаты показали, что при внутривенном введении цисплатина наибольшая концентрация платины содержалась в опухолевой ткани ($29,9 \pm 0,081$ мг/кг), затем в регионарных лимфатических узлах ($3,7 \pm 0,247$ мг/кг) и наименьшее количество в легочной ткани ($1,7 \pm 0,117$ мг/кг) и периферической крови ($0,8 \pm 0,086$ мг/кг). Это позволило значительно сократить введение препарата цисплатина больным, потому что цисплатин является ядом для организма человека. Преимущественное поглощение цисплатина опухолью позволило использовать платину в качестве радиосенсибилизатора у больных раком легкого III степени в сочетании с интраоперационной лучевой терапией и таким образом улучшить результаты комбинированного лечения за счет сокращения количества локорегионарных рецидивов и увеличения продолжительности безрецидивного периода.

На основании полученных результатов была разработана схема внутривенного введения цисплатина, которая обеспечивает адресное поступление радиосенсибилизатора (платины) в опухоль и позволяет добиться максимального насыщения препаратом опухолевых клеток, в сравнении с легочной тканью и кровью. Это позволяет усилить лучевое воздействие интраоперационной лучевой терапии на зоны регионарного метастазирования и таким образом улучшить результаты комбинированного лечения за счет сокращения количества локорегионарных рецидивов и увеличения продолжительности безрецидивного периода.

Литература

1. Jacobs E.S. Anodic stripping voltammetry of gold and silver with carbon paste electrode // *Anal. Chem.* 1963. V. 35. № 13. — P. 2112–2115.
2. Чулкина Л.С., Синякова С.И. Инверсионный вольтамперометрический метод определения наногаммовых количеств серебра с применением электрода из угольной пасты // *Журнал аналитической химии.* 1969. Т. 24. № 1. — С. 247–249.
3. Бардин-Штейн М.Б. Электрохимические реакции платиновых элементов и их использование в аналитической химии: Автореф. дис. докт. хим. наук. — М., 1983. — 48 с.
4. Медянцва Э.П., Будников Г.К., Романова О.Н. Комплексные соединения платиновых металлов как катализаторы выделения водорода и возможности их определения при совместном присутствии // *Журнал аналитической химии.* 1991. Т. 46. № 10. — С. 2004–2008.

5. Езерская Н.А., Киселева И.Н. Каталитические полярографические токи ионов водорода в растворах платиновых металлов и их применение для определения микроконцентраций этих элементов // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 9. — С. 1541.
6. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В., Куруленко Н.В., Гаврилей В.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платиновых металлов и золота в природных и промышленных объектах // Тез. Всесоюз. конфер. ЭМА-89. — Томск, 1989. — С. 119.
7. Тартынова М.И., Носкова Г.Н., Чернов В.И., Мержа А.Н. Критерии выбора аналитического оборудования на примере электрохимических методов анализа // Экологические системы и приборы. 2008. № 4. — С. 14–18.
8. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 416 с.
9. Ермаков С.С., Николаев К.Г., Толстой В.П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности // Успехи химии. 2016. Т. 85. — С. 880.
10. Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Будников Г.К. Угольный пастовый электрод как датчик в вольтамперометрическом анализе // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. — С. 980–998.
11. Brainina Kh. Chernisheva A., Stojko N. Electrodes, modified in situ inverse voltammetry // Anal. Proc. 1986. V. 23. № 6. — P. 204–205.
12. Лабуда Я. Химически модифицированные электроды как сенсоры в химическом анализе // Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. № 4. — С. 629–642.
12. Stozhko N.Yu., Kozitsina A.N., Chiavarini S., Cremisini C., Ubaldi C. Determination of trace metals and pesticides in must during fermentation in A vinification process // J. Solid State Electrochem. 1997. V. 1. — P. 241.
13. Brownson D.A.C., Foster C.W., Banks C.E. The electrochemical performance of graphene-modified electrodes: An analytical perspective // Analyst. 2012. V. 137. — P. 1815–1823.
14. Akanda M.R., Sohail M., Aziz M.A., Kawde A.N. Recent Advances in Nanomaterial-Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis // Electroanalysis. 2016. V. 28 (3). — P. 408–424.
15. Tanaka S., Yoshida H. Stripping voltammetry of silver(I) with a carbonpaste electrode modified with thiocrown compounds // Talanta. 1989. V. 36. № 10. — P. 1044–1046.
16. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина — металл // Журнал аналитической химии. 2001. № 8. — С. 835–839.
17. Колпакова Н.А., Швец Л.А. Выбор индикаторного электрода при определении осмия методом ИВ // Заводская лаборатория. 1986. Т. 52. № 12. — С. 4.
18. Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Модифицированные органическими сульфидами угольно-пастовые электроды в электроаналитической химии платиновых металлов XIV Всесоюзное черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — Новосибирск, 1989. Тез. докл. 1989. Т. 2. — С. 60–61.
19. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И. и др. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод // Экологические системы и приборы. 2011. № 4. — С. 18–25.

20. Галкин П.С., Новожилов И.Н. Формирование аналитического сигнала платины в методе анодной вольтамперометрии на электродах из композиционного углеродного материала и углеродного волокна // Материалы IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». 2012. — С. 95.
21. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. — М.: Химия, 1982. — 298 с.
22. Дрозд Л.Е., Нейман Е.Я. Вольтамперометрия металлов платиновой группы, серебра и золота // Обзор работ за 1984—1987 г. — М.: ВИНТИ, 1989. № 2514-89. Деп. — 90 с.
23. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 10. — С. 1910—1914.
24. Шайдарова Л.Г., Аль-Гахри М.А., Улахович Н.А., Забиров Н.Г., Будников Г.К. Инверсионно-вольтамперометрическое определение палладия, платины и золота с помощью угольно-пастового электрода, модифицированного краун-эфиром // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 5. С. 501—504.
25. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Recent advances in the determination of platinum group elements and gold // Talanta. 1999. V. 49. № 1. — P. 1—14.
26. Колпакова Н.А. Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. — С. 5—13.
27. Locatelli C. Simultaneous square wave stripping voltammetric determination of platinum group metals (PGMs) and lead at trace and ultratrace concentration level. Application to surface water // Analytica Chimica Acta. 2006. V. 557. — P. 70—77.
28. Locatelli C. Platinum, Rhodium, Palladium and Lead: Elements Linked to Vehicle Emissions. Their Simultaneous Voltammetric Determination in Superficial Water // Electroanalysis. 2005. V. 17. № 2. — P. 140—147.
29. Locatelli C. Simultaneous square wave stripping voltammetric determination of platinum group Metals (PGMs) and lead at trace and ultratrace concentration level: Application to surface water // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 557. № 1—2. — P. 70—77.
30. Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н. Проблемы выбора металлов-модификаторов графитовых электродов для инверсионной вольтамперометрии // Известия Академии наук. Серия химическая. Москва: Изд-во журнала «Известия Академии наук. Серия химическая», 2017. № 7. — С. 1131—1137.
31. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Колпакова Н.А. Ускоренная методика определения 10^{-7} — $10^{-5}\%$ серебра в свинце методом ППН // Журнал аналитической химии. 1968. № 5. — С. 665—669.
32. Слеченко Г.Б., Гиндуллина Т.М., Черемпей Е.Г., и др. Разработка вольтамперометрического определения железа и серебра для оценки степени деградации наночастиц на их основе // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. — С. 46—49.
33. Xie Hong-qi, Li Yi-heng (Department of Chemistry, Hengyang). Square wave anodic stripping determination of silver using a carbon paste electrode modified with a strong acid ion-exchanger // Anal. Lett. 2003. T. 36. № 13. — P. 105
34. Кирюшов В.Н., Вайс А.А., Скворцова Л.И. Определение серебра в питьевых и пресных природных водах методом инверсионной вольтамперометрии с углеродными электродами // Электрохимические методы анализа (ЭМА-99): тез. докл. 5-й Всерос. конф. с участием стран СНГ (Москва, 6—8 дек. 1999 г.). — М, 1999.

35. Колпакова В.А., Коробейников А.Ф. Определение серебра в фиксажных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом обновляемом электроде // Электрохимические методы анализа (ЭМА-99): тез. докл. 5-й Всерос. конф. с участием стран СНГ (Москва, 6–8 дек. 1999 г.). – М., 1999.
36. Сладков В.Е., Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М. Электрохимическое поведение ионов Ag (I) на угольно-пастовом электроде в водных растворах полиэтиленimina // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 3. – С. 178–180.
37. Yang Chun-Hai. Определение следовых количеств серебра методом адсорбционной вольтамперометрии с применением угольно-пастового электрода, модифицированного ализариновым фиолетовым // Natur. Sci. J. Xiangtan Univ. 2003. V. 25. № 3.
38. Pickup N.L., Shapiro J.S., Wong D.K. Extraction of silver by polypyrrole films upon a base – acid treatment // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 364. P. 1–3.
39. Лейтес Е.А., Быкова М.Ю. Определение серебра вольтамперометрическим методом // Алтайский ГУ: Химия. – С. 177–178.
40. Виноградова Е.Н., Королева Т.А., Юстус З.Л. Использование представлений об электрокристаллизации металлов в методе ИВМ для разработки методики определения золота // Вестник МГУ. Сер. химич. 1975. № 5. – С. 590–596.
41. Васильева Л.Н., Виноградова Е.Н., Юстус З.Я., Королева Т.А. Использование инверсионной вольтамперометрии для определения золота в продуктах медного производства // Заводская лаборатория. 1975. Т. 41. № 10. – С. 1199–1202.
42. Захарчук Н.Ф., Бихматова Г.С., Юделевич И.Г. Определение микроколичеств золота методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // Заводская лаборатория. 1971. № 37. – С. 531–533.
43. Колпакова Н.А., Стромберг А.Г., Каплин А.А. Методика определения нанограммовых количеств Hg, Ag, Au в природных водах, рудах и свинце высокой чистоты методом пленочной полярографии с накоплением // Анализ и технология благородных металлов. – М., 1971. – С. 108–111.
44. Горностаева Т.Д., Пронин В.А. Полярографическое определение золота в некоторых золотосодержащих рудах и продуктах их переработки с предварительным концентрированием его на графитовом электроде // Журнал аналитической химии. 1971. Т. 26. № 9. – С. 1736–1739.
45. Schmidt U., Donten M., Osteryoung J.G. Gold electrocrystallization on carbon and highly oriented pyrolytic graphite from concentrated solutions of LiCl // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 6. – P. 2013–2021.
46. Заринский В.А., Чулкина Л.С., Баранова Н.Н. Инверсионно-вольтамперометрический способ определения золота в солянокислом растворе на твердом электроде // А.С. № 612168 Оpubл. 25.05.78. Бюл. № 23.
47. Blok H., Morse R.D., Twaites B.L. Comparison of analysis techniques for gold // J. Geochem. Explor. 1986. V. 25. № 1–2. – P. 243–244.
48. Hall G.E.M., Bonham C.G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production oriented geochemical laboratories with application of a statistical procedure to test for bias // J. Geochem. Explor. 1988. V. 30. № 3. – P. 255–289.
49. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
50. Колпакова Н.А., Стромберг А.Г., Каплин А.А. Методика определения нанограммовых количеств Hg, Ag, Au в природных водах, рудах и свинце высокой чистоты методом пленочной полярографии с накоплением // Анализ и технология благородных металлов. – М., 1971. – С. 108–111.

51. Горчаков Э.В., Михайлова З.С. Определение палладия и золота в серебряных рудах методом инверсионной вольтамперометрии // Труды IX Международного симпозиума им. Академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск, 2005. – С. 726–727.
52. Дьяченко Е.Н., Колпакова Н.А. Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – Иваново: Изд-во Ивановского государственного химико-технологического университета, 2014. Т. 57. № 11. – С. 10–12.
53. Попов Г.Н., Пиев В.В., Захаров М.С. Определение микроконцентраций палладия методом инверсионной полярографии на графитовом электроде // Журнал аналитической химии. 1972. Т. 27. № 7. – С. 1335–1340.
54. Горностаева Т.Д., Пронин В.А. Инверсионное вольтамперометрическое определение палладия в аффинированном серебре // Журнал аналитической химии. 1973. Т. 28. № 6. – С. 1145–1148.
55. Королева Т.А., Васильева Л.Н. Определение палладия методом инверсионной вольтамперометрии // Науч. тр. НИИ цвет. мет. 1978. № 43. – С. 9–11.
56. Артемьева Е.Б., Надежина Л.С., Филановский Б.К. Определение палладия методом инверсионной вольтамперометрии с применением электрода из стеклогуглерода в присутствии ртути // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. № 11. – С. 2010.
57. Колпакова Н.А., Панова С.М., Оськина Ю.А., Сабитова Ж.К. Устранение мешающего влияния водорода при определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 12. – С. 1113–1116.
58. Сабитова Ж.К., Колпакова Н. А. Определение палладия методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом // Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии – 2017 (БШКХ-2017): сборник научных трудов. – Иркутск, 15–19 мая 2017. – Иркутск: ИрГУ, 2017. – С. 360.
59. Колпакова Н.А., Сабитова Ж.К. Определенис палладия по пику селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с палладием // Первая Международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): сборник докладов, Екатеринбург, 18–22 сентября 2017. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2017. – С. 353.
60. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Карачаков Д.М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 1. – С. 52–56.
61. Бардин М.Б., Гончаренко В.П., Болоцкая Ф.З. Определение малых количеств осмия методом пленочной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1970. Т. 25. № 11. – С. 2160–2166.
62. Колпакова П.Л., Швец Л.Л. Определение осмия методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. № 8. – С. 1470–1474.
63. Швец Л.А., Колпакова Н.А. Определенис осмия методом инверсионной вольтамперометрии в технологических продуктах // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. № 10. – С. 1858–1862.

64. Бардин М.Б., Гончаренко В.П. Исследование полярографического поведения осмия на платиновом микродисковом электроде // Журнал физической химии. 1964. Т. 38. № 11. — С. 2626–2632.
65. Колпакова Н.А., Швец Л.А. Выбор индикаторного электрода для инверсионно-вольтамперометрического определения осмия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1986. Т. 52. № 12. — С. 4–6.
66. Горчаков Э.В., Устинова Э.М. Способ определения осмия инверсионно-вольтамперометрическим методом в природном и техногенном сырье на графитовом электроде, модифицированном золотом // Патент РФ № 2490624 от 14.03. 2012.
67. Швец Л.А., Колпакова Н.А. Определение осмия методом инверсионной вольтамперометрии в технологических продуктах // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. № 10. — С. 1858–1862.
68. Горчаков Э.В., Устинова Э.М. Колпакова Н.А. и др. Способ определения осмия инверсионно-вольтамперометрическим методом в природном и техногенном сырье // Патент РФ № 2481659 от 06.12.2011.
69. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Определение содержания осмия в рудах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии // Известия ТПУ. Естественные науки. 2006. Т. 309. — С. 81–84.
70. Пшеницин Н.К., Езерская Н.А. Полярографическое изучение восстановления и окисления комплексных хлоридов рутения на платиновом электроде // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. № 5. — С. 1068–1073.
71. Пшеницин Н.К., Езерская Н.А. Полярографическое и амперометрическое определение рутения // Журнал аналитической химии. 1961. Т. 166. № 2. — С. 196–200.
72. Доминова И.Г., Колпакова И.А., Стромберг А.Г. Определение рутения методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33. № 12. — С. 2402–2405.
73. Доминова И.Г., Колпакова Н.А. Сравнение нижних границ содержаний рутения, определяемых с помощью графитового электрода по каталитическому току водорода и методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33. № 8. — С. 1634–1636.
74. Бардин М.Б., Гончаренко В.П. Определение малых количеств рутения методом инверсионной вольтамперометрии // X Всесоюзное черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — Новосибирск, 1976. Т. 2. — С. 253.
75. Колпакова Н.А. Особенности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]_3^-$ на ртутно-графитовом электроде // Вестник Карагандинского университета. Серия: Химия. 2012. № 3 (67). — С. 56–60.
76. Шифрис Б.С., Колпакова Н.А. Вольтамперометрическое определение иридия в платиновых концентратах // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 41. № 3. — С. 502–505.
77. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. Возможность применения метода пленочной полярографии с накоплением для определения платины // Журнал аналитической химии. 1971. Т. 21. № 6. — С. 1217.
78. Zu H., Ziu X., Yang Y., Zhang L. Определение следов платины по каталитическому току методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Фэньси Хуасюэ (Anal. Chem.). 1987. V. 15. № 3. — P. 269–279.
79. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Щеглова Н.В., Буйко О.В. Способ инверсионно-вольтамперометрического определения родия в нитратной среде // Патент РФ № 2406995 от 05.10. 2009.

80. Чулкина Л.С., Синякова С.И., Заринский В.А. Использование пленочной вольтамперометрии для определения микроколичеств платины // Журнал аналитической химии. 1973. Т.28. № 6. — С. 1221–1223.
81. Заринский В.А., Чулкина Л.С. Инверсионный вольтамперометрический метод определения платины в производственных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1977. Т. 43. № 2. — С. 148–150.
82. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32. № 10. — С. 1980.
83. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина — металл // Журнал аналитической химии. 2001. №.8. — С. 835–839.
84. Kritsotakis K., Tobschall H.J. Bestimmung von Platinspuren mit der Differential-Puls inversen Vollammetrie (DPASV) unter Verwendung der Glas-Glas-Carbon Elektrode // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1985. V. 320. № 2. — P. 156–158.
85. Gorchakov E.V., Gabdurakhmanova E.M., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt(IV) based on the anodic oxidation of Hg and Cd from electrochemically deposited Hg–Pt and Hg–Cd alloy phases // Journal of Solid State Electrochemistry. 2012. V. 16 № 7. — P. 2425–2428.
86. Устинова Э.М., Горчаков Э.В. Способ определения платины в рудах по пику селективного электроокисления меди из интерметаллического соединения Pt_xCu_y методом инверсионной вольтамперометрии // Патент 2498289 РФ. Опубликовано 10.11.2013. Бюл. № 31.
87. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt-In alloy phases // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 7. — P. 2455–2458.
88. Shekhovtsova N.S., Glyzina T.S., Romanenko S.V., Kolpakova N.A. Estimation of the composition of electrolytically prepared intermetallic bismuth-platinum deposits // Journal of Solid State Electrochemistry. 2012. V. 16. №. 7. — P. 2419–2423.
89. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. Прокофьева И.В. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 613 с.
90. Kolpakova N.A., Nesterov A.A. Assessment of phase composition of electrolytic deposits by stripping voltammetry // Procedia Chemistry. 2014. Vol. 10. — P. 92–96.
91. Нестеров А.А., Горчаков Э.В., Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Глызина Т.С. Способ определения родия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления меди из интерметаллического соединения Rh_xCu_y // Патент 2498289 РФ. Опубликовано 10.11.2013.
92. Kolpakova N.A., Dyachenko E.N. Determination of rhodium content by the method of Stripping voltammetry in ores and technogenic raw materials // MATEC Web of Conferences, 2016. V. 85: Chemistry and Chemical Technology in XXI Century.
93. Покриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих родий методом инверсионной вольтамперометрии // Фундаментальные исследования. — Российская академия естествознания, 2013. № 8 (3). — С. 692–695.
94. Hoppstock K., Michulitz M. Voltammetric determination of ultratrace platinum and rhodium in biological and environmental samples // Analytica Chimica Acta. 1997. V. 350. № 1–2. — P. 135–140.

95. Стамов Ст., Липчински А., Дмитрова В. Определение микроколичеств платины в катализаторах методом ИВ // Сб. докл. Бургас, 1976. — С. 161–167.
96. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением ионов золота // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2003. № 4. — С. 50–52.
97. Шпигун Л.К., Копытова Н.Е., Камилова П.М., Троянский Э.И., Самошин В.В. вольтамперометрическое поведение серебра (I) на угольных композиционных электродах с химически привитыми тиакраун-соединениями // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. № 9. — С. 974–980.
98. Cai X., Kalcher K., Neuhold C., Goessler W., Grabec I., Ogorevc B. Studies on the voltammetric behaviour of a 2-mercaptoimidazole containing carbon paste electrode: determination of traces of silver // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1994. V. 348. № 11. — P. 736–741.
99. Tanaka S., Yoshida H. Stripping voltammetry of silver (I) with a carbonpaste electrode modified with thiacycrown compounds // Talanta. 1989. V. 36. № 10. — P. 1044–1046.
100. Hunag S.-S., Chen Z.-G., Li B.-F., Yu R.-Q. Preconcentration and voltammetric measurement of silver(I) with a carbon paste electrode modified with 2,9-dimethyl-1,10-phenantroline-surfactant // Analyst. 1994. V. 119. — P. 1859–1862.
101. Egashira N., Kudo M., Hori F. Electrochemical preparation of a chelating polymer-modified electrode for selective incorporation of Ag (I) // Chem. Lett. 1986. № 7. — P. 1045–1046.
102. Turyan I., Mandler L. Electrochemical determination of trace amounts of gold (III) by anodic stripping voltammetry using a chemically modified electrode // Analytical Chemistry. 1993. V. 65. № 5. — P. 2089–2092.
103. Gao Z., Li P., Dong Sh., Zhao Z. Voltammetric determination of trace amounts of gold (III) with a carbon paste electrode modified with chelating resin // Analytica Chimica Acta. 1990. V. 232. № 2. — P. 367–376.
104. Chunming Wang, Haoli Zhang, Yi Sun, Hulin Li. Electrochemical behavior and determination of gold at chemically modified carbon paste electrode by the ethylenediamine fixed humic acid preparation // Analytica Chimica Acta. 1998. V. 361. — P. 133–139.
105. Abu Zuhri A.Z., El-Shahawi M.S., Kamal M.M. Adsorptive stripping voltammetric behavior of gold (III) at a hanging mercury drop electrode in the presence of 1-(2'-pyridylazo)-2-naphthol // Analytica Chimica Acta. 1993. 282. — P. 133.
106. Шпигун Л.К., Копытова Е.Н. Вольтамперометрическое изучение угольных композиционных электродов с химически привитыми тиакраун-соединениями в проточных растворах золота и палладия (II) // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. № 9. — С. 981–986.
107. Закиева Д.З., Улахович Н.А., Галяметдинов Ю.Г., Будников Г.К. Избирательное определение палладия (II) с помощью УПЭ, модифицированного жидкокристаллическими азометинами // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 40. № 10. — С. 2093–2095.
108. Цымбал М.В., Брайнина Х.З., Темердашев З.А. Электрохимическое поведение производных дибензо-18-краун-6, селективных к палладию (II), на поверхности графитового электрода // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 6. — С. 1032–1036.
109. Tsybmal M., Turjan I., Temerdashev Z., Brainina K. Crown ethers in stripping voltammetry of palladium // Electroanalysis. 1994. V. 6. № 2. — С. 113–117.

110. Пестова Н.Ю., Улахович Н.А., Машкина С.В., Забиров Н.Г. Применение тиофорилированного тиобензамида в экстракционно-вольтамперометрическом определении платиновых металлов с использованием легкоплавких соединений // Изв. вузов. Химия и химич. технология. 1998. Т. 41. № 4. — С. 3–7.
111. Van den Berg C.M.G. Определение платины методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии // *Analytica Chimica Acta*. 1988. V. 211. — Р. 129.
112. Husza S., Kowalska Simultaneous Determination of Platinum and Rhodium with Hydroxylamine and Acetone Oxime by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry // *Electroanalysis*. 2005. V. 17. № 20. — Р. 1841–1846.
113. Walcarius A., Lamberts L. Voltammetric response of the hexammino-ruthenium complex incorporated in zeolite-modified carbon paste electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 422. № 1–2. — Р. 77–89.
114. Коробейников А.Ф., Масленников В.В. Закономерности формирования и размещения месторождений благородных металлов северо-восточного Казахстана. — Томск: Издательство Томского университета, 1994. — 336 с.
115. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. — Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГТМ, 1999. — 236 с.
116. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я. и др. Переоценка золото-сульфидных месторождений Казахстана на комплексное золото-платиноидное орудинение // Минеральные ресурсы — важнейший фактор интеграции Республики Казахстан в систему мировой экономики: Докл. междунар. конф. Алматы, октябрь. 1993. — С. 153–158.
117. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Иванов Ю.А. Новые методы изучения платиноносности горных пород, минералов и природных вод // Колыма. 1993. № 4. — С. 5–9.
118. Сизинев Н.А., Ермолаев Н.П., Колпакова Н.А. и др. Оценка платиноносности золоторудного Месторождения Сухой Лог (Иркутская обл.) // Платина России. Пробл. развития МСБ платиновых металлов. Третье засед. Научн.-методич. совета по программе «Платина России». — М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. — С. 149–156.
119. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Ворошилов В.Г. и др. Платиноносность месторождений золото-скарновой формации Сибири // Руды и металлы. 1997. № 3. — С. 39–49.
120. Олсейников Б.В., Копылова А.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Осмий в самородном железе континентальных базитов // Отечественная геология. 1998. № 6. — С. 58–62.
121. Олейников Б.В., Копылова А.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Платина и палладий в металлической фазе земных базитов // Докл. РАН. 1999. № 1. — С. 107–109.
122. Коробейников А.Ф., Митрофанов Г.А., Колпакова Н.А. и др. Платиноносность золоторудных месторождений и перспективы выделения типов золото-платиновых объектов Сибири // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке. — М.: Геоинформмарк, 1999. — С. 260–274.
123. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. и др. Золото-платиноидные скарновые месторождения — новые перспективные объекты платиносодержащего сырья // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке. — М.: Геоинформмарк, 1999. — С. 294–300.

124. Коробейников А.Ф., Бобров В.Н., Грязнов О.Н. и др. Платиновые металлы в рудах Ольховско-Чибизенского золоторудного поля Восточного Саяна // Проблемы методологии юга Западной Сибири. — Томск: ТГУ, 1999. — С. 112–115.
125. Коробейников А.Ф., Сутормин В.Е., Пшеничкин А.Я., Колпакова Н.А. Особенности распределения платиновых металлов в рудах и концентратах Коммунарского рудника // Региональная геология. Геология месторождений полезных ископаемых. — Томск: ТПУ, 2001. — С. 241–244.
126. Колпакова Н.А., Горчаков Э. В., Гольц Л.Г. и др. Определение платиновых металлов методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудных месторождениях черносланцевых толщ // Актуальные проблемы геологии и геофизика: Материалы научной конференции. Ташкент, 4–6 сентября 2007. — Ташкент: ФАН АНРУ, 2007. — С. 37–39.
127. Колпакова Н.А. Анализ минерального сырья на металлы платиновой группы // 1-я Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии: материалы конференции. Томск, 26–29 апреля 2011. — Томск: Изд-во ТПУ, 2011. — С. 539–542.
128. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Пшеничкин А.Я. Оценка платиноносности руд черносланцевых толщ // Вестник Карагандинского университета. Серия: Химия. 2012. Т. 67. №. 3. — С. 56–60.
129. Kolpakova N.A., Oskina U.A., Dyachenko E.N., Pshenichkin A.Y. Determination of platinum metals in the carbonaceous mineral raw materials by stripping voltammetry // Procedia Chemistry. 2015. V. 15. — P. 335–341.
130. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. — Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГТМ, 1999. — 236 с.
131. Коробейников А.Ф., Зотов И.А. Закономерности формирования месторождений золото-скарновой формации. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. — 235 с.
132. Коробейников А.Ф. Комплексные месторождения благородных и редких металлов. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. — 327 с.
133. Коробейников А.Ф., Ананьев Ю.С., Гусев А.И. Мантийно-коровые рудообразующие системы, концентрирующие благородные металлы. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. — 261 с.
134. Коробейников А.Ф., Ананьев Ю.С., Гусев А.И., Ворошилов В.Г., Номоконова Г.Г., Пшеничкин А.Я., Тимкин Т.В. Рудно-метасоматическая и геохимическая зональность золоторудных полей и месторождений складчатых поясов Сибири. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. — 458 с.
135. Balcerzak V. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // Analyt. Sci. 2002. V. 18. — P. 737–748.
136. Орлова В.А. Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. — М.: ЦИНАО, 2003. — 104 с.
137. Пробоподготовка в микроволновых печах. Тсория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси. — М.: Мир, 1991. — 333 с.
138. Дьяченко Е.Н. Определение золота и родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных висмутом графитовых электродах. Автореф. дисс. к.х.н. — Томск, 2017.
139. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. — М.: Наука. 1965. — 314 с.

140. Дьяченко Е.Н. Определение золота и родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных висмутом графитовых электродах. Автореф. дисс. к.х.н. Томск, 2017.
141. Кононова О.Н. Способ разделения платины (II, IV) и родия (III) в солянокислых водных растворах / О.Н. Кононова, А.М. Мельников // Патент РФ № 2439175. Оpub.: 10.01.2012. Бюл. № 1.
142. Валл Г.А., Бронникова Н.А. Исследование аналитических проблем определения элементов платиновой группы в черных сланцах // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 3. — С. 245–25.
143. Агеева Л.Д. Сорбционное концентрирование платины, палладия и золота активированным углем с целью определения рентгенофлуоресцентным методом в минеральном сырье. Автореф. дисс.. к.х.н. — Северск, 2001.
144. Dobereiner J., Schweigg J. Ring-disk study of thin mercury films on platinum // Journal of the Chemical Society. 1963. V. 62. — P. 2501.
145. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. — М: Химия, 1972. — 168 с.
146. Крюков А.И., Кучмий С.Я. Фотохимия комплексов переходных металлов. — Киев: Наукова думка, 1989. — 238 с.
147. Крюков А.М., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотопренос электрона и его прикладные аспекты. — Киев.: Наукова думка, 1982. — 240 с.
148. Гликман Т.С., Калибачук В.А., Сосновская В.П. Влияние добавок солей железа на процесс фотолиза и радиолиза оксикислот // Журнал общей химии. 1965. Т. 35. № 9. — С. 1530–1534.
149. Balzani V., Carassity Y., Photochemistry of coordination compounds // Academic press. London and new York, 1970. — P. 405.
150. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением золота // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Доклады Первой международной конференции, г. Москва, 16–18 сентября, 2002 г. — М.: Изд-во РУДН, 2003. — С. 220–224.
151. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Особенности распределения платиновых металлов в черносланцевых толщах офиолитовых поясов // Геохимия. 1992. № 6. — С. 834–845.
152. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я., Зыков Ю.Е. Разработка теоретических основ образования, размещения, прогнозирования и поисков нетрадиционных типов золото-платиноидных месторождений // Междун. симпозиум: «Российский фонд фонд. исслед. в Сибирском регионе (Земная кора и мантия)». Иркутск, 1995. Тез. докл. — Иркутск, 1995. Т. 2. — С. 61–62.
153. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Тузиков С.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 60. № 3. — С. 303–306.
154. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Завьялов А.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических тканях у больных раком легкого // Известия ТПУ. Химия. 2003. Т. 306. № 4. — С. 84–86.

ГЛАВА 2

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

2.1. Природные объекты, минеральное сырье и продукты его переработки

Кубракова И.В., Гребнева-Балюк О.Н.

2.1.1. Платиновые металлы в природных системах: содержание, определение, формы нахождения, геохимическое поведение

Исследования, связанные с химией, геохимией, технологиями переработки и методами определения благородных металлов, традиционно занимают важное место в российской науке. На территории Российской Федерации находятся значительные запасы этих металлов; вместе с Южно-Африканской Республикой она контролирует более 95,9% мировых платинометалльных ресурсов [1], имеющих стратегическое значение для мировой экономики. В числе наиболее актуальных сегодня практических задач — поиск новых месторождений и альтернативных источников сырья; экологические проблемы, вызванные техногенным загрязнением окружающей среды платиной и другими элементами платиновой группы (ЭПГ) в зонах разработки рудных месторождений и в больших городах; биомедицинские разработки с использованием соединений золота и платиновых металлов. Решение этих прикладных проблем неразрывно связано с исследованием фундаментальных геохимических процессов, характер протекания которых отражается, в частности, на содержаниях, распределении, переносе элементов группы платины в различных природных обстановках. Все эти причины обуславливают необходимость развития методов исследования содержаний благородных металлов и получения новых данных об их поведении в природных системах.

1. Природные содержания ЭПГ, источники и формы их поступления

К числу основных природных сырьевых источников ЭПГ относятся сульфидные медно-никелевые руды, хромиты и хромититы, осадочные черносланцевые породы¹. Однако, несмотря на существование крупных месторождений с высокими содержаниями ЭПГ, эти элементы являются редкими и в природных объектах присутствуют в основном в ультраследовых количествах. Поиск новых источников сырья существенно затруднен высокой локализацией рудоносных зон, их перекрытием выветренными породами и требует расширения исследований механизмов

¹ Источники вторичного и техногенного сырья в данном разделе не рассматриваются.

рассеяния и концентрирования следов ЭПГ в природных условиях. Решение этих вопросов осложняется резким обострением проблемы дифференциации источников поступления ЭПГ (геохимических и техногенных) в природные системы вследствие увеличения вклада техногенных источников, к которым относятся выбросы горнодобывающих и металлургических предприятий, использование автомобильных и промышленных катализаторов, отходы радиохимических производств, медицинских центров, электронной и ювелирной промышленности. В результате за последние десятилетия фоновые уровни содержаний ЭПГ в почвах, донных отложениях и поверхностных водах существенно выросли (табл. 1). Следует отметить, что в основном это касается наиболее важных (доминирующих и в природных, и в природно-техногенных системах) палладия, платины и (в меньшей степени) родия. Именно значимостью этих ЭПГ обусловлено преобладание в литературе данных об их поведении.

Основные формы поступления палладия и платины в атмосферу, воды и почвы приведены в табл. 2.

Очевидно, что решение задач, связанных с установлением содержаний ЭПГ, исследованием форм их нахождения, процессов переноса и накопления в природных системах невозможно без развития надежных аналитических методов определения ЭПГ. Основные направления и результаты современного развития этих методов кратко рассмотрены ниже.

Таблица 1. Содержания ЭПГ и золота в природных системах [2–11]

	Золото	Палладий	Платина	Родий	Рутений	Иридий	Осмий
Земная кора (нг/г)	2,5	0,4–1,9	0,4–2,4	0,06–1,1	0,1–1	0,04–1	0,041
Хондрит (мкг/г)	0,15	0,7	1,4	0,2	1,15	0,76	0,8
Руды (мкг/г)	До 10л	До 10л	До 10л	До 10л	0л	0,0л	0,0л
Поверхностные воды (нг/л)	0,001–1	0,02–40	0,04–190	0,04–0,1	0,001	< 0,001	0,005–0,040
Донные отложения (нг/г)	До 1000л	0,1–61	0,2–100	0,1–17	–	–	–
Дорожная пыль (нг/г)	–	1–500	0,3–680	5–110	–	–	–
Почвы (нг/г)	1–1000л	0,9–1760	0,03–500	0,2–26	1–66	2–21	–
Аэрозоли городов (пг/м ³)	–	0,1–280	0,02–2700	0,3–27	–	–	–

Таблица 2. Формы и источники поступления палладия и платины в окружающую среду

Форма поступления	Источник
Тонкодисперсные металлические частицы (микро- и наноразмерные)	Руды, породы, промышленные выбросы, автомобильные катализаторы
Частично растворенные и гидролизированные формы	Вскрышные породы, промышленные отходы, медицина

2. Методы определения следовых содержаний ЭПГ

Определение следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ в природных объектах остается сложной аналитической задачей по целому ряду причин. Эти объекты характеризуются сложным матричным составом, влияющим на инструментальное определение. Помимо низких содержаний, ЭПГ могут присутствовать в разных минеральных формах. Кроме того, благородным металлам присуще разнообразие химических форм в растворах и кинетическая инертность. Даже наиболее современные и чувствительные инструментальные методы элементного анализа (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) [12–14] не могут обеспечить прямое определение общих содержаний ЭПГ в породах, почвах, пылях, водах и других природных объектах; решение этих задач возможно лишь при использовании комбинированных методов, т.е. после предварительного концентрирования (отделения матрицы) [5, 9, 12–13, 15].

В большинстве случаев определение следов ЭПГ современными инструментальными методами проводится с использованием растворенного вещества (или жидкого концентрата). Это облегчает введение пробы в анализатор, обеспечивает ее гомогенность, упрощает концентрирование и построение градуировочных кривых.

Операции переведения образца в раствор и концентрирования аналита, а также сочетание концентрирования и определения зачастую решающим образом влияют на эффективность всей аналитической схемы определения ЭПГ.

Способ подготовки проб к определению ЭПГ зависит от состава пробы. При оценке техногенного загрязнения экологических объектов (почв, городской пыли) платиновыми металлами обычно используют кислотную обработку, не затрагивающую силикатную матрицу образцов; при решении геохимических задач определение этих элементов включает полное вскрытие пробы путем кислотного растворения, доплавление остатка и отделение ЭПГ от матричных компонентов путем концентрирования.

Повышение температуры реакционной смеси при разложении проб кислотами (хлороводородной, бромоводородной, фтороводородной, хлорной и азотной) достигается использованием закрытых систем (автоклавов, трубок Кариуса) [16–22]. При этом для выщелачивания аналитов из почв, дорожной пыли и т. д. часто применяют микроволновый нагрев [23–24]. Преимуществами кислотной обработки являются минимальный солевой фон и возможность достижения наиболее низких пределов обнаружения [25], а также достаточно высокая производительность; при решении экологических задач эти преимущества являются определяющими. Иногда пробу сначала обрабатывают кислотами, а нерастворившийся осадок сплавляют [26].

Важно, что кислотное разложение хорошо сочетается и с различными вариантами концентрирования. При подготовке геологических объектов к анализу пробы часто сплавляют, в частности используют плавку на сульфид никеля; это позволяет повысить представительность пробы, однако порождает проблемы, связанные с высоким соледержанием получаемых растворов и ухудшением поправки контрольного опыта. Особо следует отметить проблемы, связанные с определением осмия. В процессе подготовки он может образовывать легколетучий оксид OsO_4 , что

приводит к потерям этого элемента и получению заниженных результатов [27–28]. По этой причине подготовку и определение осмия проводят отдельно.

Среди способов концентрирования ЭПГ перед инструментальным определением преобладают простые и технологичные сорбционные методы [5]. Основными требованиями к таким материалам являются селективность, эффективность использования в динамических условиях, возможность элюирования металлов и повторного использования сорбента. Очень существенна возможность использования кислых сред, неизбежных при подготовке геологических материалов. Динамический режим концентрирования, т.е. работа в «замкнутом цикле», обеспечивает низкие уровни контаминации растворов и снижение пределов обнаружения, однако в практике рутинного анализа пока используется редко. Схемы анализа, основанные на сорбционном концентрировании ЭПГ в сочетании с инструментальными методами, рассмотрены, в частности, в работах [29–33].

Наиболее распространенный способ извлечения ЭПГ – пропускание анализируемого раствора (после кислотного разложения породы или после растворения теллурического или тиацетамидного коллектора) через колонки, наполненные ионообменными смолами [30, 34–37]. Чаще всего применяют анионообменные смолы, поскольку в результате подготовки ЭПГ обычно получают в виде анионных хлоридных комплексов [38–39], однако возможно использование и катионообменных смол [27–28, 40–41]. Использование ионообменных смол позволяет достаточно легко автоматизировать процесс сорбции и в принципе сочетать его с последующим инструментальным определением в режиме on-line [16, 35, 37], однако целесообразность такого подхода неочевидна из-за больших различий времен сорбции (включая элюирование) и измерения.

Высокой избирательностью по отношению к платине, палладию и золоту в присутствии меди, железа, никеля и других металлов обладают комплексообразующие сорбционные материалы, например российские сорбенты ряда ПОЛИОРГС [31, 42], но десорбция металлов с их поверхности затруднена, поэтому концентрат нужно разложить кислотами или сжечь в муфеле [43–45]; при ЭТААС определении получаемый концентрат вводят в атолизатор в виде суспензии в воде или подходящих органических растворителях [46].

В последние годы среди аналитиков завоевали популярность твердофазные экстрагенты (ТФЭ) [47]. Селективность ТФЭ по отношению к определяемым элементам регулируется посредством выбора подходящего импрегнирующего реагента. Этот тип сорбционных материалов позволяет осуществлять концентрирование в динамическом режиме, а элюаты можно получать в небольшом объеме. Наиболее широко твердофазная экстракция применяется при анализе экологических объектов. При этом большинство ТФЭ используются в нейтральных или слабокислых средах (исключение составляют работы [25, 48–51] и недостаточно избирательны (допустимый избыток мешающих элементов по отношению к МПГ обычно не превышает 10^3). Только в некоторых случаях [52] ТФЭ удается осуществлять из сильноокислых сред, что обеспечивает селективность извлечения ЭПГ и применение этого вида концентрирования в анализе геохимических объектов [53].

Примеры комбинированных методов определения следовых содержаний платины, палладия и золота обобщены, в частности, в работе [15]. Показано, что

инструментальное определение благородных металлов на уровне ppb достигается при использовании различных методов концентрирования, однако, несмотря на разнообразие способов и приемов, рассматриваемых в академических работах, в прикладных исследованиях по-прежнему наиболее широко используется пробирная плавка на сульфид никеля с последующим соосаждением с теллуром, а также ионный обмен (многостадийный и/или в сочетании с комплексообразованием с органическими реагентами) [54–56]. Новой тенденцией является повышенное внимание к сорбционным материалам типа твердофазных экстрагентов. Для определения элементов наиболее широко используются МС-ИСП и ЭТААС.

3. Процессы, лежащие в основе миграционного поведения ЭПГ в природных условиях

Основой геохимического поведения элементов являются превращения их растворенных форм и сорбция этих форм на границе раздела фаз. Протекание этих процессов, в свою очередь, зависит от форм поступления элементов, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств природных сред, их солевого состава, присутствия природных комплексообразующих веществ. В случае коллоидного переноса важную роль играет сорбция элементов на взвешенном веществе и донных осадках, гидродинамические характеристики водных систем и многие другие факторы.

Основная часть ЭПГ поступает в окружающую среду в виде тонкодисперсных (вплоть до наноразмерных) частиц; меньшая — в виде растворенных форм (табл. 2). При изменении окислительно-восстановительных условий водных систем для этих форм характерны взаимные превращения. Высокодисперсные минеральные фазы ЭПГ частично или полностью растворяются, образуя соединения с неорганическими анионами или органическим веществом, и подвижность элементов увеличивается. В свою очередь, растворенные формы и наноразмерные частицы взаимодействуют с неорганическими или органоминеральными фазами взвесей и осадков, обеспечивающими коллоидный перенос ЭПГ. Кроме того, возможно поглощение растворенных и наноразмерных форм ЭПГ живыми организмами, приводящее к связыванию элементов взвешенным (осадочным) веществом с последующим восстановлением и образованием минеральных форм. Таким образом, происходит круговорот ЭПГ в природных водных средах.

Главными параметрами водных сред, влияющими на состояние ЭПГ, являются значения pH и Eh (pH-Eh условия природных вод и рассчитанные формы нахождения платины в этих водах приведены, например, в работе [1]). Неорганический состав поверхностных вод представлен анионами SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- [57–58], а также $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Из них на состав растворенных форм ЭПГ и золота оказывают влияние только хлорид- и в некоторых случаях тиосульфат-ионы. Кроме того, поверхностные воды содержат растворенное и взвешенное органическое вещество и/или минеральные фазы, основой которых являются оксигидроксиды железа и алюмосиликаты.

Для поверхностных вод типичными являются хлоридные (гидроксохлоридные) комплексные формы ЭПГ, а также их соединения с растворимыми гуминовыми веществами [59], тогда как в магматических и гидротермальных флюидах подвижность ЭПГ определяется сульфидными и бисульфидными формами [1]. Подвижность элементов платиновой группы в зонах гипергенеза связана с выветриванием ЭПГ-вмещающих

сульфидов и окислительным растворением природных интерметаллидов и других минеральных форм ЭПГ с последующим образованием их комплексных соединений. Большая роль в этих процессах отводится бактериальному окислению сульфидов и восстановлению сульфатов (с образованием тиосульфат-иона и его соединений с ЭПГ), а также взаимодействию ЭПГ с природными органическими веществами.

Низкие природные содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) (табл. 1) и аналитические проблемы, связанные с определением их следовых количеств, существенно ограничивают возможности исследования переноса и накопления ЭПГ в реальных условиях, что значительно затрудняет изучение поведения ЭПГ в природных обстановках. По этой причине большое значение для геохимии ЭПГ имеет получение экспериментальных данных о формах нахождения и растворимости соединений в водных растворах, их перераспределении между раствором и твердой фазой, в том числе моделирование поведения элементов с использованием индивидуальных сорбционных фаз — компонентов геохимических барьеров.

Для полной характеристики поведения ЭПГ в сложных природных системах необходимо использование широкого круга исследований (примененных и описанных нами, в частности, в работах [59–62]):

- исследование вещественного (в том числе микроэлементного) состава природных объектов (вмещающей среды) методами АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС, спектрофотометрии в УФ и видимой области, хроматографии,
- определение исходных форм элементов методами селективного выщелачивания,
- химический фазовый анализ органического вещества и идентификация его компонентов,
- модельные сорбционные эксперименты с использованием синтезированных и/или выделенных методами химического фазового анализа компонентов пород (оксигидроксидов железа и марганца, фракций растворенного и осадочного природного органического вещества, природных коллоидов, отдельных слоев осадочных отложений и т.д.),
- экспериментальная оценка кинетики выщелачивания элементов из пород в различных условиях (статические и динамические эксперименты),
- термодинамические расчеты распределения растворенных и сорбированных форм элементов.

Некоторые результаты этих исследований приведены ниже.

4. Состояние ЭПГ в природных водных растворах

В карбонатно-хлоридно-сульфатных системах с околонеутральным рН и преимущественно слабоокислительными свойствами, т.е. в условиях, характерных для природных вод — от метеорных вод до морской воды и ее дериватов — основные платиновые металлы (платина, палладий, родий) существуют в виде нейтральных или слабоотрицательно заряженных гидроксо- или гидроксохлоридных комплексов [61, 63–65]. Растворимость гидроксокомплексных форм ЭПГ (рис. 1) изменяется в ряду $Pt > Rh > Pd$, составляя $1,5 \cdot 10^{-6}$ М [66], $4 \cdot 10^{-7}$ М [62], и $3,5 \cdot 10^{-8}$ М [67–68], соответственно. Диапазоны содержаний БМ в природных водных системах приведены в табл. 1.

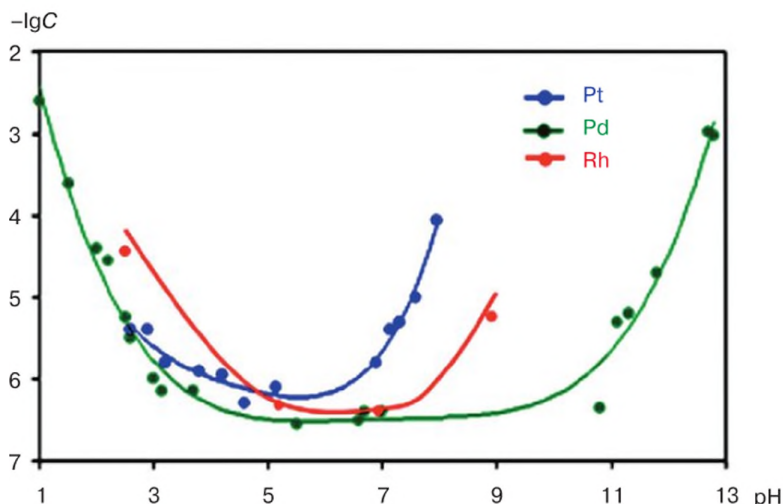


Рис. 1. Зависимость растворимости гидроксосоединений платины, палладия и родия от кислотности среды

В ряде природных обстановок, для которых характерно образование сульфогидридов (в условиях бактериального окисления сульфидных минералов в водах зон рудных месторождений, в анаэробных сульфат-содержащих зонах), на миграцию ЭПГ может влиять их взаимодействие с тиосульфат-ионом. При исследовании взаимодействия «вода-порода» нами установлено, что даже при содержании сульфидов в породе менее 1% концентрация тиосульфат-иона в растворах может достигать 0,35 мг/л. При этом образующиеся растворы содержат до 1 мкг/л растворенного золота (при его содержании в породе ~75 ppb) [69]. В связи с этим нами исследована возможность образования тиосульфатных форм палладия в условиях, характерных для природно-техногенных зон окисления сульфидов, установлен состав этих соединений и определена константа устойчивости комплекса в растворе ($K_{уст} = 3,7 \cdot 10^9$) [68]. Доминирующими эти формы будут в условиях медленного окисления сульфидов (например, при формировании состава вод потоков рассеяния сульфидных месторождений в мерзлотных ландшафтах); на фоне низкого содержания в таких водах взвешенного вещества перенос тиосульфатных соединений палладия, а также золота, может осуществляться и в растворенной форме.

Основным природным комплексообразующим агентом поверхностных вод являются вещества гумусовой природы. Гуминовые и фульвокислоты (нерегулярные полимеры, содержащие фрагменты ароматических оксикарбоновых кислот, азот-, серосодержащие и углеводные фрагменты) активно связывают ионы металлов и могут на порядки увеличить миграционную способность элементов, в частности, ЭПГ [70–71]. Размер молекул этих веществ позволяет считать их коллоидными частицами. По данным [60, 72], полученным методами электронной микроскопии и динамического рассеяния света, наночастицы и их агрегаты в водных растворах имеют размер до сотен нанометров. Взаимодействие соединений ЭПГ и золота с фульвокислотами приводит к резкому возрастанию растворимости их гидроксидов [61, 66, 73–74] и, следовательно, миграционной способности этих элементов.

При этом можно рассматривать связывание ионов ЭПГ как карбоксильными группами растворенного гумусового вещества, так и группами, расположенными на поверхности его коллоидной частицы. На основании полученных данных о константах устойчивости гидроксо- и фульватных комплексов выполнены термодинамические расчеты, подтвердившие доминирование гидроксофульватных форм в слабокислых и нейтральных средах [61].

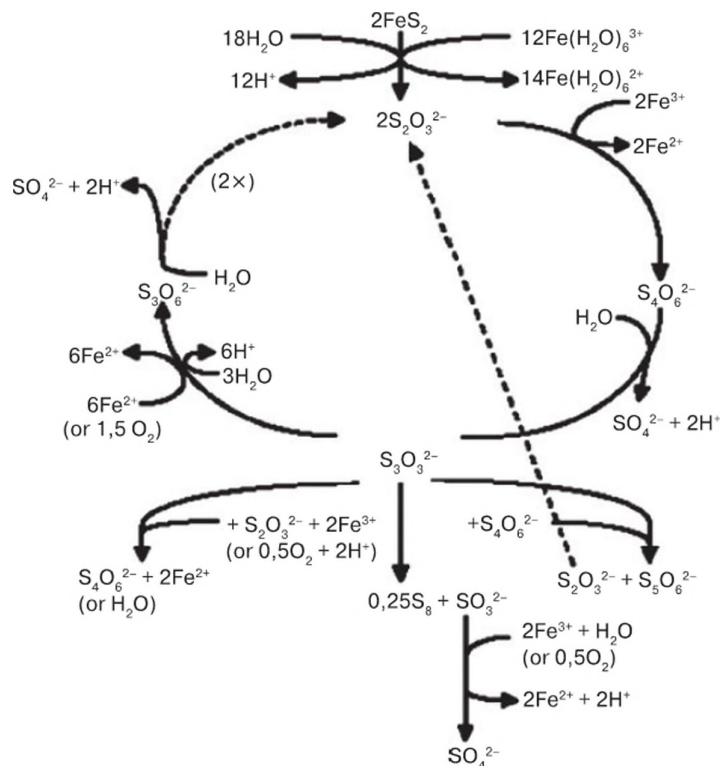


Рис. 2. Схема превращений форм серы в природных условиях

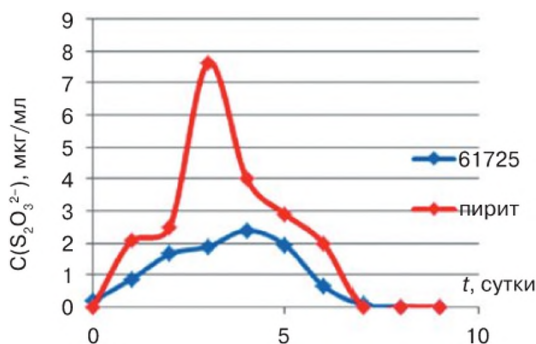


Рис. 3. Зависимость образования тиосульфат-иона при взаимодействии вода-порода от времени в статических условиях: пирит (а); габбро с включениями пирита и пирротина (б)

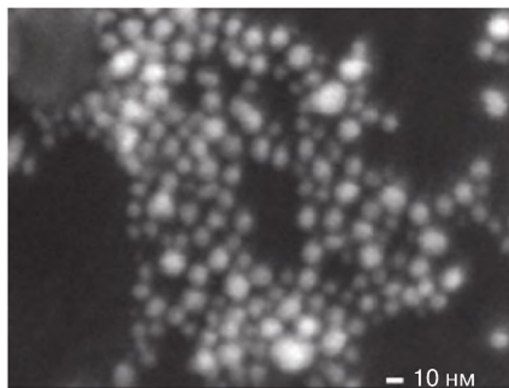


Рис. 4. Наноразмерное золото, образовавшееся в присутствии природного органического вещества (фульвокислот)

Малоизученной формой переноса благородных металлов в природных водных системах являются наноразмерные элементные формы. Они образуются в гидротермальном процессе при выщелачивании частиц из пород [1] или из растворенных соединений при изменении pH-растворов. Образовавшиеся наноразмерные частицы в процессе миграции могут рассеиваться в виде псевдоколлоидов, в частности в углеводородных средах [75], или сорбироваться на границе раздела фаз и таким образом накапливаться вплоть до образования рудных залежей. Образование наноразмерного золота, стабилизированного гуминовыми кислотами бурых углей, описано в работах [76–77]. Нами впервые получены и охарактеризованы наноразмерные платина и палладий, стабилизированные фульвокислотами, выделенными из природной цветной воды, при этом образование палладия (как и золота) происходит даже при комнатной температуре (рис. 5) [78].

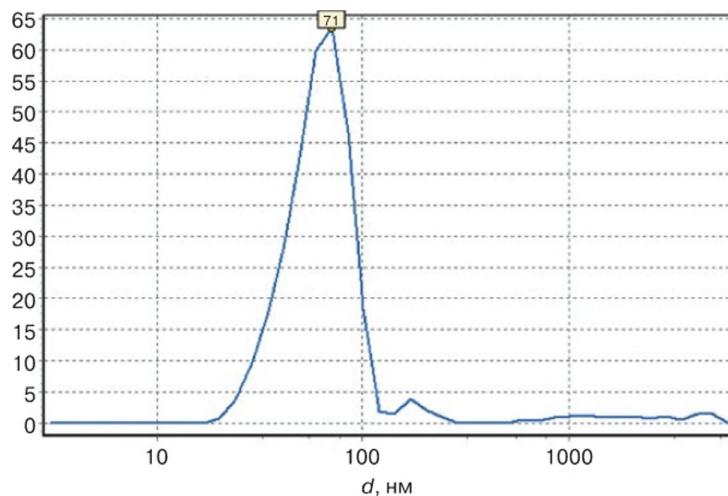


Рис. 5. Распределение по размерам гидродинамического диаметра частиц наноразмерного палладия, полученных при взаимодействии палладия (II) с ФК озерной воды (данные метода динамического рассеяния света)

5. Взаимодействие форм платиновых металлов с минеральными фазами и природными взвесями. Примеры поведения растворенных ЭПГ в природных системах

Данные, приведенные в предыдущих разделах, свидетельствуют о невозможности прямого экспериментального исследования геохимического поведения ЭПГ в природных условиях. В качестве основного подхода к решению этой проблемы используется экспериментальное и расчетное моделирование поведения элементов в зависимости от различных факторов и условий [65, 71, 79]. При этом учитываются данные о формах нахождения элементов и их устойчивости, а также процессы, протекающие на границе раздела сорбционных фаз, наиболее характерных для природных условий. Ниже кратко обобщены результаты наших исследований сорбционного поведения ЭПГ и золота при контакте с модельными веществами – основными компонентами природных геохимических барьеров.

Одним из таких компонентов являются оксигидроксиды железа. С окислением железа (II), сопровождающегося образованием различных по составу аморфных и коллоидных оксигидроксидных форм, характеризующихся высокой сорбционной способностью, связаны многие природные и техногенные процессы. Изучение в модельных экспериментах динамики взаимодействия гидроксохлоридных форм золота, палладия, платины и родия, типичных для слабоминерализованных природных вод, со свежесажженными формами оксигидроксидов железа [61–62], показало, что все гидроксохлориды ЭПГ активно взаимодействуют с этой фазой; максимальным сродством по отношению к гидроксиду железа (III) в широком диапазоне pH обладает родий. Тиосульфатные формы, исследованные на примере поведения палладия в околонейтральных средах (pH 6,3), количественно связываются оксигидроксидами железа в течение первых часов эксперимента [68], т.е. гораздо эффективнее по сравнению с гидроксохлоридными формами. Такое же поведение характерно в слабокислых средах и для золота; в нейтральных и слабощелочных средах оно в основном удерживается в растворе.

Поведение наноразмерных форм благородных металлов, стабилизированных природным органическим веществом, и его сопоставление с поведением растворенных (молекулярных) гидроксохлоридных форм, демонстрируют более активное извлечение ферригидритом высокодисперсных элементных частиц, что в природных условиях может способствовать переносу этих элементов взвешенным веществом с последующим накоплением осадками. Это позволяет рассматривать наноразмерные формы, стабилизированные гуминовыми веществами, а также их псевдоколлоиды на основе ферригидрита, в качестве важнейшей миграционной формы благородных металлов в изученных типах природных водных сред (рис. 6). Перенос растворенных ЭПГ и золота природными взвесями различного состава рассмотрен ниже.

Другим важнейшим компонентом природных геохимических барьеров являются органические вещества гумусовой природы, которые активно участвуют в процессах накопления элементов, в том числе благородных. При этом во взаимодействии с осадочным гуминовым веществом различных металлов платиновой группы и золота наблюдаются очень существенные различия. На рис. 7 приведены зависимости извлечения неорганических форм ЭПГ и золота природным органическим веществом

(ГК) от кислотности среды. Можно видеть, что в зависимости от конкретной природной обстановки будет преобладать перенос или накопление элементов. Данные о преимущественном связывании благородных металлов фракциями органического вещества различного состава в природных условиях приведены в работе [59]. Так, на примере бурых углей Северного Урала установлено (табл. 3), что фракцией гуминовых кислот накапливаются золото и палладий, что хорошо коррелирует с данными модельного эксперимента (рис. 7). Интересным примером накопления палладия и золота в рамках системы с условиями, резко изменяющимися с глубиной (от окислительных до восстановительных ($\text{pH } 12 - 6$, E_h от $+380$ до -100 мВ, $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}^{2-}$, POB от 0,001 до 15 мг/л)) — является антарктическое озеро Унтерзее [80].

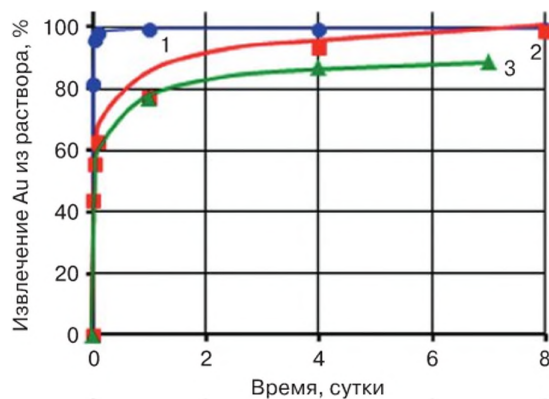


Рис. 6. Зависимость сорбции Au^0 , стабилизированного фульвокислотами (1), Au^0 , стабилизированного цитратом натрия (2), и неорганического комплекса Au(III) (3) оксигидроксидами железа от времени при $\text{pH } 6,0$ [78]

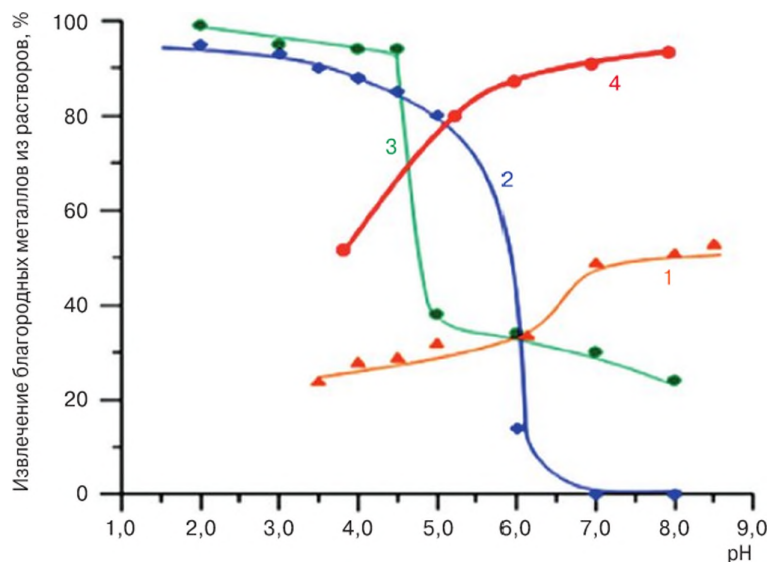


Рис. 7. Зависимость степени связывания неорганических форм ЭПГ и золота осадком гуминовых кислот от кислотности среды

Таблица 3. Содержание золота, палладия и платины (ppb) в буром угле Волчанского месторождения (Северный Урал) и его фракциях

Образец	Золото	Палладий	Платина
Бурый уголь	1400	72	< 50
Битумоидная фракция	60	100	70
Гуминовые кислоты	2200	130	< 50
Органоминеральная фракция	64	7	30

Таким образом, отличия во взаимодействии с компонентами геохимических барьеров наблюдаются как для отдельных благородных металлов, так и для различных форм каждого элемента. Поведение форм платиновых металлов при контакте с отдельным природными сорбционными фазами, а также с живым и косным органическим веществом, детально рассмотрено в работах [59, 74].

Важную роль в переносе элементов в природных условиях играет коллоидный транспорт. Благодаря высокой сорбционной активности и мобильности высокодисперсного взвешенного вещества он является эффективным носителем микроэлементов в водных потоках и в поровом пространстве.

На основании данных, полученных в модельных сорбционных экспериментах, описанных выше, рассчитано соотношение растворенных и связанных форм благородных металлов при контакте с взвешенным веществом различной природы (табл. 4); это позволяет на качественном уровне дать прогноз характера переноса и накопления благородных металлов в водных системах.

Таблица 4. Доля растворенных форм металлов в растворах типа речной воды (%) * [59]

Состав взвешенного вещества	Золото	Палладий	Платина	Родий
Fe(OH) ₃ , ФК	6	12	6	2
Глинистый сланец	—	70	40	2
Fe(OH) ₃	42	42	3	5
ГК	100	98	44	26

* Данные получены при допущении, что вода содержит 6 мг/л взвешенного вещества, состоящего из одного из компонентов.

Потенциальная способность коллоидов к накоплению ЭПГ при связывании их растворенных форм исследована нами в экспериментах с природным взвешенным веществом различной природы: речным, морским и техногенным.

Состав речных коллоидов идентичен составу пород речного дна и имеет силикатную основу. Выявленные в модельных экспериментах с индивидуальными сорбционными фазами закономерности прослежены на примере образцов цветных речных вод, содержащих взвешенное вещество. Распределение платины и палладия, внесенных в пробу воды в виде гидроксохлоридных форм, между фазами раствора и взвеси демонстрирует полное отсутствие сорбированных форм палладия и накопление платины в фазе взвеси [15]; аналогичные выводы о характере распределения были сделаны на основании расчетных данных [61]. Таким образом, в цветных поверхностных водах основной формой переноса палладия являются его растворенные молекулярные соединения, а для платины равнозначными путями миграции служат псевдоколлоидный транспорт и перенос растворенных форм. Что

касается золота, то его среднее содержание в речных взвешях превышает содержание в глинах и сланцах (осадочных породах коры) в 7 раз, что является максимальным отношением среди микроэлементов [81], и свидетельствует о высоком сорбционном сродстве этого элемента по отношению к поверхностям различного состава. Следует отметить, что речной сток, наряду с гидротермальными источниками и внеземным веществом, считают основным источником поступления ЭПГ в океан.

Содержания благородных металлов в океане чрезвычайно низки; несмотря на это, их круговорот в природных водных средах составляет десятки тонн в год [1]. Вследствие различий химических свойств индивидуальных ЭПГ их поведение в осадочном процессе в океане (в частности, при формировании железомарганцевых образований на склонах подводных гор) резко отличается. Известно, например, что аномальное накопление (вплоть до рудных содержаний (ppm)) характерно лишь для платины: по данным Хальбаха, соотношение Pt/Pd в них на порядок превышает это значение для морской воды. Объяснить этот факт возможно, предположив значительную роль в накоплении платины органического вещества [60], что подтверждают результаты проведенных нами модельных сорбционных экспериментов по взаимодействию неорганических форм платины с оксигидроксидами железа и марганца в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных природных органических соединений. Полученные данные нашли подтверждение и в экспериментах с использованием фракций морских коллоидов различной размерности, состоящих преимущественно из органического вещества с примесью высокодисперсных оксигидроксидов железа. Эти эксперименты позволили установить, что при $\text{pH} \sim 8$ и солевом фоне, соответствующему составу морской воды, платина извлекается морским взвешенным веществом на 70%.

Определенную роль играют химические превращения ЭПГ и в ходе низкотемпературного выветривания (гальмиролиза) пород океанического дна при взаимодействии океанической коры с морской водой и ее дериватами. Состав растворов, которые формируется при взаимодействии воды с породами, определяет миграционные формы и поведение ЭПГ; эти растворы переносят, как считают, значительные количества ЭПГ [1]. Сравнительное исследование подвижности палладия и платины в высокосолевых кислых хлоридных средах, близких по составу к дериватам морской воды, в динамических условиях рассмотрено нами на примере взаимодействия модельных растворов, содержащих хлоридные формы палладия и платины, с природными океаническими серпентинитами (ультраосновными породами океанической коры) [82]. Полученные данные о составе образующихся растворов и кинетике выщелачивания компонентов демонстрируют перенос палладия и полное удерживание платины серпентинитами. Предполагается, что транспорт палладия через породу реализуется в виде его прочного комплекса с тиосульфат-ионом, образующимся при окислении небольших количеств содержащихся в породе сульфидов [68]. Эти результаты подтверждают повышенную подвижность палладия (по сравнению с платиной) и возможность его переноса в процессе серпентинизации, т.е. возможность фракционирования палладия и платины в гидротермальном процессе.

Исследование техногенного загрязнения платиной и ее спутниками окружающей среды наиболее актуально для зон разработки рудных месторождений, районов переработки сульфидных платинометаллических руд и территорий вблизи крупных

автомагистралей. Так, по данным [7], в верхнем слое почвы некоторых регионов Кольского полуострова содержания платины превышают 200 ppb, палладия – 650 ppb. Попадая в почву в виде наноразмерных частиц, эти металлы в окружающей среде претерпевают превращения, определяющие их миграционное поведение: выщелачивание природными водами (поверхностными и метеорными) с образованием растворимых неорганических соединений, а также взаимодействие с компонентами вод и почв с образованием модифицированных частиц и молекулярных соединений с органическими лигандами; последние, в соответствии с расчетами [59], могут доминировать в условиях цветных поверхностных вод, характерных для данного региона. В зависимости от условий, эти превращения могут способствовать как переносу растворенных или псевдоколлоидных частиц ЭПГ, так и их повторному отложению и накоплению на геохимических барьерах.

Таким образом, совокупность данных о составе водных растворов, типе взвешенного вещества, формах нахождения исследуемых элементов и поведении их доминирующих форм при контакте с сорбционными фазами позволяет прогнозировать миграционное поведение и транспорт платины, палладия и родия в различных природных обстановках, а также предвидеть возможность экологического загрязнения вследствие техногенного накопления элементов.

Литература

1. Reith F., Campbell S.G., Ball A.S., Pringe A., Southam G. Platinum in Earth surface environments // *Earth-Science Reviews*. 2014. 131. P. 1–21.
2. Moldovan M. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 388. – P. 537–540.
3. Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S. // *Science of the total Environment*. 2004. Vol. 334–335. – P. 21–38.
4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
5. Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. // *Science of the Total Environment*. 2004. V. 318. – P. 1–43.
6. Hein J.R., McIntyre B., Koschinsky A. // *Ext. Abstract 10th International Platinum Symposium «Platinum-Group Elements – from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact»*. – Oulu, Finland. 2005. P. 98–101.
7. Clemens R., Heikki N. Regional Distribution of Pd, Pt and Au-Emissions from the Nickel Industry on the Kola Peninsula, NWRussia, as Seen in Moss and Humus Samples // F. Zereini and F. Alt (Eds). *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 639 p. – P. 53.
8. Iavicoli I., Bocca B., Carelli G., Caroli S., Caimi S., Alimonti I., Fontana L. // *Occupational and environmental health*. 2007. 81.1 (1). 109–114.
9. Dubiella-Jackowska A., Kudłak B., Polkowska Z., Namieśnik J. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2009. 39. – P. 251–271.
10. Pilchin A., Eppelbaum L. // *Natural Resources*. 2017. 8. – P. 172–233.
11. Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K., Dirksen F., Beyer J-M., Claus T., Urban H. // *J. Soils & Seclirments*. 2001. 1 (1). – P. 44–49.
12. Balcerzak M. // *Critical reviews in analytical chemistry*. 2011. Vol. 41. – P. 214–235.
13. Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. Vol. 58. – P. 1723–1755.

14. Niskavaara H., Kontas E., Reimann C. // GEEA. 2004. Vol. 4. — P. 143–159
15. Кубракова И.В., Никулин А.В., Кошечева И.Я., Тютюнник О.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 6. — С. 645–656.
16. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Sanchez A., Canals A. // Talanta. 2008. Vol. 77. — P. 889–896.
17. Paliulionyte V., Meisel T., Ramminger P. // Geostandards and geoanalytical research. 2006. Vol. 30. — P. 87–96.
18. Meisel T., Moser J. // Geostandards and geoanalytical research. 2004. Vol. 28. — P. 233–250.
19. Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. // Analyst. 2001. Vol. 126. — P. 322–328.
20. Qi L., Zhou M.-fu, Wang C.Y. // J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. — P. 1335–1339.
21. Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. // J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. — P. 1900–1904.
22. Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. // Аналитика и контроль. 2011. № 4. — С. 378–385.
23. Bosch Ojeda C., Rojas S., Cano Pavon J.M., Garsia de Torres A. // Anal. Chim. Acta. 2003. Vol. 494. — P. 97–103.
24. Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. // Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 459. — P. 257–265.
25. Niemelä M., Huttunen S. V., Gornostayev S. S., Perämäki P. // Microchim. Acta. 2009. Vol. 166. — P. 255–260.
26. Pearson D.G., Woodland S.J. // Chem. Geol. 2000. Vol. 165. — P. 87–107.
27. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. // Chem. Geol. 1997. Vol. 143. — P. 27–42.
28. Brauns S.M. // Chem. Geol. 2001. V. 176. P. — 379–384.
29. Николаева И.В., Палесский С.В., Кузьменко О.А., Аношин Г.Н. // Химический анализ в геологии и геохимии / Науч. ред. Г.Н. Аношин. — Новосибирск. Академическое издательство ГЕО, 2016. — 622 с.
30. Lesniewska B.A., Godlewska-Zyskiewicz B., Bocca B., Caimi S., Hulanicki A. // Science of the Total Environment. 2004. Vol. 321. — P. 93–104.
31. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. // Журнал аналитической химии. 2007. № 7. — С. 679–695.
32. Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A. // Talanta. 2016. V. 153. — P. 240–246.
33. Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.И. // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. — С. 190–201.
34. Brezicka M., Baranowska I. // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. Vol. 56. — P. 2513–2520.
35. Hann S., Koellensperger G., Kanitsar K., Stingeder G. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. Vol. 16. — P. 1057–1063.
36. Muller M., Heumann K.G. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 368. — P. 109–115.
37. Gozalez Garsia M.M., Sanchez Rojas F., Bosch Ojeda C., Garsia de Torres A., Cano Pavon J.M. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 375. — P. 1229–1233.
38. Farago M.E., Parsons P.J. // Analyst. 1982. Vol. 107. — P. 1218–1228.
39. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. — Новосибирск: Наука, 1981. — С. 159.
40. Ely J.C., Neal C.R., O'Neill J.A., Jain J.C. // Chem. Geol. 1999. Vol. 157. — P. 219–234.
41. Meisel T., Fellner N., Moser J. // J. Anal. At. Spectrom. 2003. Vol. 18. — P. 720–726.
42. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. // Analytical Sciences. 2007. V. 23. — P. 1031–1039.

43. Jankowski K., Jackowska A., Jukasiak P. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 540. — P. 197–205.
44. Medved J., Bujdos M., Matus P., Kubova J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 379. — P. 60–65.
45. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Филатова Д.Г. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. № 8. — С. 18–22.
46. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Кудинова Т.Ф. // *Журнал аналитической химии*. 1987. № 1. — С. 126–131.
47. Spivakov B.Ya., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M. // *Anal. Sci.* 2006. Vol. 22. — P. 503–519.
48. Limbeck A., Rudolph E., Hann S., Koellensperger G., Stingerder G., Rendi J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. — P. 1474–1473.
49. Limbeck A., Rendi J., Puxbaum H. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. — P. 161–165.
50. Schuster M., Schwarzer M. // *Anal. Chim. Acta*. 1996. Vol. 328. — P. 1–11.
51. Benkhedda K., Dimitrova B., Infante H.G., Ivanova E., Adams F.C. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2003. Vol. 18. — P. 1019–1025.
52. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В., Никулин А.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65. № 1. — С. 15–20.
53. Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. // *Журнал аналитической химии*. 2012. № 6. — С. 589–594.
54. Suominen M., Kontas E., Niskavaara H. // *Geostandards and geoanalytical research*. 2004. Vol. 28. — P. 131–136.
55. Juvonen M.-R., Bartha A., Lakomaa T.M., Soikkeli L.A., Bertalan E., Kallio E.I., Ballok M. // *Geostandards and geoanalytical research*. 2004. Vol. 28. — P. 123–130.
56. Savard D., Barnes S.-J., Meisei T. // *Geostandards and geoanalytical research*. 2010. Vol. 34. — P. 281–291.
57. Алекин О.А. Основы гидрохимии. — М.: Недра, 1970. — 488 с.
58. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Гео, 2006. — 169 с.
59. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошеева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. // *Геохимия*. 2017. № 1. — С. 68–85.
60. Кубракова И.В., Кошеева И.Я., Тютюнник О.А., Асавин А.М. // *Геохимия*. 2010. № 7. — С. 698–707.
61. Кубракова И.В., Фортыхин А.В., Лобов С.Г., Кошеева И.Я., Тютюнник О.А., Мironenko M.B. // *Геохимия*. 2011. № 11. — С. 1138–1152.
62. Кошеева И.Я., Кубракова И.В., Корсакова Н.В., Тютюнник О.А. // *Геохимия*. 2016. № 7. — С. 641–650.
63. Sassani D.C., Shock E.L. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. 62(15). — P. 2643–2671.
64. Wood S.A., Mountain B.W., Pan P. // *Can. Mineralogist*. 1992. Vol. 30. — P. 955–982.
65. Turner A. // *Marine Chemistry*. 2007. Vol. 103. — P. 103–111.
66. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Погребняк Ю.Ф., Кудинова Т.Ф. // *Химический анализ морских осадков* / Под ред. Остроумова Э.А. — М.: Наука, 1988. — С. 104–119.
67. Van Middlesworth J.M., Wood S.A. // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1999. Vol. 63. — P. 1751–1765.
68. Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Пряжников Д.В. // *Геохимия*. 2016. № 1. — С. 97–104.
69. Кубракова И.В., Пряжников Д.В., Кошеева И.Я., Тютюнник О.А., Корсакова Н.В., Чхетия Д.Н., Кригман Л.В. // *Вестник ОНЗ РАН* 3. 2011. NZ6059 doi:10.2205/2011NZ000189.

70. Morel F.M.M., Milligan A.J., Saito M.A. // Treatise on Geochemistry. Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.). Elsevier Ltd. — P. 113–114.
71. Sobrova P., Zehnalek J., Adam V., Beklova M., Kizek R. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. Vol. 10 (5). — P. 1369–1382.
72. Baalousha M., Motelica-Heino M., Coustumer P.L. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. Vol. 272. — P. 48–55.
73. Wood S.A. // Canadian Mineral. 1990. Vol. 28. — P. 665–673.
74. Кошечева И.Я., Корсакова Н.В., Тютюнник О.А., Кубракова И.В. // Геохимия. 2018. № 7. — С. 685–692.
75. Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // Докл. РАН. 2009. 425(2). — С. 233–236.
76. Bratskaya S.Yu., Solk V.A., Ivanov V.V., Ustinov A.Yu., Barinov N.N., Avramenko V.A. // Geochim. Et Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. — P. 3301–3310.
77. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Якушевич А.С., Войт А.В., Иванов В.В., Иванников С.И. // Геохимия. 2012. № 5. — С. 483–493.
78. Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. // Geochemistry Int. 2016. Vol. 54. No. 13. — P. 1273–1281.
79. Wood S.A., Normand C. // Mineralogy and Petrology. 2008. Vol. 92. — P. 81–97.
80. Левитан М.А., Гирин Ю.П., Лукша В.Л., Кубракова И.В., Рощина И.А., Саттлер Б., Тютюнник О.А., Чудецкий М.Ю. // Геохимия. 2011. № 5. — С. 1–23.
81. Гордеев В.В. Система река-море и ее роль в геохимии океана // Дисс. ... докт. г-м.н. — М, 2009. — 240 с.
82. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Силантьев С.А. // Геохимия. 2019. № 2.

Швецов В.А., Белавина О.А., Пахомова В.В.

2.1.2. О необходимости разработки методик предприятий для пробирного анализа золотосодержащих руд

Аналитическая химия благородных металлов использует все многообразие известных аналитических методов. Это связано с уникальными физико-химическими свойствами золота, серебра и элементов платиновой группы, увеличением объемов их потребления в различных областях науки, техники, медицины и особой ролью этих металлов в международных товарно-денежных отношениях. Трудности определения благородных металлов в рудах и продуктах их переработки обусловлены их низкими содержаниями (10^{-9} – $10^{-5}\%$) и неравномерностью распределения в исследуемых природных и промышленных объектах. Большинство методов анализа при определении этих элементов оказываются неэффективными из-за неудовлетворительного предела обнаружения и применения неrepresentативных аналитических навесок. Используемые в настоящее время методики подготовки проб золотосодержащих руд к анализу и методики анализа этих проб вследствие недостаточного развития научно-методических основ и несовершенства технических средств характеризуются значительной трудоемкостью, низкой экспрессностью, большим расходом огнеупорных материалов и электроэнергии, неэффективным контролем качества выполнения различных этапов опробования. Стоимость

опробования золотосодержащих руд постоянно возрастает без повышения экспрессности и улучшения метрологических характеристик результатов анализа. Поэтому возникает необходимость разработки методик, лишенных перечисленных недостатков.

Основным методом определения золота и серебра в геологоразведочной и золотодобывающих отраслях является пробирный анализ [1, 2]. Однако, по мнению авторов [2], пробирный анализ имеет существенный недостаток: «искусством пробирной плавки не всякий аналитик может овладеть даже за год».

Однако авторы не считают пробирный анализ «искусством», а уверены в том, что основной проблемой при подготовке аналитиков-пробиреров является неумелое использование нормативных документов (далее НД) в пробирных лабораториях [3]. Например, разработчики НД [4] рекомендуют подбирать состав шихты следующим образом. Сначала ориентировочный состав шихты в зависимости от материала пробы выбирают с помощью таблицы. Затем [4] «в связи с разнообразием состава горных пород и руд дозировка указанных реактивов (реагентов) должна быть согласована с общим характером состава проб». Таким образом, согласно НД [4] окончательный состав шихты для анализа проб горных пород и руд должен подобрать (или рассчитать) аналитик производственной лаборатории. Также согласно НД [4] «для выполнения анализа от пробы с крупностью 0,071 мм отбирают две навески массой 25–100 г, в зависимости от содержания золота и серебра». Однако большинство производственных лабораторий использует для анализа навески постоянной массы — 50 г, независимо от содержания золота и серебра в пробе. В соответствии с НД [5] любая производственная лаборатория МПР РФ может самостоятельно разработать и аттестовать методику пробирного анализа, которая будет учитывать специфику анализируемых руд и горных пород. Например, Центральная лаборатория ОАО «Камчатгеология» разработала собственную методику пробирного анализа [6], основанную на результатах современных теоретических и экспериментальных исследований, выполненных авторами [1, 3, 6–39]. Это позволило аналитикам снизить себестоимость пробирного анализа и повысить его экспрессность [1].

Следовательно, разработка собственной методики пробирного анализа является актуальной технико-экономической задачей любой производственной лаборатории.

Цель настоящей работы — показать, что использование методик предприятий для пробирного анализа золотосодержащих руд не приводит к снижению точности результатов анализа.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие активные эксперименты.

Эксперимент 1. Анализировали пробирным методом партию контрольных (внутренний геологический контроль) проб кварцевой золотосодержащей руды первого класса [4, 13], отобранных на одном из месторождений Камчатского края. Каждую пробу анализировали четыре раза, используя различные шихты (I–IV), состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав шихт, использованных в пробирном анализе проб кварцевой золотосодержащей руды первого класса

Наименование компонента шихты	Содержание компонента в шихте, г				Планируемая масса веркблея, г			
	I	II	III*	IV	I	II	III*	IV
Сода	35	35	60	35	30	30	30	45
Бура	15	15	15	15				
Глет	80	80	40	80				
Крахмал	2	—	2	3				
Уксусноокислый свинец	—	10	—	—				

Примечание: * — состав шихты рекомендован НД [4].

Шихты I–III смешивали с материалом аналитической навески массой 50 г, шихту IV смешивали с навеской массой 25 г. Пробирный анализ выполняли по методике [6]. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты пробирного анализа проб кварцевой золотосодержащей руды при использовании различных шихт и аналитических навесок

Интервалы содержания металлов, г/т	Объем выборки проб	Среднее содержание металла, г/т, при использовании шихты				$D_k = \frac{200(C_2 - C_1)}{C_2 + C_1}, \% \text{ для}$		
		I	II	III	IV	$i = 1$	$i = 2$	$i = 4$
		C_1	C_2	C_3	C_4			
1–16 Au	37	6,86	7,26	6,03	6,99	–12,9	–18,5	–14,7
16–64 Au	27	25,05	27,31	24,54	26,53	–2,4	–10,7	–7,8
> 64 Au	20	95,87	99,84	92,93	101,64	–3,1	–7,2	–8,9
5–10 Ag	23	7,41	7,91	7,11	8,05	–4,6	–10,7	–12,1
10–20 Ag	20	12,57	13,28	11,57	13,37	–8,3	–13,8	–14,4
20–100 Ag	25	43,75	44,07	41,88	44,72	–4,4	–5,0	–6,6
100–500 Ag	16	157,56	161,25	151,40	164,51	–7,0	–6,3	–8,3

Примечание: D_k — рассчитанное относительное расхождение между основным и контрольным определениями.

Из результатов эксперимента 1 следует, что совместное варьирование массы навески и состава шихты при выполнении пробирного анализа позволяет выявить основные причины потерь золота и серебра в процессе пробирной плавки навесок кварцевой руды (неправильный выбор массы навески и состава шихты). Использование этого методического приема в рутинном анализе позволяет также ускорить профессиональную подготовку работников пробирных лабораторий. Например, аналитику становится понятно, что использование навески массой 50 г во многих случаях не повышает точность анализа, а наоборот — снижает ее. Становится также понятным, почему аналитику нужно творчески подходить к подбору состава шихты. Следует отметить, что работники ЦЛ ОАО «Камчатгеология» постоянно руководствуются этими правилами в своей работе.

Эксперимент 2. Анализировали партию рядовых проб кварц-сульфидной руды, отобранных на одном из месторождений Камчатского края. Каждую пробу анализировали два раза [6]. Первое определение благородных металлов выполняли, используя аналитическую навеску массой 50 г. При этом материал навесок подвергали окислительному обжигу и смешивали с шихтой III (табл. 1).

Таблица 3. Результаты определения золота и серебра в пробах кварц-сульфидной руды, полученные при использовании различных шихт и аналитических навесок

№ пробы	Интервал содержания золота, г/т	Содержание аналитов 1-м определении, г/т			Содержание аналитов при 2-м определении, г/т			$D_k = \frac{200(C_{1Au} - C_{2Au})}{C_{1Au} + C_{2Au}}, \%$	$D_k = \frac{200(C_{1Ag} - C_{2Ag})}{C_{1Ag} + C_{2Ag}}, \%$
		C_{1Au}	C_{1Ag}	3	C_{2Au}	5	6		
1	2							7	8
1	2,0–4,9	2,9	12,5		3,0		15,0	-3,4	-10,5
2		4,0	9,5		4,0		15,0	0,0	-24,7
3		2,4	22,5		3,0		26,0	-22,2	-14,4
4		2,5	7,4		3,0		10,0	-18,2	-29,9
5		3,4	36,0		4,0		44,0	-15,2	-20,0
6		2,0	13,4		3,0		16,0	-40,0	-17,7
7		2,3	9,4		2,0		14,0	-22,2	-39,3
1	5,0–9,9	2,0	13,4		2,4		17,0	0,0	-23,7
2		2,0	30,2		3,0		34,0	-40,0	-11,8
3		4,0	9,1		4,0		14,0	0,0	-25,0
4		2,0	13,4		3,0		17,0	-40,0	-23,7
5		2,6	14,6		2,6		19,0	0,0	-26,2
6		1,5	6,0		2,0		10,0	-28,6	-50,0
7		2,8	10,4		3,0		14,0	-7,01	-29,5
8	5,0–9,9	4,8	11,8		5,0		16,0	-4,1	-21,8
9		8,0	18,8		9,0		21,0	-11,8	-11,1
10		6,4	17,8		8,0		18,0	-22,2	-1,1
11		5,2	18,8		5,0		20,0	+3,8	-6,21
12		6,0	15,8		6,0		17,0	0,0	-7,3
13		8,8	19,6		9,0		20,0	-2,2	-2,0
14		8,4	22,6		10,0		22,0	-17,4	+2,7
15	5,0–9,9	5,4	38,4		6,0		39,0	-10,5	-1,6
16		7,6	114,4		8,0		127,0	-5,1	-10,4
17		6,2	11,0		7,0		14,0	-12,1	-24,0
18		5,8	20,8		6,0		24,0	-3,4	-14,3
19		6,0	8,0		6,0		9,0	0,0	-11,8

Таблица 3 (продолжение)

№ пробы	Интервал содержания золота, г/т	Содержание аналитов при 1-м определении, г/т			Содержание аналитов при 2-м определении, г/т			$D_k = \frac{200(C_{1Au} - C_{2Au})}{C_{1Au} + C_{2Au}}, \%$	$D_k = \frac{200(C_{1Ag} - C_{2Ag})}{C_{1Ag} + C_{2Ag}}, \%$
		C _{1Au}	C _{1Ag}	4	C _{2Au}	5	C _{2Ag}		
1	2	3	4		6	8			
1	10–19,9	10,2	25,4		11,0	27,0		–7,5	–6,0
2		11,2	38,2		12,0	39,0		–6,9	–2,1
3		15,2	32,8		16,0	36,0		–5,1	–9,3
4		16,2	71,0		16,0	73,2		+1,2	–3,1
5		14,2	27,4		15,0	30,0		–5,5	–9,1
6		11,6	39,2		13,0	39,0		–11,4	+0,5
7		11,2	54,8		11,0	60,0		+1,8	–9,1
8	10–19,9	18,6	20,4		19,0	22,0		–2,1	–7,4
9		17,0	46,2		19,0	53,0		–11,1	–13,7
10		12,2	35,2		13,0	40,0		–6,3	–12,8
11		12,6	39,8		13,0	40,0		–3,1	–0,5
12		16,8	37,8		15,0	41,0		–1,1	–8,1
13		10,6	29,8		10,0	33,0		–3,7	–10,2
14		12,0	44,2		12,0	44,0		0,0	+0,5
15	10–19,9	11,0	27,0		12,0	31,0		–8,7	–13,8
16		11,2	37,6		12,0	41,0		–6,9	–8,7
17		11,4	28,2		12,0	32,0		–13,1	–12,6
1	20–49,9	22,2	24,0		23,0	26,0		–3,9	–8,0
2		32,6	54,2		33,0	58,0		–1,2	–6,8
3		33,0	298,8		34,0	320,0		–3,9	–6,8
4		20,2	34,6		21,0	40,0		–3,9	–14,8
5		20,0	1207,8		20,0	1244,0		0,0	–2,9
6		33,4	73,2		35,0	78,0		–4,7	–6,3
7		20,2	41,2		19,0	43,0		–3,9	–4,3
8		26,0	35,4		27,0	38,0		–3,8	–7,1
9		31,2	44,2		35,0	48,0		–8,6	–8,2

Таблица 3 (окончание)

№ пробы	Интервал содержания золота, г/т	Содержание аналитов при 1-м определении, г/т		Содержание аналитов при 2-м определении, г/т		$D_k = \frac{200(C_{1Au} - C_{2Au})}{C_{1Au} + C_{2Au}}, \%$	$D_k = \frac{200(C_{1Ag} - C_{2Ag})}{C_{1Ag} + C_{2Ag}}, \%$
		C_{1Au}	C_{1Ag}	C_{2Au}	C_{2Ag}		
1	2	3	4	5	6	7	8
10	20–49,9	35,2	49,4	37,0	52,0	-5,0	-5,1
11		25,4	32,8	26,0	37,0	-2,3	-12,0
12		28,0	33,8	28,0	36,0	0,0	-6,3
13		27,0	32,8	27,0	34,0	0,0	-3,6
14		26,6	32,6	27,0	36,0	-1,5	-9,9
15		22,8	33,0	21,0	38,0	-5,1	-14,1
16		28,6	36,2	32,0	40,0	-11,2	-10,0
17		27,0	47,0	30,0	50,0	-10,5	-6,2
18		26,8	72,4	28,0	73,0	-4,4	-0,8

Примечание: D_k – рассчитанное относительное расхождение между основным и контрольным определениями.

При втором определении золота и серебра использовали навески массой 10 г [1], а также шихту 1 (табл. 1), из состава которой исключили восстановитель. При этом также исключили операцию окислительного обжига материала навески при втором определении золота и серебра. Корольки и корточки взвешивали на весах ВЛМ-1т. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Из результатов эксперимента 2 следует, что в пробирном анализе кварц-сульфидных руд также целесообразно использовать методический прием совместного варьирования массой навески и составом шихты. Это позволяет выявить причину потерь золота и серебра в процессе пробирной плавки, исключить операцию окислительного обжига и таким образом повысить экспрессность анализа, производительность труда, снизить расход электроэнергии, улучшить условия труда.

Следует отметить, что именно возможность улучшить условия труда стимулирует профессиональный рост лаборантов производственных лабораторий.

Эксперимент 3. Авторы участвовали в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) стандартных образцов золотосодержащих руд, организованных Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья» имени Н.М. Федоровского (ФГБУ «ВИМС»). Для определения золота и серебра в контрольных образцах мы использовали методику предприятия (МП) [6], разработанную ЦЛ «Камчатгеология» совместно с КамчатГТУ. Результаты определения золота и серебра в стандартных образцах, полученные в разных лабораториях с помощью различных методик анализа, приведены в табл. 4–8, заимствованных из работы [38]. Результаты испытаний, полученные с помощью МП [6] (разработанной авторами), соответствуют шифру 6.

Таблица 4. Результаты определения золота в стандартном образце ОК 32/2016, полученные с использованием пробирного метода (аттестованное значение, млн⁻¹ (г/т): 0,26±0,01)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Закключение
1	1	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,29	Удовлетворительно
2	2	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,28	Удовлетворительно
3	4	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,26	Удовлетворительно
4	6	МП	Пр-ГрМ	0,32	Удовлетворительно
5	9	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	0,26	Удовлетворительно
6	10	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,30	Удовлетворительно
7	11	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	0,23	Удовлетворительно
8	13	МП	Пр-ААС	0,23	Удовлетворительно
9	14	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,26	Удовлетворительно
10	20	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,27	Удовлетворительно
11	22	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,27	Удовлетворительно
12	23	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,23	Удовлетворительно
13	24	МП	Пр-ГрМ	0,40	Удовлетворительно
14	25	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	0,22	Удовлетворительно
15	26	МП	Пр-ГрМ	0,23	Удовлетворительно
16	28	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	0,25	Удовлетворительно

Таблица 4 (окончание)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Заключение
17	29	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,30	Удовлетворительно
18	32	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	0,41	Удовлетворительно
19	33	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,26	Удовлетворительно
20	34	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	0,25	Удовлетворительно
21	38	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	0,26	Удовлетворительно
22	41	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,33	Удовлетворительно
23	42	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	0,26	Удовлетворительно
24	43	МП	Пр-ГрМ	0,27	Удовлетворительно
25	44	МП	Пр-ААС	0,25	Удовлетворительно

Примечание: методики анализа – пробирно-гравиметрическая (Пр-ГрМ), пробирно-атомно-абсорбционная (Пр-ААС).

Таблица 5. Результаты определения золота в стандартном образце ОК 33/2016, полученные с использованием пробирного метода (аттестованное значение, млн⁻¹ (г/т): 3,74±0,03)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Заклучение
1	1	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	4,00	Удовлетворительно
2	2	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,90	Удовлетворительно
3	4	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,70	Удовлетворительно
4	6	МП	Пр-ГрМ	3,72	Удовлетворительно
5	9	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	3,68	Удовлетворительно
6	10	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,65	Удовлетворительно
7	11	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	4,00	Удовлетворительно
8	13	МП	Пр-ААС	3,78	Удовлетворительно
9	14	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,66	Удовлетворительно
10	20	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,70	Удовлетворительно
11	22	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,80	Удовлетворительно
12	23	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,80	Удовлетворительно
13	24	МП	Пр-ГрМ	3,98	Удовлетворительно
14	25	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	4,08	Удовлетворительно
15	26	МП	Пр-ГрМ	3,79	Удовлетворительно
16	28	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	3,46	Удовлетворительно
17	29	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	2,86	Удовлетворительно
18	32	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	3,50	Удовлетворительно
19	33	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,73	Удовлетворительно
20	34	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	3,80	Удовлетворительно
21	38	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	3,70	Удовлетворительно
22	41	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,78	Удовлетворительно
23	42	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	3,69	Удовлетворительно
24	43	МП	Пр-ГрМ	3,70	Удовлетворительно
25	44	МП	Пр-ААС	3,76	Удовлетворительно

Примечание: методики анализа – пробирно-гравиметрическая (Пр-ГрМ), пробирно-атомно-абсорбционная (Пр-ААС).

Таблица 6. Результаты определения серебра в стандартном образце ОК 33/2016, полученные с использованием пробирного метода (аттестованное значение, млн⁻¹ (г/т): 7,65±0,24)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Закключение
1	2	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,40	Удовлетворительно
2	6	МП	Пр-ГрМ	7,42	Удовлетворительно
3	11	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,90	Удовлетворительно
4	14	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,34	Удовлетворительно
5	20	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	8,51	Удовлетворительно
6	22	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	8,30	Удовлетворительно
7	24	МП	Пр-ГрМ	8,78	Удовлетворительно
8	29	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	5,80	Удовлетворительно
9	33	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,71	Удовлетворительно
10	42	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	8,69	Удовлетворительно
11	43	МП	Пр-ГрМ	9,00	Удовлетворительно

Примечание: методика анализа – пробирно-гравиметрическая (Пр-ГрМ).

Таблица 7. Результаты определения золота в стандартном образце ОК 34/2016, полученные с использованием пробирного метода (аттестованное значение, млн⁻¹ (г/т): 7,97±0,06)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Закключение
1	1	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,80	Удовлетворительно
2	2	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	8,35	Удовлетворительно
3	4	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	8,00	Удовлетворительно
4	6	МП	Пр-ГрМ	7,82	Удовлетворительно
5	9	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	8,41	Удовлетворительно
6	10	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,24	Удовлетворительно
7	11	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,60	Удовлетворительно
8	13	МП	Пр-ААС	7,95	Удовлетворительно
9	14	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,70	Удовлетворительно
10	20	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,74	Удовлетворительно
11	22	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,90	Удовлетворительно
12	23	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,50	Удовлетворительно
13	24	МП	Пр-ГрМ	7,76	Удовлетворительно
14	25	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	7,55	Удовлетворительно
15	26	МП	Пр-ГрМ	8,02	Удовлетворительно
16	28	НСАМ № 497-ХС	Пр-ААС	7,83	Удовлетворительно
17	29	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,18	Удовлетворительно
18	32	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	7,05	Удовлетворительно
19	33	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,96	Удовлетворительно
20	34	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	8,05	Удовлетворительно
21	38	НСАМ № 497-ХС	Пр-ГрМ	7,90	Удовлетворительно
22	41	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,84	Удовлетворительно
23	42	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	7,74	Удовлетворительно
24	43	МП	Пр-ГрМ	7,85	Удовлетворительно
25	44	МП	Пр-ААС	8,15	Удовлетворительно

Примечание: методики анализа – пробирно-гравиметрическая (Пр-ГрМ), пробирно-атомно-абсорбционная (Пр-ААС).

Таблица 8. Результаты определения серебра в стандартном образце ОК 34/2016, полученные с помощью пробирного метода (аттестованное значение, млн⁻¹ (г/т): 12,9±0,4)

№ п/п	Шифр лаборатории	Используемый НД	Методика	Результат анализа	Заключение
1	2	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	14,0	Удовлетворительно
2	6	МП	Пр-ГрМ	12,7	Удовлетворительно
3	11	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	15,6	Удовлетворительно
4	14	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	12,3	Удовлетворительно
5	20	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	14,0	Удовлетворительно
6	22	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	14,1	Удовлетворительно
7	24	МП	Пр-ГрМ	14,6	Удовлетворительно
8	29	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	12,9	Удовлетворительно
9	33	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	13,0	Удовлетворительно
10	42	НСАМ № 505-Х	Пр-ГрМ	14,1	Удовлетворительно
11	43	МП	Пр-ГрМ	13,8	Удовлетворительно

Примечание: методика анализа — пробирно-гравиметрическая (Пр-ГрМ).

Из результатов межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), приведенных в табл. 4–8, следует, что результаты научных исследований используют при выполнении пробирного анализа 6 лабораторий МПР РФ (№№ 6, 13, 24, 26, 43, 44). Следовательно, работники этих лабораторий уверены в целесообразности применения результатов научных исследований в практике. Работники других лабораторий используют методики определения золота и серебра в рудах (основанные на пробирном методе), утвержденные Научным советом по аналитическим методам (НСАМ): № 505-Х и № 497-ХС. Отметим, что удовлетворительные результаты определения золота и серебра получены с помощью разных методик, в том числе и МП. Это свидетельствуют о том, что для контроля состава золотосодержащих руд можно использовать методики предприятий, разработанные для пробирного анализа.

Заключение

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

- результаты научных исследований в области контроля состава золотосодержащих руд используются в отдельных производственных лабораториях Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации;
- методики предприятий по своим метрологическим характеристикам не уступают методикам, утвержденным НСАМ;
- разработка методик предприятий для пробирного анализа золотосодержащих руд является эффективным способом повышения технико-экономических характеристик анализа и квалификации работников производственных аналитических лабораторий.

Литература

- Швецов В.А. Химическое опробование золоторудных месторождений. — Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатГТУ, 2008. — 220 с.



2. Плескач Л.И., Чиркова Г.Д. Ультразвуковое разложение проб – альтернатива пробирному методу в массовом анализе // Тез. докл. XIX междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск: ИХ СО РАН, 2010. Ч. 1. – С. 234.
3. Пахомова В.В., Швецов В.А., Белавина О.А., Шунькин Д.В., Адельшина Н.В. Об использовании метода варьирования массы навесок для контроля качества результатов пробирного анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 6. – С. 64–65.
4. Методика № 505-Х. Определение золота и серебра пробирным методом в горных породах, рудах и продуктах их переработки. – М., 2010. – 19 с.
5. ОСТ 41-08-205-04 Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. – М.: ФНМЦ «ВИМС», 2004. – 105 с.
6. Пахомова В.В., Швецов В.А., Труш Л.П. МП-1 (СТП 13-008-09 редакция 2017 г.) Определение золота и серебра в золотосеребряных рудах и продуктах их переработки пробирным методом. – Магадан: АО «Северо-восточное ПГО». 2017. 23 с.
7. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Устранение факторов, влияющих на потери благородных металлов в тиглях пробирной плавки // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 44. № 6. – С. 1066–1068.
8. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Пахомова В.В., Кошелева Н.Б., Безрукова Л.А. Совершенствование подготовки проб золотосодержащей руды второй и третьей группы к пробирному анализу // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 8. – С. 790–794.
9. Пахомова В.В., Швецов В.А., Адельшина Н.В., Белавина О.А., Шунькин Д.В. Совершенствование аналитической схемы определения золота и серебра при разведке золоторудных месторождений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. – С. 15–18.
10. Швецов В.А., Пахомова В.В., Адельшина Н.В., Белавина О.А. Совершенствование оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа геологических проб золотосодержащих руд // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 12. – С. 63–65.
11. Белавина О.А., Швецов В.А., Шунькин Д.В., Адельшина Н.В., Белозеров П.А., Пахомов В.А. Разработка инновационной технологии подготовки проб золотосодержащего минерального сырья к анализу // Вестник Камчатского государственного технического университета. Петропавловск-Камчатский. 2013. Вып. 24. – С. 5–10.
12. Белавина О.А., Швецов В.А., Шунькин Д.В., Пахомова В.В. Разработка органолептической методики контроля степени измельчения лабораторных проб золотосодержащих руд // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 4. – С. 337–343.
13. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник / Под ред. И.Ф. Барышникова. – М.: Металлургия, 1978. – 432 с.
14. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Патент на изобретение № 2267111. Способ подготовки партии проб к пробирному анализу // Бюл. изобретений. 2005. № 36.
15. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Кошелева Н.Б., Пахомова В.В., Кравченко В.В. Совершенствование контроля аналитической работы при химическом опробовании золоторудных месторождений // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 2. – С. 120–123.

16. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Патент на изобретение № 2283357. Способ подготовки аналитической навески золотосодержащей руды к пробирному анализу // Бюл. изобретений. 2006. № 25.
17. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Совершенствование и унификация процесса шихтования золотосодержащих материалов в пробирном анализе // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 7. — С. 1376—1384.
18. Швецов В.А., Пахомова В.В. Способ подготовки к пробирной плавке золотосодержащих материалов // Заводская лаборатория. 1991. Т. 57, № 7. — С. 16—18.
19. Швецов В.А., Пахомова В.В., Адельшина Н.В., Кошелева Н.Б., Кравченко В.В. Оценка систематических погрешностей пробирного анализа, формирующихся в процессе шихтовки проб // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 2. — С. 118—119.
20. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Семенов С.В. Патент на изобретение № 2232825. Способ определения благородных металлов // Бюл. изобретений. 2004. № 20.
21. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Устранение факторов, влияющих на потери благородных металлов в тиглях пробирной плавки // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 44. № 6. — С. 1066—1068.
22. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Патент на изобретение № 2272850. Способ контроля качества пробирной тигельной плавки // Бюл. изобретений. 2006. № 9.
23. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Исследование процесса извлечения золота из расплава шлака в донную фазу при пробирной плавке // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 709—713.
24. Швецов В.А., Логинов А.И., Пахомова В.В. Элементы теории пробирного анализа. Оценка технологических параметров пробирной плавки // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1989. № 6. — С. 73—79.
25. Швецов В.А. А.с. № 1745773. Способ контроля качества капелей в пробирном анализе // Бюл. изобретений. 1992. № 25.
26. Швецов В.А., Пахомова В.В., Сиротенко Л.Г. Оценка качества капелей и квалификации исполнителей операции купелирования в пробирном анализе // Колыма. 1988. № 1. — С. 10—11.
27. Швецов В.А., Башкирова Т.В., Адельшина Н.В. Патент на изобретение № 2237734. Способ купелирования свинцовых сплавов в пробирном анализе // Бюл. изобретений. 2004. № 28.
28. Швецов В.А., Башкирова Т.В., Пахомова В.В., Чичева В.П. Оценка потерь золота и серебра, возникающих при замерзании свинцовых сплавов в ходе купелирования и способ их устранения // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 1. — С. 20—21.
29. Швецов В.А., Пахомова В.В., Стафеева Н.И. О новых методических приемах шерберования и купелирования свинцовых сплавов // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 1. — С. 19—20.
30. Швецов В.А. А.с. № 1756799. Способ определения золота и серебра в золотосеребряных корольках в пробирном анализе // Бюл. изобретений. 1992. № 31.
31. Швецов В.А., Пахомова В.В. Потери золота при разваривании золотосеребряных корольков в азотной кислоте // Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. № 7. — С. 29—31.
32. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Кошелева Н.Б. Патент на изобретение № 2287799. Способ контроля аналитической работы при опробовании золоторудных месторождений // Бюл. изобретений. 2006. № 32.

33. Швецов В.А., Шелканова Л.М., Пахомова В.В. Использование результатов холостого опыта в пробирном анализе // Заводская лаборатория. 1989. № 8. — С. 11.
34. Швецов В.А., Пахомова В.В., Стафеева Н.И., Лончих С.В. О повышении эффективности контроля качества пробирного анализа // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1990. № 1. — С. 92–94.
35. Белафина О.А., Швецов В.А., Адельшина Н.В., Пахомова В.В., Пахомов В.А., Белозеров П.А. Исследование влияния влажности лабораторных проб кварцевой золотосодержащей руды на операцию тонкого измельчения проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. — С. 73–75.
36. Швецов В.А., Смагунова А.Н., Белафина О.А. Оперативный контроль качества результатов анализа золотосодержащих руд. — Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамчатГТУ, 2010. — 74 с.
37. Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А. Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории. — Новосибирск: Наука, 2008. — 60 с.
38. Шунькин Д.В., Швецов В.А., Пахомова В.В., Белафина О.А. К вопросу об использовании результатов научных исследований в лабораториях Министерства природных ресурсов РФ // Вестник Камчатского государственного технического университета. Петропавловск-Камчатский. 2017. Вып. 42. — С. 29–38.
39. Белафина О.А., Швецов В.А., Пахомова В.В. Совершенствование операции перемешивания групповых проб золотосодержащих руд // Тез. докл. XXI междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. — Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2016. — С. 122.

Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.

2.1.3. Определение драгоценных металлов в черновом серебре

Содержание рутения, иридия и золота в черновом серебре не превышает $15 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 1), поэтому для их корректного измерения необходимо использовать навеску пробы массой не менее 0,5 г.

Таблица 1. Распределение ДМ в черновом серебре

Фаза продукта	Способ растворения	Платина, $10^{-4}\%$	Палладий, $10^{-4}\%$	Родий, $10^{-4}\%$	Рутений, $10^{-4}\%$	Иридий, $10^{-4}\%$	Золото, $10^{-4}\%$
Серебро металлическое	HNO_3	130,2	815	44,5	3,87	1,51	13,4
Хлорид серебра	NH_4OH						
Нерастворимый остаток	Сплавление с Na_2O_2	2,83	1,85	7,83	0	1,21	0
Итого		133,0	816,9	52,3	3,87	2,72	13,4

В статье предложена схема анализа черного серебра.

Серебро осложняет определение драгоценных металлов (ДМ) в любых продуктах, т.к. при растворении пробы в «царской» водке образуется объемный осадок его

хлорида, сорбирующий ионы ДМ, особенно платины, палладия и родия, результаты определения которых могут быть занижены в несколько раз. Повторное осаждение хлорида серебра не всегда позволяет полностью очистить осадок [1]. Таким образом, для получения достоверных результатов анализа необходимо минимизировать соосаждение ДМ с осадком хлорида серебра, что может быть реализовано различными способами, в данном случае — последовательным растворением различных соединений серебра.

Черновое серебро состоит, в основном, из металлического серебра, поэтому навеску растворяют в азотной кислоте при нагревании. После фильтрования азотнокислого раствора фильтр промывают сначала водой, затем — несколько раз аммиаком для растворения хлорида серебра, собирая все фильтраты в одну емкость. Фильтр с нерастворимым остатком (НО) сохраняют.

В фильтрат приливают 2 см³ соляной кислоты и аммиак до растворения осадка. Раствор нейтрализуют азотной кислотой (индикатор метиловый оранжевый), нагревают до коагуляции осадка, охлаждают в течение 1–2 часов и фильтруют. По мнению авторов, способ осаждения хлорида серебра нейтрализацией его аммиачного раствора является наилучшим — образуется крупный, хорошо фильтрующийся осадок. Для исключения сорбции ДМ и занижения результатов анализа не следует оставлять осадок на длительное время — неполное осаждение серебра (в пределах разумного) не искажает результат анализа, т.к. его концентрацию в фильтрате измеряют после разрушения аммонийных солей.

Осадок на фильтре растворяют в аммиаке, промывают фильтр, в фильтрате повторно осаждают хлорид серебра, приливая азотную кислоту, как описано выше. Объединенный фильтрат выпаривают до малого объема и разрушают аммонийные соли нагреванием с азотной кислотой или способом термической диссоциации.

Фильтр с НО помещают в стакан, приливают «царскую водку», растворяют при нагревании, фильтруют, фильтрат объединяют с раствором аммонийных солей, переносят в мерную колбу, измеряют концентрации ДМ, фильтр сохраняют.

Осадок хлорида серебра используют для определения серебра гравиметрическим или титриметрическим методами.

При гравиметрическом определении переосажденный осадок фильтруют через фильтр Шотта или пористый фарфоровый тигель с фильтром Whatman, сушат в сушильном шкафу, взвешивают.

При титриметрическом определении переосажденный осадок фильтруют через бумажный фильтр, промывают, растворяют на фильтре в аммиаке, фильтр сохраняют. В аммиачном фильтрате титруют серебро потенциометрическим методом, который по метрологическим характеристикам не уступает гравиметрическому.

Все фильтры помещают в алундовый тигель, озоляют, прокаливают при температуре не более 600 °С (для исключения потерь ДМ), сплавляют с пероксидом натрия, выщелачивают в соляной кислоте, переносят раствор в мерную колбу, измеряют концентрации ДМ.

По результатам всех измерений рассчитывают результаты анализа.

Предложенная схема анализа опробована для определения ДМ в ГСО 10663-2015 черного серебра (ЧС-1), результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты анализа черного серебра

Компонент	Платина, 10 ⁻⁴ %	Палладий, 10 ⁻⁴ %	Родий, 10 ⁻⁴ %	Рутений, 10 ⁻⁴ %	Иридий, 10 ⁻⁴ %	Золото, 10 ⁻⁴ %	Серебро, %
Аттестованное значение	146±4	841±20	48±5	4,02±0,13	2,2±0,3	12±1	94,3±0,2
Результат анализа, X_{cp}	135	814	52	4,00	2,4	12,7	94,11

Выводы — предложена схема определения платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра в черном серебре с последовательным растворением пробы в азотной кислоте, аммиаке, сплавлением НО с пероксидом натрия. Содержание серебра определяют гравиметрическим или титриметрическим потенциометрическим методом, остальных ДМ — атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами.

Литература

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972, — 614 с.

Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.

2.1.4. Определение серебра, золота и платиновых металлов в концентрате металлов спутников платины (КМСП)

ОАО «ГМК «Норильский никель» производит концентраты драгоценных металлов (ДМ) различных марок, в том числе концентрат металлов спутников платины (КМСП), примерный состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1. Примерный состав пробы КМСП

Содержание компонентов, %						
Платина	Палладий	Родий	Рутений	Иридий	Золото	Серебро
0,15	0,8	15	5	1,5	0,015	0,10

К методикам анализа «богатых» продуктов, содержащих ДМ, предъявляют особые требования. Методики должны быть достаточно быстрыми, экономичными, по возможности без использования опасных реагентов, но главное — точными и надежными, т.е. иметь высокие метрологические характеристики.

Цель настоящей работы — найти оптимальные условия анализа проб КМСП, а именно: максимального растворения пробы в кислотах и измерения концентраций

определяемых элементов методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индукционной плазмой.

КМСП, как и другие «богатые» продукты ДМ, является сложным для анализа объектом, имеющим свои особенности. Например, родий в КМСП присутствует в виде водо- и кислоторастворимых солей, а также соединений с кремнием, которые можно вскрыть только плавлением с пероксидом натрия, что необходимо учитывать при подготовке пробы к измерениям. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, содержание золота в КМСП составляет всего 0,015%, поэтому для надежного его измерения для анализа необходимо использовать навеску не менее 0,3 г, что значительно усложняет полное растворение пробы вследствие высокого содержания в ней родия, рутения и иридия.

Для растворения проб КМСП первоначально была использована стандартная схема: растворение навески в горячей «царской водке», фильтрование нерастворимого остатка (НО), его прокаливание и сплавление с пероксидом натрия, выщелачивание сплава, измерение концентрации ДМ в объединенном растворе. Однако, несмотря на тщательную работу, показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа были неудовлетворительными.

При контроле всех стадий методики были выявлены следующие причины получения неудовлетворительных результатов.

1. После растворения навески пробы в «царской водке» всегда остается НО черного цвета, который может проходить через 2 плотных фильтра, не коагулирует в течение длительного времени, в растворе не виден.
2. НО не всегда сплавляется полностью за одну операцию даже с большим избытком пероксида натрия, при выщелачивании сплава не сплавленный НО не растворяется в кислотах, не коагулирует в течение длительного времени, в растворе выщелачивания не виден.
3. В растворах (царско-водочном растворения пробы и солянокислом выщелачивания плава) может присутствовать нерастворимая соль желтого цвета, содержащая 40–45% родия, в растворе не видна, не коагулирует в течение длительного времени.
4. При выпаривании отфильтрованного раствора присутствующий в нем НО «прикипает» к стеклу, не смывается струей промывной жидкости из промывалки, на стекле не виден.
5. Точное измерение родия в растворе, содержащем натрий, является достаточно сложной задачей, поэтому растворы кислотного и щелочного разложения желательно анализировать отдельно.

Исходя из вышеизложенного, предложены следующие условия выполнения анализа пробы КМСП.

Навеску пробы массой не менее 300 мг растворяют при умеренном нагревании в течение 15–20 мин в соляной кислоте с периодическим добавлением нескольких капель пероксида водорода, продолжают растворение с добавлением азотной кислоты в течение 20–30 мин. Масса НО пробы, растворенной таким способом, не превышает 0,020 г, т.е. 6,5% отн., при растворении пробы только в «царской водке» масса НО составляет не менее 0,03 г, т.е. 10% отн.



В раствор приливают воду, фильтруют НО через 2 плотных фильтра, промывают. Если внешний фильтр заметно окрашен НО, раствор повторно фильтруют через 2 чистых фильтра. Фильтрат переносят в мерную колбу, измеряют концентрации ДМ.

Фильтры озоляют, прокаливают, сплавляют с 1 г пероксидом натрия при температуре 700–720 °С в течение 20–30 мин. Сплав растворяют в соляной кислоте с добавлением пероксида водорода. Раствор фильтруют через 2 плотных фильтра. Фильтры озоляют и прокаливают. Если масса прокаленного НО более 0,0005 г, повторяют операции сплавления, растворения плава, фильтрования раствора выщелачивания плава, прокаливания фильтра.

Растворы щелочного плавления объединяют, если необходимо – выпаривают, протирают посуду, в которой выпаривали раствор, фильтром. Если фильтр окрашен, его прокаливают, остаток сплавляют с пероксидом натрия и далее – как описано выше. Все растворы щелочного плавления объединяют, переносят в мерную колбу, измеряют концентрации ДМ.

Анализ «богатых» продуктов имеет особенности, в нем важно все и нет мелочей. В частности, для получения достоверных результатов необходимо учитывать не только химические свойства определяемых элементов, но и соблюдать общие правила выполнения операций методики

При выборе химической посуды необходимо учитывать особенности выполняемых операций, а именно – растворение проб «богатых» продуктов в различных кислотах, особенно в «царской водке», необходимо выполнять не в стаканах, а в конических колбах необходимой вместимости. Авторами экспериментально установлено, что соблюдением этого условия при анализе концентратов марок КП-1, КП-2 и ОК удалось снизить s_r результатов определения серебра с 0,12 до 0,08, т.е. без дополнительных затрат и изменения методики ее метрологические характеристики были улучшены в 1,5 раза.

Пробы «богатых» продуктов зачастую не растворяются в кислотах полностью, при этом очень важно обеспечить получение НО минимальной массы. Содержание ДМ в НО зачастую выше, чем в пробе. Поэтому, несмотря на небольшую его массу, некорректное выполнение операций может значительно исказить результаты анализа. В частности, НО любых «богатых» продуктов необходимо прокаливать при температуре 500–550 °С плотно завернутым в фильтр, т.к. платина, палладий, золото, серебро могут образовывать летучие соединения (если экспериментально не доказано обратное), что приводит к получению недостоверных результатов анализа.

Если частицы осадка или НО очень мелкие и раствор необходимо фильтровать через 2 фильтра, их укладывают в воронку следующим образом: каждый фильтр складывают отдельно, затем вкладывают один в другой так, чтобы на поверхности воронки было 4 слоя бумаги.

При выполнении анализа необходимо использовать одну и ту же посуду, при этом мыть ее по окончании анализа, но не после выполнения промежуточных операций. Результаты анализа пробы КМСП, выполненного с учетом указанных рекомендаций, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты анализа пробы КМСП

Номер опыта	Содержание, %						
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Ag
1	0,159	0,819	14,43	4,90	1,414	0,0161	0,120
2	0,157	0,811	14,66	4,87	1,389	0,0158	0,116
3	0,148	0,803	14,68	4,78	1,378	0,0158	0,112
4	0,157	0,813	14,52	4,83	1,383	0,0165	0,112
5	0,164	0,826	14,75	5,00	1,476	0,0164	0,119
6	0,163	0,764	14,39	4,92	1,428	0,0180	0,131
7	0,163	0,785	14,61	5,11	1,456	0,0187	0,121
8	0,167	0,783	14,53	5,07	1,448	0,0206	0,137
9	0,168	0,799	14,52	5,06	1,437	0,0193	0,127
10	0,163	0,788	14,46	5,03	1,415	0,0190	0,141

В результате работы подобраны оптимальные условия растворения проб КМСП и измерения концентраций платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра в растворах кислотного и щелочного разложения, которые могут быть использованы при разработке методики определения ДМ в пробах КМСП.

Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.

2.1.5. Разделение платины и иридия

К метрологическим характеристикам методик определения драгоценных металлов (ДМ) в «богатых» продуктах предъявляют особые требования, поэтому для определения элементов при их содержании более 10% зачастую используют гравиметрический метод, несмотря на его длительность и трудоемкость.

Для гравиметрического определения платину осаждают в виде различных осадков, например, сульфида платины, для чего используют серосодержащие реагенты. Метод очень чувствительный, но не избирательный, т.к. мешают металлы, также образующие сульфиды. Различными органическими и неорганическими восстановителями платину восстанавливают до металла, в этом случае также мешают другие ДМ. Методы осаждения нерастворимых соединений с азот- и серосодержащими органическими реагентами не получили широкого распространения, т.к. эти реагенты, как правило, не избирательны [1].

По мнению авторов, наиболее удобным является осаждение платины в виде малорастворимой соли гексахлороплатината аммония (ГХПА). Этот способ широко используют в аффинаже и количественном химическом анализе. Утверждения о необходимости повторной обработки фильтратов вследствие заметной растворимости ГХПА, а также потере платины при прокаливании осадка [1] являются устаревшими. В настоящее время условия количественного осаждения ГХПА и его прокалывания хорошо изучены и описаны в различных методиках. В частности, осаждение ГХПА при нагревании в присутствии окислителя, например, пероксида

водорода позволяет добиться полноты осаждения платины [2], а промывание осадка раствором хлорида аммония препятствует его растворению.

Прокаливание осадка ГХПА в ненадлежащих условиях действительно может привести к значительной, до 5% отн., потере платины. Для исключения потерь осадок ГХПА плотно заворачивают в фильтр, нагревают в муфельной печи при температуре 300–350 °С до полного разложения соли (визуальный контроль), постепенно нагревают печь до температуры 800 °С и прокаливают 20–30 мин.

Присутствующие в пробе неблагородные металлы почти не мешают осаждению, в то время как иридий (+4) образует малорастворимую соль гексахлороиридат аммония (ГХИА), поэтому в его присутствии образуется смесь осадков платины и иридия, которую невозможно очистить переосаждением. Иридий (+4) легко восстанавливается до иридия (+3), не мешающего осаждению, но количественное осаждение ГХПА, как указано выше, возможно только в присутствии окислителя. Таким образом, при совместном присутствии платины и иридия их осаждение в виде ГХПА и ГХИА, пригодных для гравиметрического определения, невозможно.

Целью работы является поиск условий количественного разделения платины и иридия при совместном присутствии и последующем гравиметрическом их определении.

В качестве реагента для осаждения платины в присутствии иридия авторы решили опробовать диметилглиоксим (ДМГ). Из литературных данных [1, 3], а также опыта анализа концентратов платиновых металлов компании «Норильский никель» марок КП-1, КП-2 и ОК известно, что в слабокислом или нейтральном растворе платина образует с ДМГ малорастворимую компактную соль различной окраски — от темной бронзы до фиолетовой.

Имеются сведения о работах по осаждению диметилглиоксिमата платины, по результатам которых указано, что платина осаждается не полностью, а прокаливание осадка обычно сопровождается сильным взрывом [3].

По литературным данным [1], родий, рутений, иридий и серебро не реагируют с ДМГ. Палладий осаждается в виде диметилглиоксिमата, а золото восстанавливается до металла, но способы разделения платины, палладия и золота хорошо изучены и не вызывают затруднений. Кроме того, пробы, в которых необходимо определять платину и иридий гравиметрическим методом, как правило, содержат незначительное количество палладия и золота, не образующих самостоятельные осадки.

В связи с отсутствием образца с необходимым содержанием платины и иридия, в экспериментах использованы смеси растворов платины, палладия и иридия в различных соотношениях.

Методика разделения платины и иридия

Раствор, содержащий платину, палладий и иридий, выпаривают до влажных солей, приливают 15–20 см³ воды и 100 см³ кипящего 1% водного раствора ДМГ, нейтрализуют раствор до появления осадка диметилглиоксिमата платины, нагревают до кипения, выдерживают при температуре 80–90 °С в течение 1–2 час, затем при комнатной температуре в течение 10–12 час, фильтруют, промывают осадок водой. Фильтр с осадком заворачивают в плотный фильтр, помещают в фарфоровом тигле

в холодную муфельную печь. Нагревают печь до 300 °С, выдерживают при этой температуре до полного разложения соли, затем постепенно нагревают печь до 800 °С, выдерживают 20 мин, охлаждают, восстанавливают палладий муравьиной кислотой, горящими спиртом или водородом, металлическую губку растворяют в «царской водке», в растворе определяют платину и палладий известными методами.

В фильтрате после осаждения платины и палладия определяют иридий, например, гравиметрическим методом осаждением в виде ГХИА.

Результаты определения платины, оставшейся в растворе после ее осаждения, и иридия, соосажденного с осадком диметилглиоксимата платины, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа «введено — найдено»

Номер опыта	Введено, мг			Найдено, мг	
	Платина	Палладий	Иридий	Платина в растворе после ее осаждения, мг	Иридий в осадке платины, мг
1	20	50	100	0,69	0,02
2	20	50	100	0,53	0,03
3	50	50	50	0,75	0,01
4	50	50	50	0,90	0,01
5	100	50	50	0,94	0,02
6	100	50	50	0,81	0,01
7	20	50	100	0,16	0,18
8	20	50	100	0,20	0,06
9	50	50	50	0,43	0,18
10	50	50	50	0,28	0,15
11	100	50	50	0,60	0,20
12	100	50	50	0,42	0,16

Примечание. В опытах 1–6 осадок диметилглиоксимата платины очищен пересаживанием, в опытах 7–12 осадок без пересаживания.

Таким образом, найдены условия количественного разделения платины и иридия способом осаждения диметилглиоксимата платины, иридий не мешает осаждению. Осадок фильтруют, прокаливают и взвешивают платину. В фильтрате осаждают иридий хлоридом аммония в виде ГХИА, осадок фильтруют, прокаливают и взвешивают иридий.

Если осадок ДМГ платины загрязнен палладием и золотом, то его растворяют, осаждают платину в виде ГХПА, осадок прокаливают и взвешивают платину.

Предложенный способ может быть использован для разработки методики гравиметрического определения платины и иридия при их совместном присутствии.

Литература

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972, — 614 с.
2. Рюмин А.И. и др. Способ получения аффинированного палладия из платинопалладиевых хлоридных растворов. Патент РФ № 2194085, 2002.
3. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. — М.: Мир, 1963. Ч. 2. — 400 с.

2.2. Сплавы и соединения благородных металлов

Житенко Л.П., Мальцев А.В.

2.2.1. Определение высоких содержаний золота в сплавах и соединениях

В статье рассмотрены методики, а также действующие международные и национальные стандарты, используемые в настоящее время в производственных аналитических лабораториях для определения больших содержаний золота (массовая доля от нескольких процентов до 99,9%) в сплавах и соединениях.

Монографии, посвященные методам определения золота и других благородных металлов [1, 2], опубликованы более 40 лет назад и не содержат сведений о современных методах анализа, но они могут быть использованы как справочный материал по химическим и физико-химическим методам определения больших содержаний золота, т.к. главным требованием к методам анализа сплавов и соединений золота является высокая точность результата: по действующим национальным и международным стандартам на методы определения золота в ювелирных сплавах допустимая разница между двумя параллельными результатами определения массовой доли Au составляет 0,05% (см. табл. 1). При этом длительность и трудоемкость анализа, хотя и имеют существенное значение, не являются главными показателями при выборе метода определения больших содержаний золота.

В обзорных статьях по современным методам определения высоких содержаний золота приведены сведения о работах, опубликованных в 2001–2010 гг. [3, 4].

Тест-методы

Качественные методы обнаружения золота с помощью неорганических и органических реагентов подробно описаны в [1, с. 64–76]. Ниже обсуждаются методы, которые наиболее часто используются в настоящее время.

Метод опробования на пробирном камне [2–5]. Этот неразрушающий и экспрессный метод контроля содержания золота в сплаве является одним из самых древних тест-методов, он был известен уже в VI веке до нашей эры и применяется до сих пор. Метод заключается в исследовании черты, которую оставляет изделие на так называемом пробирном камне. Пробирный камень по своему минералогическому составу относится к кремнистым сланцам, он должен иметь однородный черный цвет, ровное мелкозернистое строение без прослоек кварца и трещин, должен быть устойчивым к воздействию кислот HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Используются также пробирные камни, изготовленные искусственным путем и удовлетворяющие указанным требованиям. Для проведения опробования, кроме пробирного камня, необходимо иметь набор пробирных игл, которые применяются в качестве эталонов и представляют собой пластины из сплавов золота определенной пробы и строго определенного состава. Операцию опробования на пробирном камне осуществляют следующим образом. Образцом испытуемого сплава наносят на поверхность пробирного камня однородную плотную черту длиной 15–20 мм и шириной 2–3 мм. Рядом наносят такую же черту пробирной иглой того же цвета, что и испытуемый сплав, и подходящей по пробе.

Нанесенные полоски при помощи стеклянной палочки смачивают поперек соответствующим реактивом для золота и наблюдают за его действием в течение 15–20 секунд. Затем реактив осторожно снимают с камня фильтровальной бумагой и по степени интенсивности окраски получившегося пятна судят о пробе золота. Стандартный набор пробирных реактивов на золото содержит смеси хлороводородной и азотной кислот в различных соотношениях и раствор золотохлороводородной кислоты. Составы используемых реактивов имеются в литературе, например в [2, 5].

По данным [3, 5] точность этого метода невелика, однако в случае опытных пробиреров погрешность результата может составлять 2–5 проб для стандартных сплавов (что соответствует массовой доле золота 0,2–0,5%); к тому же полученный результат относится к поверхностному слою изделия, поэтому метод подходит только для предварительной оценки пробы сплава перед проведением более точного определения (как правило, методом пробирного анализа).

Методы локального электрохимического анализа [3, 4]. Неразрушающий экспресс-контроль содержания золота на основании измерения электрохимического потенциала поверхности материала может быть выполнен с помощью недорогих портативных электронных приборов (электрохимических детекторов), предназначенных для оценки пробы изделий из драгоценных металлов и сплавов на основании измерения электрохимического потенциала поверхности материала. Поскольку результат измерения зависит не только от содержания золота в изделии, но и от содержания других компонентов сплава, точность этих методов невелика (4–8% [3]), поэтому они подходят только для предварительной оценки пробы сплава.

Рентгенофлуоресцентные тест-методы [3, 4, 6]. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко используется как тест-метод. Специально для быстрой оценки пробы ювелирного изделия выпускаются портативные рентгенофлуоресцентные анализаторы, которые откалиброваны производителем по стандартным сплавам и позволяют за несколько минут измерить элементный состав ювелирного изделия с точностью, превышающей точность опробования на пробирном камне. Как быстрый, неразрушающий, сравнительно недорогой тест-метод, РФА представляет интерес для использования в промышленности, на таможне, в пробирном надзоре, криминалистике, археологии, музеях.

Метод гидростатического взвешивания [3, 4] широко применяется при оценке содержания золота в изделиях, поскольку золото имеет уникально высокое значение плотности ($19,3 \text{ г/см}^3$). Из металлов такое же высокое значение плотности имеют только вольфрам ($19,3 \text{ г/см}^3$) и платина ($21,5 \text{ г/см}^3$). Значение плотности других компонентов золотых сплавов (это обычно Ag, Cu, Ni и др.) существенно ниже. Поэтому метод позволяет отличить чистое или высокопробное золото от низкопробного. Данный метод обычно применяется в сочетании с другими методами (например, с РФА), т.к. оценка состава сплава по его плотности не является надежной. Метод полезен при оценке правильности результата анализа химического состава изделия (один из способов контроля качества результатов анализа – корреляция результатов на разные характеристики объекта), при условии, что изделие изготовлено из двух- или трехкомпонентного сплава и его размер позволяет провести определение плотности. Если плотность материала, рассчитанная по результатам химического анализа сплава, удовлетворительно

совпадает с измеренной плотностью, это является свидетельством правильности проведенного анализа. Такой подход использован для подтверждения правильности результатов определения золота методом РФА в древнегреческих монетах [6] и в ювелирных сплавах [7]. Метод расчета плотности двухкомпонентных сплавов общеизвестен и приведен в различных справочниках. Метод расчета плотности трехкомпонентных сплавов Au-Ag-Cu предложен в [8].

Пробирный анализ (купелирование), гравиметрические и титриметрические методы

Пробирный анализ — методы количественного определения содержания благородных металлов, главным образом золота и серебра, в различных материалах, основанные на свойстве драгоценных металлов хорошо растворяться в расплавленном свинце с образованием легкоплавких сплавов. Пробирный анализ как метод определения золота использовался еще в древнем Египте [3]. Сущность метода состоит в удалении из навески сплава всех неблагородных компонентов. Этот процесс называется купелированием, т.к. для его проведения используют пористые сосуды — капли. Купелирование [2, 3] состоит в плавлении навески анализируемого сплава со свинцом при 850–1225 °С на капли в муфельной печи. В процессе купелирования свинец окисляется до оксида, который окисляет неблагородные металлы, находящиеся в сплаве, растворяет оксиды и вместе с ними поглощается каплей. Благородные металлы остаются на капли в виде королька; взвешивание королька позволяет определить суммарное содержание драгоценных металлов. Для отделения золота от серебра используют прием, который называется квартованием [2, 3]. Для этого купелирование навески золотого сплава проводят с добавлением чистого серебра в количестве, превышающем содержание золота примерно в 2,5 раза (в разных вариантах методики это соотношение составляет от 2 до 2,5). Полученный корольок разваривают в разбавленной HNO_3 , при этом серебро переходит в раствор, а оставшуюся золотую корточку промывают, прокаливают, взвешивают и таким образом определяют содержание золота в сплаве. Наличие платиновых металлов в сплаве усложняет процесс анализа, поскольку эти металлы остаются в корольке. Купелирование такого сплава может приводить к образованию рыхлого королька, а также к появлению темной пленки, «бахромы» или налета в углублении капли или на поверхности королька. В Приложении к стандарту ASTM B562-95 [14], устанавливающему требования к химическому составу аффинированного золота, рекомендуется методика анализа золота 99,5% методом пробирного анализа (купелирования). Несмотря на то, что данная марка золота относится к золоту аффинированному, фактически это сплав золота, содержащий 0,5% других металлов. В указанной методике [14] приводится перечень мешающих элементов (в скобках указано максимально допустимая массовая доля элемента в сплаве): Ni, Fe, Sn (2,0%); W (0,5%); Pd, Pt, Ir, Rh, Ru, Os (0,01%). При растворении серебряно-золотого королька эти металлы переходят в раствор не полностью, частично оставаясь в золотой корточке, что может приводить к завышению результатов анализа по золоту.

Показатели точности метода купелирования в виде допустимой разницы между двумя параллельными определениями (предела повторяемости) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Действующие национальные и международные стандарты на методы определения золота в сплавах

№ стандарта	Название	Метод определения золота	Содержание Au, масс. доля, %	d, масс. доля, % (p = 0,95)	Источник
ГОСТ 12562.1-82	Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота	Кулонометрическое титрование Au(III) электрогенерированным Fe(II)	89—99,9	0,20	[9]
ГОСТ 12563.1-82	Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота	Гравиметрический. Осаждение Au нитритом натрия	50,0—90,0	0,20	[10]
ГОСТ 12564.1-82	Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия, платины	Гравиметрический. Последовательное осаждение Au — нитритом, Pd — диметилглиоксимом, Pt — цинком	59,0—61,0	0,25	[11]
ГОСТ 17234-71	Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра	Пробирный анализ (купелирование)	33,0—99,3	0,05	[12]
ASTM E1335-08 (2017)	Стандартные методы определения золота в слитках методом пробирного анализа (купелирования)	Пробирный анализ (купелирование)	0,5—4,0 20,0—99,0 98,9—99,8	0,05—0,08 0,053	[13]
ASTM B562-95 (2017)	Стандартная спецификация для аффинированного золота. Приложение. Метод пробирного анализа аффинированного золота (купелирование)	Пробирный анализ (купелирование)	99,5	Не указано	[14]
ISO 11426:2014	Ювелирное дело. Определение содержания золота в золотых ювелирных сплавах. Метод купелирования (пробирный анализ)	Пробирный анализ (купелирование)	33,3—99,0 (желтое и красное золото) 58,5—75,0 (белое золото) 99,0 и более	0,05 0,10 0,02	[15]
ISO 15093:2015	Определение драгоценных металлов в ювелирных сплавах золота, платины, палладия 999 пробы — дифференциальный метод с использованием АЭС-ИСП	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Определение массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей	99,9	0,02	[51]

Помимо высокой точности, преимуществами метода являются сравнительно недорогое оборудование и высокая производительность: при проведении рутинного анализа ювелирных изделий с целью клеймения возможно проводить купелирование до 100 проб одновременно и выполнить анализ до 1000 проб в день [3].

Недостатки метода купелирования [4]:

- необходимость отбора пробы, т.е. разрушения изделия;
- длительность и трудоемкость процедуры анализа;
- использование свинца и концентрированных кислот при высоких температурах и связанная с этим высокая токсичность отходящих газов;
- зависимость результата анализа от опытности пробирера;
- невозможность определения всех компонентов сплава.

В современном виде этот метод по-прежнему является самым точным методом определения золота в сплавах и включен как в национальные, так и в международные стандарты на методы анализа [12–15] (табл. 1). Замена метода купелирования на другие методы, не менее точные и производительные, но менее длительные, трудоемкие, токсичные, является актуальной, но пока не решенной, задачей. В этом направлении есть некоторые достижения. Например, для определения больших содержаний золота в сплавах и соединениях наряду с купелированием используются методы атомной спектроскопии (РФА, ААС, АЭС-ИСП). В отдельных случаях удается получить результаты, не уступающие по точности методу купелирования (примеры рассмотрены ниже при обсуждении соответствующих методов). Однако в целом метод пробирного анализа по точности и универсальности пока превосходит другие методы определения золота в сплавах. Современная методика определения золота в ювелирных сплавах методом купелирования содержится в международном стандарте ISO 11426:2014 [15]. В данном стандарте приведены процедуры купелирования:

- тройных сплавов Au-Ag-Cu;
- сплавов, содержащих Ni, Pd;
- сплавов, содержащих более 40% Ag;
- сплавов, содержащих 99,9% Au.

Следует отметить, что для получения указанных в стандарте 11426:2014 показателей точности необходимо использовать контрольные образцы золота с массовой долей Au 99,999%, что усложняет и удорожает процедуру анализа, т.к. в настоящее время золото такой чистоты могут изготавливать далеко не все производители и только по специальному заказу.

Пробирный анализ относится к **гравиметрическим методам** определения золота. Другие гравиметрические методы применяются редко, хотя и являются достаточно точными. Гравиметрические методы определения золота можно разделить на две группы: методы с осаждением металлического золота и методы с осаждением соединения золота точно известного состава. Один из наиболее известных гравиметрических методов определения золота основан на известной реакции восстановления Au до металла шавелевой кислотой. Автор [16] детально исследовал процесс осаждения Au, разработал оптимальный вариант проведения анализа и на основании большого статистического материала достаточно надежно установил, что доверительный интервал среднего результата при 4 параллельных определениях

не превышает $\pm 0,2\%$ (получено для образца с аттестованным значением массовой доли золота 99,64%).

Методика гравиметрического определения золота со щавелевой кислотой [16]. Навеску анализируемого образца золота 100–200 мг растворяют в 10 мл смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) в колбе 50 мл при осторожном нагревании. Упаривают до 1 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl , снова упаривают, повторяют процедуру трижды (избегать упаривания досуха во избежание получения заниженного результата). Добавляют дистиллированной воды до объема около 50 мл, фильтруют на следующий день на плотном фильтре в сосуд объемом 400 мл (фильтр предварительно промывают раствором HCl 0,02 моль/л). Колбу и фильтр тщательно промывают 100 мл раствора HCl 0,02 моль/л, фильтрат помещают в тот же сосуд. Сосуд с раствором помещают на кипящую водяную баню, через 15 мин добавляют смесь 30 мл 10% щавелевой кислоты + 10 мл раствора аммиака (количество аммиака регулируют таким образом, чтобы pH раствора после осаждения золота составляло 4–5). Раствор с осадком Au нагревают в течение 3 ч на водяной бане и оставляют на сутки. Затем фильтруют на плотном обеззоленном фильтре (с известной массой золы), осадок Au на фильтре промывают раствором 0,02 HCl моль/л. Протирают стенки сосуда кусочком фильтра и присоединяют его к осадку. Помещают фильтр с осадком в кварцевый тигель (предварительно прокаленный и доведенный до постоянного веса) и высушивают его под инфракрасной лампой. Затем помещают в холодную муфельную печь и поднимают температуру до 500 °C со скоростью 50 °C за 10 мин, после чего устанавливают температуру 800–850 °C на 30 мин. Охлаждают тигель в эксикаторе с доступом воздуха в течение 60 мин. Взвешивают и повторяют прокаливание тигля с осадком, доводя его до постоянного веса.

В [17] предложен простой гравиметрический метод определения Au в сплавах Au-Ag-Cu осаждением желтого цианата золота раствором KCNO при pH 5–7. Другие компоненты не мешают определению, т.к. цианат меди растворим в избытке KCNO , а серебро не образует осадков. Метод применен для анализа сплава золота 14 карат (т.е. с массовой долей Au 58,5%). Метрологические характеристики метода не приведены.

Действующие в настоящее время стандарты ГОСТ 12563.1-82 [10] и ГОСТ 12564.1-82 [11] включают методику гравиметрического определения золота в сплавах, основанную на его восстановлении до металла нитритом натрия. Эта же реакция восстановления золота нитритом положена в основу методики определения золота в многокомпонентных стоматологических сплавах в присутствии Pt , Pd , In , Ag , Zn , Cu , Fe , Ta с относительной погрешностью, не превышающей 0,3% [18].

Известная реакция восстановления золота гидрохлоридом гидроксилamina (солянокислым гидроксилaminом) до металла использована для разработки гравиметрического определения золота [19]. Серебро при массовой доле в сплаве более 10% мешает определению, т.к. осаждается в виде AgCl . Небольшие количества серебра растворяются в избытке осадителя и не мешают определению золота. Определению также не мешают примеси Zn , Cd , Pb , Mn , Cr , Mo , Ni , Co , Sn . Методика характеризуется высокой точностью. При определении золота в чистом золоте (с массовой

долей Au 99,99%) получено стандартное отклонение повторяемости 0,0027% [19]. Т.е. методика позволяет определять массовую долю основного металла даже в аффинированном золоте.

Методика гравиметрического определения золота с гидроксиламином [19]. Поверхность образца золота очищают смесью 15 мл 98% уксусной кислоты + 2 мл 30% H_2O_2 , затем моют несколько раз дистиллированной водой. Высушивают и берут навеску для анализа массой около 0,2 г с точностью до 0,01 мг. Навеску растворяют в смеси 15 мл HCl + 5 мл HNO_3 + 10 мл деионизованной воды на электрической плитке, упаривая до сиропообразного состояния. Затем добавляют 5 мл HCl или HNO_3 (если присутствует Sn, добавляют HCl во избежание образования осадка метаоловянной кислоты), 50 мл воды и кипятят. К горячему раствору добавляют 10–12 г гидрохлорида гидроксиламина и снова кипятят. Раствор сначала становится бесцветным, а потом образуется желто-коричневый осадок металлического золота. После охлаждения фильтруют осадок на предварительно взвешенном и доведенном до постоянной массы стеклянном фильтре № 4. Осадок промывают 3–4 раза 10%-ным раствором аммиака, затем водой и высушивают при 105 °С до постоянной массы.

Титриметрические методы также используются для определения золота в сплавах и растворах. Из давно известных методов чаще всего используют методы обратного потенциометрического титрования:

- Au (III) восстанавливают до металла избытком гидрохинона, избыток гидрохинона титруют раствором сульфата церия (IV) [20];
- Au (III) восстанавливают до металла избытком FeSO_4 или соли Мора, избыток Fe (II) титруют раствором дихромата калия [21].

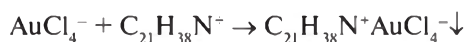
Методики используются в производственных лабораториях, отличаются достаточно высокой точностью.

Методика определения золота методом обратного потенциометрического титрования [21]. Навеску сплава массой 200 мг растворяют в смеси кислот HCl + HNO_3 (3:1), нейтрализуют раствором NaHCO_3 , приливают 0,5–0,7 мл H_2SO_4 (1:1,5), затем 50 мл FeSO_4 (или соли Мора) 0,05 моль/л и титруют избыток Fe (II) раствором 0,01 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Концентрацию и объемы растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Fe (II) устанавливают с точностью до 4 значащих цифр. Расхождение результатов двух параллельных определений массовой доли Au не превышает 0,1%.

Предложена методика определения золота в сплавах методом потенциометрического титрования с тиокарбамидом — известным реагентом, образующим устойчивые и растворимые комплексы с золотом [22]. Использовали платиновый индикаторный электрод и хлосеребряный электрод сравнения. Навеску сплава растворяли в смеси кислот HCl + HNO_3 (3:1) и упаривали дважды с концентрированной HCl для удаления окислов азота. Осадок AgCl не мешал дальнейшему определению. Титровали водным раствором тиокарбамида $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л на автотитраторе METTLER DL25. Правильность результатов проверяли путем анализа стандартного образца сплава золота. Стандартное отклонение повторяемости для содержания золота 58,68% составило 0,0024% [22].

В [23] сделан краткий обзор реакций, пригодных для потенциометрического титрования золота, и предложен метод определения Au в ювелирных сплавах,

в котором в качестве титранта использован хлорид гексацилпиридиния (ГДП). ГДП селективно и количественно осаждает ионы AuCl_4^- по следующей схеме:



Метод впервые описан в 80-х годах. Авторы [23, 24] провели исследования по оптимизации процедуры титрования и подготовке проб к анализу. Растворение проб проводили в микроволновой печи в смеси кислот HCl и HNO_3 . При этом золото полностью переходит в раствор, образующийся осадок AgCl не мешает дальнейшему определению золота. Авторы использовали индикаторный электрод собственного изготовления из спектрально чистого графита, покрытого пленкой диоктилфталата, диспергированного в поливинилхлориде [23]. Дальнейшие исследования показали, что коммерчески доступные электроды, чувствительные к ПАВ, производства фирмы Меттлер-Толедо также могут быть использованы, причем они более стабильно работают по сравнению с самодельными электродами и позволяют точнее определить точку эквивалентности [24]. Получен достаточно большой массив результатов анализа ювелирных сплавов различного состава, содержащих 37,5–91,7% Au. Для оценки показателей точности методики авторы провели межлабораторные испытания шести образцов сплавов белого, желтого и красного золота. Абсолютная разность результатов, полученных предложенным методом и методом купелирования в разных лабораториях, составляла от 0,002 до 0,14% [24], т.е. предложенный метод можно рассматривать в качестве альтернативы методу купелирования.

Методика определения золота методом потенциометрического титрования хлоридом гексацилпиридиния [24]. Навеску образца сплава золота, содержащую 30–50 мг Au и взвешенную с точностью до $\pm 0,01$ мг, растворяют в горячей смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) в мерной колбе объемом 20 мл. Раствор упаривают до небольшого объема, добавляют небольшое количество концентрированной HCl и снова упаривают; повторяют упаривание с HCl еще два раза. Горло мерной колбы служит в качестве холодильника, что позволяет избежать потерей при растворении. Полученный раствор переводят в сосуд для титрования и промывают колбу пятью порциями воды по 2 мл.

Водный раствор титранта (ГДП) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовят ежемесячно и хранят в бутылки из темного стекла. Его концентрацию определяют титрованием стандартного раствора золота, приготовленного из металла чистотой 99,99%. Проводят потенциометрическое титрование на автотитраторе с хлорсеребряным электродом сравнения.

Предложены методики титриметрического определения Au на основе известной реакции взаимодействия Au (III) с раствором трийодида калия с визуальным и амперометрическим способами фиксирования точки эквивалентности. Методики проверены на модельных растворах золотоплатиновых сплавов. Относительная погрешность определения не превышала 5% [25]. Фенилтиомочевина применена для определения золота (III) методом потенциометрического титрования в стандартных растворах. Относительная ошибка определения не превышает 0,23% [26].

Амперометрическое титрование Au (III), Pt (IV) и Pd (II) тиацетамидом предложено для определения этих элементов в сложных смесях, содержащих Ni, Co,

Fe, Cd, Mn и др. [27]. Разработаны методики определения этих металлов на фоне универсального буферного раствора (рН 1,6–2,8). Относительное стандартное отклонение повторяемости результатов определения золота в искусственных смесях, моделирующих растворы промышленных объектов, не превышало 0,020 [27].

Спектрофотометрические и электрохимические методы

Спектрофотометрические методы в настоящее время практически не используются для определения золота. В [28] сделан обзор спектрофотометрических методов определения благородных металлов, опубликованных до 2001 г. Предложены спектрофотометрические методики определения золота, основанные на образовании окрашенных комплексов с морином, бис(салицилальдегид)-*о*-фенилендиамином, диметиламинобензилиденроданином [4]. Методики использованы для определения низких содержаний золота, в частности, в объектах окружающей среды и фармацевтатах.

Спектрофотометрический метод определения Au и Cu в сплавах золота предложен в [29]. Метод основан на сорбции Au (III) из солянокислого раствора на ионообменную полиуретановую пену и гидролизованную полиуретановую пену, которые имеют белый цвет и после сорбции Au (III) приобретают красную окраску. Золото в окрашенном сорбате определяли спектрофотометрически. Предел обнаружения для золота — 4,8 нг/см². Показатели точности метода не приведены.

Из **электрохимических методов** анализа наибольший интерес для определения золота в сплавах представляет кулонометрия как один из методов анализа, обладающих наивысшей точностью [30]. Для определения золота в сплавах и соединениях разработаны кулонометрические методики как при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия), так и при постоянной силе тока (кулонометрическое титрование).

Достоинства метода потенциостатической кулонометрии:

- возможность достижения высокой точности результатов (не хуже точности гравиметрических методов);
- не требуется дорогостоящее оборудование;
- длительность анализа существенно меньше, чем длительность гравиметрических определений;
- аналитический сигнал не требует градуировки по стандартным образцам состава.

Метод потенциостатической кулонометрии предложен для анализа трехкомпонентных ювелирных сплавов, содержащих 50–70% золота, с абсолютной погрешностью +0,1% [31]. Изучено вольтамперометрическое поведение Au (III), Ag (I) и Cu (II) на фоне раствора, содержащего 2 моль/л HCl и 0,1 моль/л KCNS, на платиновом электроде. Найдены условия одновременного определения Au, Ag и Cu в сплавах [31].

Описана методика анализа ювелирных сплавов Au-Ag-Cu с высоким содержанием серебра (более 10%), включающая растворение сплава различными способами (с помощью фторокислителей BrF₃, KBrF₄, либо путем последовательной обработки пробы кислотами HNO₃, HF, HCl + HNO₃) и последующее кулонометрическое

определение Au на Pt-электроде при потенциале 0,40 В электровосстановления Au (III) \rightarrow Au (0) [32]. В качестве фонового электролита использовали 2–4 моль/л HCl с добавлением 5 капель 0,5 моль/л сульфаминовой кислоты (сульфаминовую кислоту добавляли для разрушения оставшейся HNO_3). Для сплава, содержащего 47% Au и 20% Ag, получено стандартное отклонение повторяемости 0,006–0,008% [32].

Кулонометрическое титрование Au (III) электрогенерированным Fe (II) включено в национальный стандарт на метод определения золота в сплавах Au-Pt [9].

Рентгеноспектральные и ядерно-физические методы

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) широко используется не только как тест-метод для быстрой оценки содержания золота в образце, но и как неразрушающий метод количественного определения золота в сплавах. Главными достоинствами метода являются неразрушающий характер, экспрессность и возможность определения всех компонентов сплава. Как правило, проводят анализ методом фундаментальных параметров на энергодисперсионных анализаторах без использования стандартных образцов или с использованием одного-двух стандартных образцов состава [7, 33–40].

В [35] обсуждаются показатели качества методик энергодисперсионного РФА в зависимости от типа детектора и условий проведения измерений. Погрешность метода РФА определяется, в основном, двумя составляющими: погрешностью измерения и погрешностью от неоднородности образца. Известно, что сплавы благородных металлов проявляют более или менее выраженную неоднородность, которая зависит от технологии литья. Погрешность от неоднородности снижают путем проведения параллельных измерений в различных точках образца и усреднения полученных результатов. Погрешность измерения может быть достаточно малой: на современных анализаторах получены значения погрешности 0,1% и менее [35], что сравнимо с погрешностью метода купелирования. Суммарная абсолютная погрешность определения золота в сплавах Au-Ag-Cu методом фундаментальных параметров обычно составляет 0,5–1,5%. При использовании адекватных стандартных образцов состава и соответствующего программного обеспечения метод фундаментальных параметров позволяет получить результаты с более высокой точностью: в работах [35, 40] абсолютная погрешность определения золота в ювелирных сплавах методом РФА составила не более $\pm 0,27\%$.

Показатели качества методик энергодисперсионного РФА, как правило, хуже, чем показатели точности методов РФА с дисперсией по длине волны, методов купелирования, ИСП-АЭС, за исключением отдельных случаев (см. табл. 2). Сравнение результатов определения золота в сплавах, полученных методами РФА и купелирования, поведено в работе [41] на достаточно большом статистическом материале: метод купелирования применяли 62 лаборатории, метод РФА — 60 лабораторий. Статистическая обработка результатов показала, что средние значения массовой доли золота в сплаве для обоих методов различаются незначимо, тогда как стандартные отклонения воспроизводимости S_R различаются существенно: они составили 0,027% и 0,28% для метода купелирования и РФА соответственно при массовой доле Au 58,802%. Приведенные данные демонстрируют правильность метода РФА

и, в то же время, недостаточно высокую прецизионность, т.е. этот метод пока не может использоваться как альтернатива пробирному методу при анализе сплавов.

В [42] исследована прослеживаемость результатов определения золота в сплавах методами РФА. Показано, что в методиках РФА прослеживаемость результатов основана, как правило, на данных производителей оборудования и стандартных образцов, в связи с этим авторы считают, что производители должны предоставлять надежную информацию, необходимую для оценивания прослеживаемости результатов РФА.

Микрозондовые методы локального анализа: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и растровая электронная микроскопия (РЭМ) — использованы при криминалистическом исследовании микрочастиц золотых сплавов [43]. Разработана методика определения количественного состава для частиц золота размером более 0,5 мкм. При анализе частиц сплава золота марки ЗлСрМ 583-80 получена массовая доля Au ($58,2 \pm 0,7$)%. Показаны возможности использования данных о количественном содержании элементов для решения задач идентификации в криминалистике.

Изучена возможность определения золота в сплавах Au-Cu методами **Оже-спектроскопии** и **рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА)** с использованием факторов относительной чувствительности [44]. Относительная погрешность измерений методом Оже-спектроскопии составляла около 10%, методом ЭСХА — 6,9%, на этом основании авторы [44] сделали вывод, что оба метода могут быть использованы для количественного определения Au при анализе поверхности сплавов и изделий. В работе [45] методом ЭСХА проведен анализ поверхности фрагментов средневековых золотых тканей и показано, что золотые нити содержат 94–97% Au, а также Ag, Cu и Rb. Показатели точности методики не приведены.

Возможности метода **гамма-абсорбционного анализа** для определения золота в сплавах золота обсуждаются в работе [46]. На нескольких ювелирных сплавах золота известного состава авторы исследовали влияние условий проведения измерений на точность результатов анализа. Методика определения Au не представлена.

Нейтронно-активационный анализ (НАА) на нейтронах 14 МэВ использован в [47] для определения золота в современных изделиях с целью продемонстрировать коммерческие возможности данного метода для быстрого, неразрушающего определения пробы ювелирных изделий. Предел определения Au составил 2,3 мг. Расширенная неопределенность измерений — менее 2% [47].

Методы атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии

Методы **атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)** в настоящее время редко используются для определения больших содержаний золота в сплавах. Предложен чувствительный и селективный метод определения Au (Ш), основанный на сочетании электротермической ААС (ЭТААС) и жидкостной микроэкстракции с использованием нового экстрагента для Au (III) — дициклогексиламина [48]. Au (III) селективно экстрагировали смесью хлороформа и ацетона, содержащей дициклогексиламин, при pH 1 из раствора с большим содержанием других ионов металлов: Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II), Pt (IV). Золото в экстракте опре-

деляли методом ЭТААС с пределом определения 0,002 мг/л. Метод использовали для определения золота в сплавах платины.

Методы **атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)** с различными источниками возбуждения также применяются для определения больших содержаний золота в его сплавах и соединениях. Среди них чаще всего применяется метод **АЭС с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)**. Этот метод в настоящее время является рутинным методом определения больших содержаний золота. Для однородных образцов ювелирных сплавов золота еще в 90-х годах прошлого века получена достаточно высокая точность анализа: предел повторяемости не более 0,3% [49, 50], т.е. метод АЭС-ИСП в ряде случаев может рассматриваться как альтернатива методу купелирования. Такая точность обеспечивалась следующими условиями [49, 50]:

- использование спектрального буферного раствора ($\text{CuCl}_2 + \text{NaNO}_3$);
- использование внутреннего стандарта (растворов Be, Y или La);
- взвешивание с точностью до 0,001 г аликвотных частей растворов золота и внутреннего стандарта;
- использование адекватных растворов для градуировки;
- высокая стабильность работы спектрометра.

Метод АЭС-ИСП включен в стандарт ИСО 15093:2015 [51] по определению основного металла в сплавах, содержащих 99,9% Au, Pt или Pd (табл. 1). Определение Au по этому стандарту проводится косвенным методом, по разности между 100% и массовой доли суммы примесей: Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ir, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Ti, Zn. Проба сплава растворяется в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), поэтому если имеются примеси, которые не растворяются полностью или частично в данной смеси кислот (главным образом, платиновые металлы), то их определяют суммарно путем взвешивания нерастворенного остатка. Массовую долю нерастворенного остатка прибавляют к сумме массовых долей остальных примесей. Допускаемая разность между двумя параллельными определениями массовой доли золота составляет 0,02% [51]. Стандарт ИСО 15093:2015 рекомендует данную методику в качестве референтной.

Разработана методика АЭС-ИСП определения золота и других компонентов в стоматологических сплавах, но точность этой методики невелика: авторы заявляют относительную погрешность определения золота не более 2,5% [52].

АЭС с тлеющим разрядом (АЭС-ТР) отличается достаточно высокой точностью и экспрессностью анализа. Этот метод обычно применяется для анализа чистых металлов. В литературе имеются сведения о применении АЭС-ТР для анализа сплавов золота [53, 54]. При определении Au в трех- и четырехкомпонентных сплавах [53] образцы сплавов в виде плоских дисков диаметром 40 мм и толщиной 1 мм полировали абразивной бумагой из карбида кремния и промывали метанолом. Определение проводили методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали компоненты сплавов Ag и Cu. Измеряли интенсивности спектральных линий (нм): Au (I) 242,8; Au (I) 312,3; Ag (I) 338,3; Cu (I) 324,7. Параметры работы: источник возбуждения – лампа Гримма, напряжение 600–700 В, ток разряда 4–9 мА, давление аргона 200 Па. Время измерения 30 с. Перед измерением проводили предварительный обжиг образца в течение 10 с. Предел повторяемости результатов определения Au в сплавах с массовой долей

Au 58–92% составил 0,01–0,04% [53], т.е. в данном случае метод по точности не уступает методу купелирования.

Последние годы большое количество публикаций посвящено определению золота методом **лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС, laser induced breakdown spectrometry, LIBS)**. Пока достигнутые показатели точности метода недостаточно высоки, поэтому, большое количество работ посвящено оценке и способам улучшения метрологических характеристик метода ЛИЭС, особенно при анализе современных ювелирных сплавов и изделий, когда необходимо установить содержание золота (пробу) с высокой точностью. В работах последних лет анализ ювелирных золотых сплавов методом ЛИЭС проводят, в основном, двумя способами:

- методом частных наименьших квадратов (МЧНК, partial least squares, PLS) с использованием адекватных стандартных образцов состава [55–60];
- безэталонным способом, основанным на анализе эмиссионных спектров и их обработке с помощью специально разработанных математических моделей [61–65].

В работе [60] проведена оценка метрологических характеристик метода ЛИЭС-МЧНК при анализе ювелирных сплавов на довольно большом статистическом материале. Исследовали 90 различных образцов сплавов золота и 17 стандартных образцов с аттестованным содержанием Au. Показано, что в при массовой доле золота более 50% относительная погрешность определения составляет около 0,8% [60].

Проведено сравнение метода ЛИЭС-МЧНК с методами пламенной ААС, АЭС-ИСП и атомной сканирующей микроскопии при определении Au и Ag в ювелирных сплавах [66]. Исследованы 17 сплавов с массовой долей Au 50–99,9%. Получены показатели точности метода ЛИЭС, сравнимые с показателями точности метода АЭС-ИСП. На этом основании авторы делают вывод о возможности применения метода ЛИЭС для определения пробы ювелирных золотых сплавов [66].

Авторы [58, 59] утверждают, что метод ЛИЭС позволяет проводить анализ сплавов золота с точностью, сравнимой с точностью метода купелирования. Однако приведенные результаты показывают, что в этих работах получена абсолютная погрешность определения Au методом ЛИЭС на уровне 0,3–3%, т.е. существенно больше погрешности метода купелирования. Тем не менее, использование методов ЛИЭС в ювелирной промышленности представляет интерес, т.к. эти методы:

- являются экспрессными и позволяют выполнять анализ *in situ*;
- являются многоэлементными и позволяют определить все компоненты сплава, включая примеси;
- практически неразрушающие (кратер от воздействия лазера на поверхность образца имеет форму сферы глубиной около 50 мкм и объемом около $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$ [62]);
- позволяют оценить пространственное распределение элементов в материале;
- допускают совмещение анализа с другими процессами производства, например, с лазерным клеймением изделия, что позволит значительно снизить стоимость анализа.

Сравнительно недавно разработан безэталонный способ анализа сплавов золота методом ЛИЭС [61], который основан на анализе эмиссионных спектров и их обработке с помощью специально разработанных математических моделей.

Таблица 2. Некоторые методы определения золота в сплавах, опубликованные в 2001–2017 гг.

Метод анализа	Краткая характеристика метода	Содержание Au, масс. доля, %	Предел повторяемости, масс. доля, %	Источник
Гравиметрия	Восстановление Au (III) до металла щавелевой кислотой, pH 4–5	До 99,9	0,2	[16]
	Восстановление Au (III) до металла солянокислым гидроксиланином	До 99,99	0,007	[19]
Потенциометрическое титрование	Au (III) восстанавливают до металла избытком гидрохинона, избыток гидрохинона титруют раствором сульфата церия (IV)	33–98	0,06	[20]
	Au (III) восстанавливают до металла избытком Fe (II), избыток Fe (II) титруют раствором $K_2Cr_2O_7$	33–98	0,10	[21]
	Au (III) титруют раствором тиокарбамида	До 99,9	0,0066	[22]
	Осадительное титрование $AuCl_4^-$ раствором хлорида гексадецилпиридина, pH 1	37–92	0,008	[24]
Амперометрическое титрование	Для сложных смесей с Ni, Co, Fe, Cd, Mn и др. Au (III) титруют раствором тиоацетамида; pH 1,6–2,8	–	0,055	[27]
Потенциостатическая кулонометрия	Au (III) → Au (0) Pt-электрод, фон 2M HCl + 0,1M KCNS, определение Au, Ag, Cu из одной пробы	50–70	0,1	[31]
	Au (III) → Au (0); Pt-электрод; фон 2–4 моль/л HCl + сульфаминовая кислота; E = 0,40 В	30–90	0,017–0,022	[32]
РФА энергодисперсионный	Вольфрамовый анод, кремниевый полупроводниковый детектор, время измерения 60 с, метод фундаментальных параметров	50–99	0,06–0,44	[40]
Нейтронно-активационный	Нейтроны 14 МэВ, реакция $^{197}Au(n, \gamma)$ 197 мАу, время облучения 1 мин	75–90	< 2	[47]
АЭС-ИСП	Спектроскопический буферный р-р $CuCl_2 + NaNO_3$; внутренний стандарт – иттрий; эмиссионные линии (нм): Au – 267,6; Y – 371,03. Время интегрирования 5 с. Определение Au и Ag из одной пробы	50–90	0,1	[49]
АЭС с тлеющим разрядом	Образцы в виде плоских дисков диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Внутренние стандарты Ag и Cu. Напряжение 600–700 В, ток разряда 4–9 мА давление аргона 200 Па. Предварительный обжиг 10 с, время измерения 30 с. Линии Au (I) 242,8; Au (I) 312,3; Ag (I) 338,3; Cu (I) 324,7	50–90	0,01–0,04	[53]
ЛИЭС	Лазер Nd:YAG, 532 нм. Градуировка по 17 стандартным образцам сплавов Au. Использование МЧНК-модели	75–99,8	0,8	[60]
МС-ИСП с лазерной абляцией	Квадрупольный ИСП-масс-спектрометр, лазер Nd:YAG (213 нм) или титан-сапфировый (265 нм), градуировка по твердым стандартным образцам сплавов, нормализация результатов к 100%	60–80	0,8–4,1	[67]

Способ не требует применения стандартных образцов состава и является экспрессным (время анализа 1 образца — 15 сек). Авторы получили стандартное отклонение повторяемости порядка 0,1%, т.е. близко к точности купелирования [61]. Однако, в других работах, использовавших этот способ [62–65], такую точность получить не удалось, абсолютная погрешность результатов определения золота составляла 0,8–2,5%.

Методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) применяются, в основном для определения примесей в сплавах, но вариант МС-ИСП с лазерным отбором проб (лазерной абляцией) используется также для определения основных компонентов. В [67] проведено исследование химического состава и однородности двух образцов сплавов золота с целью их использования в качестве градуировочных образцов при определении основных компонентов (Au, Ag) и примесей в золотых изделиях Перу доколумбовой эпохи методом квадрупольной МС-ИСП с лазерной абляцией. В качестве внутреннего стандарта использовали матрицу. Измеренная массовая доля золота в изделиях составляла 54–83% (стандартное отклонение повторяемости 0,3–1,5%). Показана возможность использования градуировки по стандартным растворам в качестве альтернативы градуировке по твердым образцам. Поскольку размер кратера от воздействия лазера очень мал и составляет примерно 50 мкм [67], метод МС-ИСП с лазерной абляцией может быть отнесен к неразрушающим методам анализа.

Коллоидные растворы золота исследованы в [68] методом МС-ИСП. Измерения проводили по иону $^{197}\text{Au}^+$. Предел определения размера коллоидных частиц золота составил 25 нм, по разработанной методике может быть обнаружена одна коллоидная частица в 1 мл раствора.

Метод Кнудсеновской высокотемпературной масс-спектрометрии с градуировкой по стандартным образцам применен для определения пробы золотых сплавов 18 карат (75% Au) [69, 70]. Использовали навеску сплава 50–250 мг. Подготовка образца к анализу включала только очистку поверхности спиртом. Точность определения составила 0,15% для трехкомпонентного сплава Au-Ag-Cu и 1,3% для четырехкомпонентных сплавов, содержащих Zn и Sn.

В табл. 2 приведена информация по опубликованным в последние годы методам определения золота в сплавах, для которых оценены показатели качества.

Литература

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
2. Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Оробинская В.А. и др. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник. 2-е изд. — М.: Металлургия, 1978. — 432 с.
3. Corti C.W. Assaying of gold jewellery — Choice of technique // Gold Technol. 2001. № 32. — Р. 20–30
4. Житенко Л.П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. — С. 3–12.
5. Марченков В.И. Ювелирное дело: Практик. пособие. 3-е изд., перераб и доп. — М.: Высшая школа, 1992. — 256 с.
6. Milazzo M. Radiation application in art and archaeometry. X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analysis // Nucl. Instr. and Meth. B. 2004. V. 213. — P. 683 692.

7. Hui Li, Shao Jun Shi, Xuan Wang, Yong Zhu, Ning Yu, You Jian Wang. Determination of Gold in Gold Jewelry Alloys by a Synthesis Method // *Advanced Materials Research*. 2015. V. 1120–1121. – P. 1350–1355.
8. Kraut J.C., Stern W.B. The Density of Gold-Silver-Copper Alloys and its Calculation from Chemical Composition // *Gold Bulletin*. 2000. V. 33. № 2. – P. 52–55.
9. ГОСТ 12562.1-82. Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота (С Изм. № 1).
10. ГОСТ 12563.1-82. Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота (С Изм. № 1).
11. ГОСТ 12564.1-83. Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия (С Изм. № 1).
12. ГОСТ 17234-71. Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра (С Изм. № 1).
13. ASTM E1335–08 (2017) Standard test methods for determination of gold in bullion by fire assay cupellation analysis.
14. ASTM B562-95 (2017) Standard Specification for Refined Gold.
15. ISO 11426:2014 Jewellery – Determination of gold in gold jewellery alloys – Cupellation method (fire assay).
16. Różycki C. Gravimetric determination of gold // *Chemia Analityczna*. 1982. V. 27. – P. 367–371.
17. Souaya E.R., Ramsis M.N. A new, simple, and rapid method for the quantitative separation and determination of gold in gold-silver-copper alloys // *Microchem.J.* 1989. V. 39. № 2. – P. 190–193.
18. Исхакова Г.Р., Крутикова А.С., Курбатова И.Б., Студенок Е.С., Ермаков А.В. Определение основного компонента в стоматологических сплавах на основе золота // XIX Международная Черняевская конф. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: тез. докл. – Новосибирск, 2010. Ч. 1. – С. 154.
19. Singh N. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method // *SpringerPlus*, 2012. – 1:14.
20. Soundar Rajan S.C., Appala Raju N. Titrimetric determination of gold by precipitation with hydroquinone // *Talanta*. 1975. V. 22. № 2. – P. 185–189.
21. Андронов В.П., Высоцкий Л.А., Маренков Е.А. Опробование драгоценных металлов в полуфабрикатах, изделиях и отходах производства. – М.: Металлургия, 1980. – С. 209–210.
22. Житенко Л.П., Рысев А.П., Хомутова Е.Г., Соломонова А.С. Определение золота в сплавах методом потенциометрического титрования с тиокарбамидом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1998. Т. 64. № 4. – С. 1–3.
23. Caporali S., Bellandi S., Innocenti M., Lopilato O., Romualdi L. and Pezzatini G. Determination of gold in alloys via potentiometric titration; an alternative to the fire assay // *Gold Bull.* 2010. V. 41. № 2. – P. 122–130.
24. Pezzatini G., Caneschi M., Innocenti M., Bellandi S., Lastraioli E., Romualdi L., Caporali S. Determination of Gold in Jewellery Alloys via Potentiometric Titration. Procedure Standardization and Results Benchmarking // *Current Anal.Chem.* 2011. V. 7. № 4. – P. 277–285.
25. Супрунович В.И., Ярошенко М.В. Экспрессное определение золота (III) в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией конечной точки титрования // *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 1. – С. 24–26.



26. Дарбинян Г.Г., Алексанян М.С., Хачатрян А.Г. Потенциометрическое и амперометрическое определение золота (III) и платины (IV) аллил- и фенилтиомочевинами // Химический журнал Армении. 2015. Т. 68. № 2. — С. 226–232.
27. Геворкян А.М., Яхшиева З.З. Оптимизация условий амперометрического определения некоторых благородных металлов раствором тиаоацетамида // Химическая промышленность. 2010. Т. 87. № 2. — С. 85–88.
28. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 11. — С. 1158–11175.
29. Moawed E.A., Burham N., El-Shahat M. F. Selective Separation and Determination of Copper and Gold in Gold Alloy Using Ion Exchange Polyurethane Foam // J. Liquid Chromatogr. and Rel. Technol. 2007. V. 30. № 13. — P. 1903–1914.
30. Левченко Ю.Н., Терентьев Г.И., Герасимова Н.Л., Кузнецова М.Ф., Ким Н.А., Скутина А.В. Кулонометрическое титрование – эффективный и высокоточный метод определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава веществ (материалов) и веществах высокой чистоты // Стандартные образцы. 2005. № 1. — С. 21–26.
31. Демкин А.М. Определение золота, серебра и меди в сплавах на основе золота с применением потенциостатической кулонометрии // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 6. — С. 649–656.
32. Езерская Н.А., Суховерхов В.Ф., Житенко Л.П., Киселева И.Н., Афанасьева М.В., Подзолко Л.Г. Кулонометрическое определение золота в ювелирных сплавах с высоким содержанием серебра после их растворения с помощью фторсодержащих реагентов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63. № 3. — С. 1–5.
33. Фесенко А.В., Миловзоров Н.Г. Изучение возможностей метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по энергии при криминалистическом исследовании трехкомпонентных ювелирных золотых сплавов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 2. — С. 3–5.
34. Jalas P., Ruottinen J.-P., Hemminki S. XRF analysis of jewelry using fully standardless fundamental parameter approach // Gold Technology. 2002. № 35. — P. 28–34.
35. Rößiger V., Nensel B. Non destructive analysis of gold alloys using energy dispersive X-ray fluorescence analysis // Gold Bulletin. 2003. V. 36. № 4. — P. 125–137.
36. Marucco A. Low-energy ED-XRF spectrometry application in gold assaying // Nucl. Instr. and Meth. B. 2004. V. 213. — P. 486–490.
37. Sándor Zs., Gresit I., Junász M.K. X-ray fluorescence analysis of medieval gold coins and jewellery // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 256. № 2. — P. 283–288.
38. ernohorský T., Pouzar M., Jakubec K. ED XRF analysis of precious metallic alloys with the use of combined FP method // Talanta. 2006. V. 69. № 3. — P. 538–541.
39. Cesareo R., Brunetti A., Ridolfi S. Pigment layers and precious metal sheets by energy-dispersive X-ray fluorescence analysis // X-Ray Spectrom. 2008. V. 37. — P. 309–316.
40. Jurado-Lopez A., Luque de Castro V.D., Perez-Morales R. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to jewellery samples determining gold and silver // Gold Bulletin. 2006. V. 39. № 1. — P. 16–21.
41. Jotanovi A., Memi M., Suljagi J., Huremovi J. Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy // Bull. Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina. 2012. V. 38. — P. 13–18.
42. Majcen N., Majer M., Grabec ve gl I., De Bièvre P. Traceability of results of measurements of gold in precious metal alloys by XRF // Acta Chim. Slov. 2002. V. 49. — P. 187–194.

43. Кучкин А.В., Миловзоров Н.Г., Фесенко А.В., Харьков Н.Е. Исследование частиц золота методом рентгеноспектрального анализа в криминалистике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 12. — С. 3–5.
44. Tanuma S., Kimura N. Quantitative Auger and X-ray Photoelectron analysis of Au-Cu alloys with three kinds of relative sensitivity factors // J. Surf. Analysis. 2003. V. 10. № 2. — P. 163–167.
45. Zazhigalov A.V., Balakin S.A., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A. Investigation of gold tissues surface from the cathedral of assumption (Kyiv) sarcophagus // Хім. Фіз. Технол. Поверхні. 2010. Т. 1. № 2. — С. 209–218.
46. Kurtulu A., Turul A.B. Gold analysis by the gamma absorption technique // Appl. Radiat. Isotopes. 2003. V. 58. № 1. — P. 5–8.
47. Aksoy A., Ahmed M. 14 MeV neutron activation analysis of gold jewellery // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 256. № 2. — P. 369–371.
48. Shigehiro Kagaya, Daisuke Takata, Torajiro Yoshimori, Takaki Kanbara, Koji Tohda. A sensitive and selective method for determination of gold (III) based on electrothermal atomic absorption spectrometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction using dicyclohexylamine // Talanta. 2010. V. 80. № 3. — P. 1364–1370.
49. Brill M., Wiedermann K.-H. Determination of gold in gold jewellery alloys by ICP spectrometry // Gold Bull. 1992. V. 25. № 1. — P. 13–26.
50. Житенко Л.П., Озерова Л.Е. Определение золота и серебра во вторичном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. № 4. — С. 460–462.
51. ISO 15093:2015 Jewellery – Determination of precious metals in 999 0/00 gold, platinum and palladium jewellery alloys – Difference method using ICP-OES.
52. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Павликова И.В., Курбатова И.Б. Анализ стоматологических сплавов «Витирей» // XIX Международная Черняевская конф. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: тез. докл. — Новосибирск, 2010. Ч. 1. — С. 200.
53. Senofonte O., Caroli S. Determination of gold in precious alloys by glow discharge atomic emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. — P. 869–872.
54. Harville T. R., Marcus R. K. Analysis of Precious Metal Alloys by Radio Frequency Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry // Anal. Chem. 1995. V. 67. — P. 1271–1277.
55. Garcia-Ayuso L.E., Amador-Hernández J., Fernández-Romero J.M., Luque de Castro M.D. Characterisation of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 457. — P. 247–256.
56. Jurado-López A., Luque de Castro M.D. Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys // Appl. Spectrosc. 2003. V. 57. № 3. — P. 349–352.
57. Jurado-López A., Luque de Castro M.D. Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry. Part II: quantitative characterization of goldfilled interface // Talanta. 2003. V. 59. — № 2. P. 409–415.
58. Galbacs G., Jedlinski N., Csen G., Galbacs Z., Turi L. Accurate quantitative analysis of gold alloys using multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy and a correlation-based calibration method // Spectrochim. acta. Part B. 2008. V. 63. № 5. — P. 591–597.
59. Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Tognoni E. Comments on paper «Accurate quantitative analysis of gold alloys using multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy and a correlation-based calibration method» // Spectrochim. acta. Part B. 2009. V. 64. № 4. — P. 357–358.

60. Ortiz M.C., Sarabia L., Jurado-López A., Luque de Castro M.D. Minimum value assured by a method to determine gold in alloys by using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least-squares calibration model // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 515. — P. 151–157.
61. Corsi M., Cristoforetti G., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by Laser Induced Plasma Spectroscopy // *The European Phys. J. Part D*. 2001. V 13. № 3. — P. 373–377.
62. Бельков М.В., Бураков В.С., Кирис В.В., Кожух Н.М., Райков С.Н. Безэталонный лазерный спектральный микроанализ сплавов золота // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2005. Т. 72. № 3. — P. 352–357.
63. Burakov V.S., Raikov S.N. Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B*. 2007. V. 62. № 3. — P. 217–223.
64. Dzyubcnko M.I., Kolpakov S.N., Kulishenko D.F., Priyomko A.A. Rapid analysis of emission spectra for gold alloys // *J. Appl. Spectrosc.* 2010. V. 77. № 2. — P. 279–284.
65. Shoursheini S.Z., Sajad B., Parvin P. Determination of gold fineness by laser induced breakdown spectroscopy with the simultaneous use of CW-CO₂ and Q-SW Nd:YAG lasers // *Optics and Lasers in Engineering*. 2010. V. 48. № 1. — P. 89–95.
66. Jurado-López A., Luque de Castro M. An atypical interlaboratory assay: Looking for an updated hallmark (-jewelry) method // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 372. № 1. — P. 109–114.
67. Kovacs R., Schlosser S., Staub S.P., Schmiderer A., Pernicka E., G nter D. Characterization of calibration materials for trace element analysis and fingerprint studies of gold using LA-ICP-MS // *JAAS*. 2009. V. 24. — P. 476–483.
68. Degueldre C., Favarger P.Y., Wold S. Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 555. № 2. — P. 263–268.
69. Bardi U., Niccolai F, Tosti M., Tolstogouзов A. Gold assay with Knudsen effusion mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* 2008. V. 273. № 3. — P. 138–144.
70. Толстогузов А.Б. Кнудсеновская высокотемпературная масс-спектрометрия: количественный анализ ювелирных сплавов и их компонентов // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т5N1. — <https://mass-spektrometria.ru/pre-5n1-knudsen/>

Гольдштрах М.А., Житенко Л.П.

2.2.2. Определение высоких содержаний серебра в сплавах и соединениях

В статье рассмотрены действующие международные и национальные стандарты, используемые в настоящее время в производственных аналитических лабораториях для определения больших содержаний серебра (массовая доля от нескольких процентов до 99,9%) в сплавах и соединениях, а также научные публикации на эту тему. Основное внимание уделено публикациям, в которых оценены показатели качества предложенных методик определения серебра.

Монография, посвященная аналитической химии серебра [1], опубликована более 40 лет назад и не содержит сведений о современных методах анализа, но она до сих пор незаменима как справочник по химии серебра, а также по химическим и

физико-химическим методам его определения. В обзорной статье [2] рассмотрены стандарты и научные публикации по методам определения больших содержаний серебра в сплавах и изделиях за период 2010–2015 гг.

Тест-методы

Качественные методы обнаружения серебра с помощью неорганических и органических реагентов подробно описаны в [1, с. 46–63]. Небольшие обзоры по тест-методам определения серебра имеются в [3, 4].

Одним из самых древних тест-методов является метод опробования на пробирном камне [2]. Это неразрушающий и экспрессный метод контроля содержания благородных металлов, в том числе серебра, в сплавах и изделиях, который заключается в исследовании черты, оставляемой изделием на пробирном камне. Основные требования к минералам, которые могут использоваться в качестве пробирного камня, описаны в статье «Определение больших содержаний золота в сплавах и соединениях» в настоящем сборнике. На поверхность пробирного камня наносят образцом испытуемого сплава серебра однородную плотную полоску. Нанесенную полоску смачивают реактивом для серебра (раствором дихромата калия, раствором AgNO_3 , раствором HNO_3 с добавлением HCl) и по интенсивности окраски получившегося пятна судят о содержании серебра. Высокопробное серебро (массовая доля Ag в сплаве не менее 60%) под действием раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает темно-красное пятно Ag_2CrO_4 (чем ярче пятно, тем выше проба серебра). Под действием раствора AgNO_3 на полоске сплава серебра образуется серовато-белый налет, интенсивность которого по мере снижения содержания серебра в сплаве усиливается до серо-пепельного цвета [3]. Метод опробования на пробирном камне до сих пор используется для определения или подтверждения пробы серебра в серебряных изделиях.

Довольно часто используемым тест-методом является капельный метод: на чистую поверхность металла наносят каплю раствора HNO_3 с последующим добавлением капли HCl на то же место; при этом образуется белый творожистый осадок AgCl , растворимый в избытке аммиака [3, с. 415].

Очень часто в качестве тест-метода используют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) как наиболее простой, универсальный и экспрессный метод определения качественного состава материалов и изделий, в том числе серебряных, с использованием портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов, которые нашли широкое применение в таможенном контроле, пробирном надзоре, в аналитических лабораториях [2].

Гравиметрические и титриметрические методы

Поскольку серебро является драгоценным металлом, точность его определения имеет большое значение, поэтому в современных лабораториях часто используются классические методы анализа (пробирный анализ, гравиметрия, титриметрия), несмотря на их длительность и трудоемкость. В большинстве лабораторий для определения больших содержаний серебра используются стандартизованные методики, включенные в международные или национальные стандарты на методы анализа. В табл. 1 приведены действующие в настоящее время стандарты на методы определения больших содержаний серебра в сплавах и соединениях.

Таблица 1. Действующие национальные и международные стандарты на методы определения серебра в сплавах и соединениях

№ стандарта	Название	Метод определения серебра	Интервал содержания Ag, масс. доля, %	d, масс. доля, % (P=0,95)	Источник
ГОСТ 1277-75	Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. Раздел 3. Методы анализа	Гравиметрический. Осаждение AgCl	—	0,1	5
ГОСТ 12555.1-83	Сплавы серебрено-платиновые. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag (I) раствором NaCl	30,0—97,0	0,25	6
ГОСТ 12558.1-78	Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag (I) раствором KI в аммиачной среде	15—40 свыше 40	0,15 0,25	7
ГОСТ 12560.1-82	Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра		35,4—35,6	0,15	8
ГОСТ 12561.1-78	Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра		35,4—36,6	0,15	9
ГОСТ 16321.1-70	Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра.	Потенциометрическое титрование Ag (I) раствором NaCl	49,5—80,0 свыше 80	0,10 0,15	10
ГОСТ 16882.1-71	Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag (I) раствором NaCl	10,0—72,0	0,15	11
ГОСТ 16883.1-71	Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag (I) раствором NaCl	8,0—71	0,15	12
ГОСТ 17234-71	Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра	Пробирный (купелирование)	0,3—42,0	0,10	13
ГОСТ 28353.3-2017	Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа	Атомно-абсорбционный в пламени. Косвенное определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	Не менее 99,8	—	14
ГОСТ 34369-2017	Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра	АЭС с искровым возбуждением. Косвенное определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	Не менее 99,5	—	15
ГОСТ 28353.2-2017	Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой	АЭС-ИСП. Косвенное определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	Не менее 99,8	—	16
ГОСТ 28353.1-2017	Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра	АЭС с дуговым возбуждением. Косвенное определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	Не менее 99,5	—	17

Таблица 1 (окончание)

№ стандарта	Название	Метод определения серебра	Интервал содержания Ag, % масс. доля, %	d , масс. доля, % ($P=0,95$)	Источник
ISO 1 1427:2014	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах — волюметрический (потенциометрический) метод с использованием бромида калия	Потенциометрическое титрование Ag(I) раствором KBr	80,0—92,5	0,1	18
ISO 13756:2015	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах — волюметрический (потенциометрический) метод с использованием хлорида натрия или хлорида калия	Потенциометрическое титрование Ag(I) раствором NaCl или KCl	80,0—92,5	0,1	19
ISO 15096:2014	Определение серебра в ювелирных сплавах серебра 999 пробы — определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	АЭС-ИСП. Определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	99,9—99,99	0,01	20



Из таблицы следует, что основными стандартизованными методами являются методы гравиметрии и потенциометрического титрования [5–11, 18, 19]. Для анализа сплавов, содержащих 99,9% Ag, в международном стандарте ИСО 15096:2014 [20] предусмотрен косвенный метод: массовую долю Ag рассчитывают по разности 100% и суммы массовых долей остальных компонентов сплава (элементов-примесей), каждый из которых определяют методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Следует отметить, что большинство действующих национальных стандартов России на методы определения серебра в сплавах устарели по форме и содержанию и нуждаются в переработке, поскольку не соответствуют современным требованиям к стандартам на методы анализа. При этом методы, которые в них используются, по-прежнему актуальны и могут быть использованы в новых редакциях стандартов.

Метод пробирного анализа (купелирования) [2, 3] используют при определении золота и серебра в золотых ювелирных сплавах, лигатурном золоте, сплавах Доре и других сплавах, содержащих серебро. Выполнение купелирования описано в статье «Определение больших содержаний золота в сплавах и соединениях» в настоящем сборнике. В результате процедуры купелирования получают королек золото-серебряного сплава, который обрабатывают азотной кислотой, при этом серебро переходит в раствор, а золото остается в нерастворенном остатке. По ГОСТ 17234-71 [13] определяют серебро в полученном растворе либо методом потенциометрического титрования раствором NaCl, либо гравиметрическим методом, осаждавая AgCl с последующим восстановлением гидрохиноном до металлического серебра.

Гравиметрические методы определения серебра до сих пор не устарели и довольно часто используются, благодаря высокой точности. Гравиметрический метод определения серебра осаждением в виде AgCl включен в методику анализа AgNO₃ по ГОСТ 1277-75 [5] и в методику анализа золотосеребряных сплавов по ГОСТ 17234-71 [13].

Методика гравиметрического определения серебра в AgNO₃ [5]. Азотнокислый раствор соли серебра, содержащий около 3 г Ag, нагревают до кипения и приливают осторожно при постоянном перемешивании 40 см³ раствора HCl с массовой долей 4%. Нагревание продолжают до тех пор, пока осадок не соберется в комки, после чего дают осадку отстояться в течение 3 ч в затемненном месте на водяной бане. Осадок количественно переносят на стеклянный фильтр № 4, предварительно высушенный до постоянной массы (массу определяют с точностью до 0,0001 г), промывают на фильтре разбавленной 1:100 HNO₃ до отрицательной реакции промывных вод на ионы хлора (проверяют с помощью раствора AgNO₃) и затем промывают двумя порциями холодной дистиллированной водой по 10 см³. Тигель с осадком сушат сначала при 100°C не менее 2 ч, а затем при 130 °C до постоянной массы. Допускаемая абсолютная погрешность результата анализа ±0,06% ($P=0,95$), предел повторяемости 0,1%.

В работе [21] предложен гравиметрический метод определения серебра в различных материалах. Метод основан на известной реакции восстановления серебра из раствора солянокислым гидроксиламином в аммиачной среде. Определению не мешают Cu, Cd, Ni, Pb, Zn при их массовой доле в анализируемом материале до 10%. Авторы [21] отмечают, что предложенный метод отличается простотой вы-

полнения и высокой точностью результатов. При определении серебра в чистом серебре (массовая доля серебра 99,8–99,9%) расширенная неопределенность результатов не превышала 0,2%. Результаты анализа более сложных объектов авторы не привели.

Методы потенциометрического титрования используются широко, т.к. отличаются высокой точностью, относительно просты в исполнении, не требуют дорогостоящего оборудования и стандартных образцов состава. Они включены в национальные стандарты большинства стран, а также в международные стандарты на методы определения серебра в сплавах [7–12, 18, 19]. Как правило, проводят прямое титрование раствора пробы, содержащей серебро, растворами хлоридов, бромидов, иодидов калия или натрия.

Методика титриметрического определения серебра [18, 19]. К навеске анализируемого сплава, содержащей 0,3–0,5 г Ag и взвешенной с точностью до 0,0001 г, добавляют 5 мл HNO_3 (плотность 1,2 г/см³) и осторожно нагревают до полного растворения сплава. Затем нагревают для удаления оксидов азота. Охлаждают, добавляют минимальный объем воды, необходимый для обеспечения измерения и перемешивания на конкретном автотитраторе (обычно 20–60 мл). Титруют при постоянном перемешивании раствором NaCl, KCl или KBr с концентрацией 0,1 моль/л. Точную концентрацию титранта определяют титрованием раствора чистого серебра, приготовленного по точной навеске. Проводят два параллельных определения. Допустимая разница между результатами двух параллельных определений не более 0,1%.

Для высокоточного определения серебра в сплавах предложена методика обратного титрования, заключающаяся в растворении пробы сплава в азотной кислоте, обработке анализируемого раствора избытком раствора NaCl и титровании избытка NaCl азотнокислым раствором серебра, который готовили по точной навеске из металлического серебра чистотой не менее 99,995% [22]. Раствор NaCl, добавляемый к пробе, либо взвешивали с точностью до 0,001 г, либо отмеряли бюреткой с точностью не менее 0,001 мл. Использовали хлорсеребряный или сульфидсеребряный электрод сравнения. Точность методики, по утверждению авторов, настолько высока, что дает возможность проводить прямое определение серебра в аффинированном серебре. Относительное стандартное отклонение повторяемости не превышало 0,005%, погрешность анализа составляла 0,01%. К сожалению, авторы [22] не привели подробной процедуры проведения анализа.

Для определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях различных марок предложена методика осадительного потенциометрического титрования Ag (I) раствором KI с индикаторным ионселективным угольно-пастовым электродом (УПЭ), модифицированным сшитым глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозаном [23]. Приведена методика приготовления модифицированного УПЭ, изучены его свойства, показана его высокая селективность к ионам Ag (I). Растворение проб припоев, содержащих 1–7% Ag и различные количества Pb и Sn, проводили в смеси кислот винной, соляной и азотной с последующим добавлением концентрированного раствора аммиака для растворения осадка AgCl. Винная кислота необходима для связывания олова в растворимый тартратный комплекс, препятствующий образованию осадка β-оловянной кислоты. Таким

образом обеспечивали полное растворение проб. С помощью иономера следили, чтобы pH раствора не превышал $9,00 \pm 0,05$. Полученный раствор титровали раствором KI с концентрацией 0,01 моль/л. Относительная погрешность анализа составила 9% ($P = 0,95$) [23].

В [24] показана возможность определения всех трех компонентов сплава Pd-Ag-Cu методом осадительного потенциометрического титрования раствором диэтилдитиокарбамината натрия (DDTC-Na). В качестве индикаторного электрода использовали обратимый к DDTC-иону стеклоуглеродный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Для повышения точности результатов кривые титрования обрабатывали методом фрагментарной линеаризации с помощью специально разработанной программы. При титровании в аммиачно-тартратной среде последовательно осаждаются AgDDTC и Cu(DDTC)_2 с четким проявлением двух скачков на кривой титрования. При этом Pd (II) связан в прочный комплекс $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и не осаждается. Массовую долю Pd в сплаве находят по разнице 100% и суммы массовых долей Ag и Cu, рассчитанных по результатам титрования. Если нужно определить только содержание Ag и Pd, титрование проводят в слабокислой среде. Погрешности результатов определения массовой доли Ag 48% и Pd 20% в сплаве составили 3 и 1% соответственно [24].

Методы атомной спектроскопии

Метод РФА — один из наиболее распространенных и методов экспрессного неразрушающего количественного анализа материалов и изделий, содержащих серебро. Разработчики портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов предлагают готовые методики анализа различных сплавов, в том числе сплавов серебра, на своих приборах. Например, предложена методика определения массовой доли драгоценных металлов в сплавах на основе золота, серебра, платины и палладия методом РФА на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе МетЭксперт [25]. Методика позволяет определять драгоценные металлы, в том числе серебро, в сплавах с абсолютной погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$ [25].

Методы РФА незаменимы при определении содержания серебра в изделиях прикладного искусства и монетах, при исследовании которых не допускается их повреждение.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) использован в новой версии стандарта ИСО для определения серебра в сплавах, содержащих 99,9% серебра [20]. Определяют остальные компоненты сплава, а массовую долю Ag рассчитывают по разности 100% и суммы массовых долей остальных компонентов. Этот стандарт существенно переработан с учетом результатов исследований, согласно которым методика, изложенная в предыдущей редакции стандарта, дает заниженные результаты по ряду элементов-примесей [26]. Изучение поведения элементов-примесей при растворении пробы серебра в азотной кислоте показало следующее [26, 27]:

- целиком в раствор HNO_3 переходят Al, Bi, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Zn;
- Au целиком остается в нерастворенном остатке;
- As, Cr, Fe, Pd, Pt, Rh, Se, Si распределяются между раствором и остатком;

- азотнокислые растворы не всех элементов-примесей достаточно устойчивы: даже в течение одних суток аналитические сигналы для ряда примесей существенно уменьшаются.

Следует отметить, что распределение примесей между раствором и нерастворенным остатком зависит от разных факторов, таких как технология литья серебра, относительное содержание примесей в серебре и др. [26].

Новый вариант методики включает растворение пробы в азотной кислоте, отделение нерастворенного остатка центрифугированием с последующим растворением его в царской водке и определение всех элементов (кроме серебра) в обоих полученных растворах. Результатом анализа по каждому элементу является сумма результатов, полученных для данного элемента в обоих растворах. Вариант этой же методики, пригодный для определения примесей в серебре 99,9–99,99%, предложен в [27].

Методика определения примесей в серебре 99,9–99,99% методом АЭС-ИСП [27]. Навеску серебра массой 0,200 г, взятую с точностью 0,001 г, помещают в полипропиленовые пробирки вместимостью 10 мл и очищают поверхность серебра раствором HCl. Добавляют 0,140 мл азотнокислого раствора Sc с концентрацией 1000 мкг/мл (внутренний стандарт), 4 мл раствора HNO₃ (1:1) и растворяют при нагревании на водяной бане. Затем добавляют воды до объема 10 мл и нагревают на водяной бане еще 15 минут, после чего растворы центрифугируют в течение 5 мин при максимальной скорости центрифуги для отделения нерастворенного остатка. По завершении центрифугирования производят отбор 8 мл раствора над остатком с помощью дозатора и переносят его в полипропиленовую пробирку (раствор 1).

Нерастворенный остаток промывают водой следующим образом: добавляют 5 мл воды, центрифугируют, отбирают 5 мл раствора над нерастворенным остатком с помощью дозатора. Процедуру повторяют 5 раз. Промывные воды соединяют с раствором 1.

К нерастворенному остатку в пробирке с оставшейся водой добавляют 0,7 мл раствора внутреннего стандарта, 5 мл смеси HCl и HNO₃ (3:1), нагревают на водяной бане до полного растворения остатка. Раствор переносят в полипропиленовую колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки раствором соляной кислоты (1:10) и перемешивают (раствор 2).

Растворы 1 и 2 анализируют на содержание всех элементов-примесей. Содержание каждой примеси в серебре рассчитывают как сумму содержаний примеси в растворах 1 и 2.

Методика прямого определения серебра в серебряных сплавах методом АЭС-ИСП предложена в [28]. Благодаря высокой стабильности и чувствительности используемого спектрометра авторам удалось получить требуемую точность анализа без использования внутреннего стандарта. При массовой доле серебра 54,4% в сплаве Ag-Cu-Zn-Sn стандартное отклонение повторяемости составило 0,16% [28].

Метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Метод АЭС с лазерным возбуждением (лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии, ЛИЭС, laser induced breakdown spectrometry, LIBS) предложено использовать для количественного анализа сплавов драгоценных металлов [29], а также в контроле процессов переработки вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы [30].

Таблица 2. Методы определения больших содержаний серебра в сплавах

Метод анализа	Объект анализа	Краткая характеристика метода	Содержание Ag, масс. доля, %	Абс. погрешность $\pm \Delta$ (расширенная неопределенность u), масс. доля, %	Источник
Гравиметрия	Ag 99,8–99,9 %	Весовая форма — Ag металл. Осадитель — солянокислый гидроксилламин, аммиачная среда не мешают Cu, Cd, Ni, Pb, Zn	99,8–99,9	0,2	21
	Ag 99,8–99,9 %	Обратное титрование. Раствор пробы обрабатывают избытком NaCl, избыток NaCl титруют раствором AgNO ₃	99,9	0,01	22
	Сплавы Ag-Sn, Ag-Sn-Pb	Осадительное титрование Ag (I) раствором KI; индикаторный ионселективный модифицированный угольно-пастовой электрод. Растворение пробы сплава в смеси кислот винной, соляной и азотной с последующим добавлением концентрированного раствора аммиака для растворения осадка AgCl		9,0	23
АЭС-ИСП	Сплавы Pd-Ag-Cu	Осадительное титрование р-ром диэтилдитиокарбамината натрия. Стеклоуглеродный индикаторный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения	48	3,0	24
	Ag 99,9 %	Косвенный метод. Определение массовой доли Ag по разности между 100% и суммой массовых долей нормируемых примесей	99,9	0,02	27
ЛИЭС	Сплавы вторичного сырья	Сплавление пробы с медью для получения однотипной матрицы. Измерения на линии Ag 338,3 нм, градуировка по стандартным образцам	1,0	0,08	30
	Древние серебряные монеты (сплавы Ag-Cu)	Косвенный метод. Определение массовой доли Ag по разности между 100% и массовой доли Cu. Лазер Nd:YAG (1064 нм)	Более 90	5	32
РФА	Ювелирные сплавы Ag	Энергодисперсионный портативный спектрометр. Метод фундаментальных параметров	50–90	1,0	25

Для подготовки образцов сплавов с целью получения однотипной матрицы анализируемых и стандартных проб использовали прием, применяемый в РФА, а именно: навеску образца около 5 мг сплавляли с 95 мг меди, получали небольшой слиток толщиной около 1 мм. Измерения проводили на линии Ag 338,3 нм. Погрешность определения на уровне содержаний 10 мг/г Ag (т.е. для массовой доли 1% Ag) составила около 0,8 мг/г. Предел определения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил 0,2 мг/г для всех элементов, включая Ag [30].

Метод ЛИЭС в последние годы используется в исследованиях предметов культурного наследия [31]. Этим методом исследовали коллекцию серебряных древнеримских монет (денарисв) [32] с использованием твердотельного неодимового лазера Nd:YAG (1064 нм). Размер пятна лазера составлял 200 мкм, глубина кратера 3–4 мкм. В этих же монетах определяли содержание серебра методом РФА. Оба метода показали близкие результаты анализа. Монеты изготовлены из сплава Ag-Cu, причем массовая доля Ag в большинстве монет превышала 90%. Для повышения точности анализа методом ЛИЭС проводили определение меди, а содержание серебра рассчитывали как разность между 100% и массовой долей Cu. Исследования показали, что такой косвенный способ определения серебра дает более точные результаты по сравнению с прямым определением, т.к. погрешность прямого определения такой высокой массовой доли серебра методом ЛИЭС составляла около 10% [32].

В табл. 2 приведены некоторые методы определения больших содержаний серебра в сплавах и соединениях, опубликованные в литературе и имеющие достаточно надежно установленные показатели качества.

Литература

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
2. Гольдштрах М.А., Житенко Л.П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний серебра в сплавах и изделиях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. — С. 29–35.
3. Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Оробинская В.А. и др. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник. 2-е изд. — М.: Металлургия, 1978. — 432 с.
4. Odegaard N., Carroll S., Zimmt W.S. Material Characterization Tests For Objects of Art and Archaeology. — London: Archetype Publications Ltd., 2015. — 242 p.
5. ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокисл. Технические условия. Раздел 3. Методы анализа.
6. ГОСТ 12555.1-83. Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра.
7. ГОСТ 12558.1-78. Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра.
8. ГОСТ 12560.1-82. Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра.
9. ГОСТ 12561.1-78. Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра.
10. ГОСТ 16321.1-70. Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра.
11. ГОСТ 16882.1-71. Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра.

12. ГОСТ 16883.1-71. Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра.
13. ГОСТ 17234-71. Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра.
14. ГОСТ 28353.1-2017. Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа.
15. ГОСТ 34369-2017. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра.
16. ГОСТ 28353.2-2017. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
17. ГОСТ 28353.1-2017. Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра.
18. ISO 11427:2014 Jewellery – Determination of silver in silver jewellery alloys – Volumetric (potentiometric) method using potassium bromide.
19. ISO 13756:2015 Jewellery – Determination of silver in silver jewellery alloys – Volumetric (potentiometer) method using sodium chloride or potassium chloride.
20. ISO 15096:2014 Determination of silver in 999 0/00 silver jewellery alloys – Difference method using ICP-OES.
21. Nahar Singh, Sushree Swarupa Tripathy, R.P. Pant, Rashmi, Prabhat K. Gupta. A new, rugged, precise and accurate gravimetry method for the determination of silver in various silver materials // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. № 11. — P. 3682–3688.
22. Evans A. The direct assaying of Ag via potentiometric titration. The LBMA Assaying Seminar. London, 2005.
23. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Раков Д.А. Селективное потенциометрическое определение серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях с индикаторным модифицированным электродом // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 3. — С. 316–327.
24. Шумар С.В., Марьянов Б.М., Смирнова В.В., Зарубин А.Г. Анализ проводникового сплава Pd-Ag-Cu методом потенциометрического титрования // *Заводская лаборатория*. 2005. Т. 71. № 6. — С. 17–19.
25. URL: <http://www.analizator.ru/directions/yuvelirnaya-promyshlennost> // сайт ЗАО «Южполимерметалл-Холдинг» (дата обращения — 20.03.2018).
26. Jodry J.J. From analysis of Reference Materials to a new ISO Standard // *Alchemist*. 2011. V. 62 — P. 3–6.
27. Житенко Л.П., Талдонов Ю.В., Пахомова С.Б., Князькин Г.С., Озерова Л.Е. Определение примесей в серебре методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 6. — С. 16–20.
28. Коньс А., Веласкез С., Шагланова С.Г. Методика определения основного компонента, легирующих и примесных элементов в серебряных сплавах и аффинированном серебре // *Аналитика и контроль*. 2007. Т. 11. № 1. — С. 20–27.
29. Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., Cavalcanti G.H., Palleschi V. Application of LIBS to the analysis of metals // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Springer Series in Optical Sciences. V. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer, 2014. — P. 169–193.
30. Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., Palleschi V., Pace D.M.D., Garcia F.A., Grassi R., Sorrentino F., Carelli G., Francesconi, M. Francesconi, F., Borgogni R. Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling // *Spectrochim. Acta B*. 2012. V. 71–72. — P. 123–126.

31. Anglos D., Detalle V., Cultural heritage applications of LIBS // Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications. Springer Series in Optical Sciences. V. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer, 2014. — P. 531–554.
32. Pardini L., El Hassan A., Ferretti M., Foresta A., Legnaioli S., Lorenzetti G., Nebbia E., Catalli F., Harith M.A., Diaz Pace D., Anabitarte Garcia F., Scuotto M., Palleschi V. X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Roman silver denarii // Spectrochim. Acta B. 2012. V. 74–75. — P. 156–161.

Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Горбатова Л.Д.

2.2.3. Определение высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и соединениях

Рассмотрены действующие международные и национальные стандарты, а также научные публикации по методам анализа, используемым в настоящее время в аналитических лабораториях для определения больших содержаний платиновых металлов (массовая доля от 0,1 до 99,9%) в сплавах и соединениях. Обсуждаются методики, опубликованные после 2000 г., но приведены также и некоторые более ранние работы, содержащие полезные, на наш взгляд, методики с достаточно надежно установленными показателями точности.

Следует отметить, что общее число публикаций, посвященных анализу сплавов платиновых металлов (ПМ) и изделий из них, сравнительно невелико. В монографиях [1–3] рассмотрены методы, разработанные до 2000 г. В последнее время опубликованы обзоры по методам определения больших содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях [4], а также по методам определения рутения [5] и родия [6, 7].

Главной особенностью анализа сплавов и соединений ПМ являются довольно высокие требования к показателям точности результатов анализа. Эти показатели установлены в национальных и международных стандартах на методы анализа сплавов ПМ (табл. 1). Стандарты, указанные в табл. 1, в качестве показателя точности устанавливают допустимую разность между результатами параллельных определений (предел повторяемости d). Из табл. 1 видно, что, например, при массовой доле платинового металла более 20% в стандартном сплаве предел повторяемости d не должен превышать 0,30–0,50%.

Гравиметрические методы

Наиболее высокую точность анализа обеспечивают классические гравиметрические методы, поэтому при анализе сплавов и соединений ПМ во всем мире применяются давно известные гравиметрические методы, несмотря на их длительность и трудоемкость. Методы гравиметрического определения ПМ, опубликованные до 2000 г., подробно рассмотрены в [1, 2]. Ниже приведены гравиметрические методы, которые в настоящее время чаще всего применяются в производственных лабораториях для анализа соединений и сплавов ПМ.

Пробирный метод анализа, который можно отнести к гравиметрическим методам и который широко используется в анализе сплавов золота и серебра, не используется при определении ПМ в сплавах и соединениях.

Таблица 1. Действующие межгосударственные и международные стандарты на методы анализа сплавов платиновых металлов

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и интервал содержания, масс. доля, %	d_i масс. доля, % ($P=0,95$)	Источник
1	2	3	4	5	
ГОСТ 3193-74	Сетки катализаторные из платиновых сплавов. Приложение 2. Методика анализа платино-палладиево-родиевого сплава	Рентгенофлуоресцентный с образцом сравнения платино-палладиево-родиевого сплава	Pd 3,0–5,0 Rh 2,5–4,5	0,08 0,11	8
ГОСТ 12550.1-82	Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обработка раствора сплава избытком трилона Б при pH 5, обратное титрование избытка трилона Б уксусной кислотой с индикатором ксиленоловым оранжевым	Pd 50–92	0,30	9
ГОСТ 12551.1-82	Сплавы платино-медные. Методы определения меди	1. Спектрофотометрический по синей окраске комплекса Cu с аммиаком. 2. Атомно-абсорбционный в пламени. (Pt определяют по разности 100% и массовой доли Cu)	Cu 2,0–3,0 8,0–9,0	0,15	10
ГОСТ 12552.1-77	Сплавы платино-никелевые. Метод определения никеля	Титриметрический визуальный. Обработка раствора сплава избытком трилона Б, обратное титрование избытка трилона Б уксусной кислотой с индикатором ксиленоловым оранжевым. (Pt определяют по разности 100% и массовой доли Ni)	Ni 4,0–30	0,20	11
ГОСТ 12553.1-77	Сплавы платино-палладиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обработка раствора сплава избытком трилона Б при pH 5, обратное титрование избытка трилона Б уксусной кислотой с индикатором ксиленоловым оранжевым.	Pd 10,0–40	0,20	12
ГОСТ 12554.1-83	Сплавы платино-рутениевые. Метод определения рутения	Спектрофотометрический по синей окраске комплекса Ru с тиомочевой	Ru до 12	0,20	13
ГОСТ 12555.1-83	Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl. (Pt определяют по разности 100% и массовой доли Ag)	Ag 30,0–97,0	0,25	14

Таблица 1 (продолжение)

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и интервал содержания, масс. доля, %	d, масс. доля, % (P=0,95)	Источник
1	2	3	4	5	
ГОСТ 12556.1-82	Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия	Спектрофотометрический по желтой окраске хлоридных комплексов Rh	Rh 4,5–10,0 10,0–25,0 25,0–40,5	0,20 0,25 0,30	15
ГОСТ 12558.1-78	Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag (I) в аммиачной среде раствором KI. (Pd определяют по разности 100% и массовой доли Ag)	Ag 15–40 более 40	0,15 0,25	16
ГОСТ 12559.1-82	Сплавы платино-иридиевые. Метод определения иридия	Потенциометрическое титрование раствором гидрохинона	Ir 4–10 10–32	0,20 0,30	17
ГОСТ 12560.1-78	Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра	Со — титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag — потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI. (Pd определяют по разности 100% и суммы массовых долей Со и Ag)	Со 4,5–5,5 Ag 35,4–35,6	0,15 0,15	18
ГОСТ 12561.1-78	Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра	Со — титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag — потенциометрическое титрование раствором KI в аммиачной среде. (Pd определяют по разности 100% и суммы массовых долей Со и Ag)	Со 3,5–4,5 Ag 35,4–36,6	0,15 0,15	19
ГОСТ 12562.1-82	Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота	Кулонометрическое титрование Au (III) электрогенерированным Fe (II)	Au 89,6–99,9	0,20	20
ГОСТ 12563.1-83	Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота	Гравиметрический. Осаждение Au нитритом натрия	Au 50,0–90,0	0,20	21
ГОСТ 12564.1-83	Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия	Гравиметрический. Последовательное осаждение: Au — нитритом до металлич. Au; Pd — диметилглиоксимом и последующее прокаливание осадка диметилглиоксимата с получением металлического Pd	Au 59,0–61,0 Pd 29,0	0,25 0,30	22
ГОСТ 19863.11-91	Сплавы титановые. Метод определения палладия	Спектрофотометрический по красно-оранжевой окраске комплексного соединения Pd с нитрозо-Р-солью; pH 1; 510 нм	Pd 0,05–1,0	0,008–0,04	23

Таблица 1 (окончание)

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и интервал содержания, масс. доля, %	d, масс. доля, % (P = 0,95)	Источник
1	2	3	4	5	
ГОСТ 26469-85	Проволока из палладиево-вольфрамового сплава. Приложение 1. Метод химического анализа палладиево-вольфрамового сплава	Титриметрический визуальный метод определения Pd. Обработка раствора сплава избытком трилона Б при pH 5, обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым	Pd 80,0—82,0	0,30	24
ISO 11210:2014(E)	Ювелирное дело. Определение содержания платины в платиновых ювелирных сплавах. Гравиметрический метод после осаждения диамонийгексахлорплатината	Гравиметрический. Осадитель — NH_4Cl . Прокаливание осадка при 900—1000 °С. Весовая форма — металлическая Pt (платиновая губка). Доопределение платины в фильтрате каким-либо методом атомной спектроскопии и введение поправки в результат	Pt 85,0—95,0	0,3	25
ISO 11490:2015	Ювелирное дело. Определение содержания палладия в палладиевых ювелирных сплавах. Гравиметрический метод с применением диметилглиоксима	Гравиметрический. Осадитель — диметилглиоксим. Доопределение палладия в фильтрате каким-либо методом атомной спектроскопии и введение поправки в результат	Pd 50,0—95,0	0,5	26
ISO 11494:2019	Ювелирное дело и драгоценные металлы. Определение содержания платины в платиновых сплавах. Метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) с использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта	Метод АЭС-ИСП. Растворение пробы в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, спектральный буферный раствор $\text{CuCl}_2 + \text{NaNO}_3$	Pt 50,0—99,0		27
ISO 11495:2019	Ювелирное дело и драгоценные металлы. Определение содержания палладия в палладиевых сплавах. Метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) с использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта	Метод АЭС-ИСП. Растворение пробы в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, спектральный буферный раствор $\text{CuCl}_2 + \text{NaNO}_3$	Pd 50,0—95,0		28
ISO 15093:2015	Ювелирное дело. Определение содержания драгоценных металлов в 999 0/00 ювелирных сплавах на основе золота, платины и палладия. Дифференциальный метод с использованием оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	АЭС-ИСП. Определение массовой доли осадка нового металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей	Au, Pt, Pd 99,9		29

Для гравиметрического определения **платины** чаще всего применяется ее осаждение хлоридом аммония и последующее прокаливание осадка $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ с получением металлической платины (платиновой губки). Методика изложена в международном стандарте ISO 11210 [25], в соответствии с которым анализируемые сплавы платины могут содержать Pd, Ir, Rh, Cu, Co, Au, Ru, Ga, Cr, In, W. Золото необходимо отделить перед осаждением платины, если его массовая доля в сплаве превышает 0,5%. При содержании Pd, Ir, Rh, Ru более 5% эти металлы могут соосаждаться с платиной. В этом случае стандарт предлагает внести определенные изменения в процедуру анализа. Существенным недостатком метода является заметная растворимость гексахлороплатината аммония, в связи с чем необходимо дополнительно определять Pt в маточном растворе после осаждения гексахлороплатината аммония каким-либо инструментальным методом (атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой) и вносить соответствующую поправку в результат гравиметрического определения во избежание получения заниженного результата. Весовой формой является металлическая платина (платиновая губка), которая получается при прокаливании осадка при температуре 900–1000 °С. Данная методика использована для определения Pt в кристаллической платинохлороводородной кислоте (ПХВК) и в ее концентрированных растворах [30]. Авторы провели оценку погрешности каждой стадии анализа, суммарной погрешности, а также оценили величину поправки на неполное осаждение $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Методом АЭС-ИСП установлено, что концентрация Pt в фильтрате после осаждения $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ составляет 0,5–10 мг/л, что соответствует массовой доле Pt в анализируемом образце ПХВК 0,02–0,14%.

Методика гравиметрического определения Pt [25, 30]. Навеску анализируемого образца ПХВК 0,5–1,3 г (раствор или твердое вещество) помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют несколько капель концентрированной HCl и 50 мл воды, затем избыток кристаллического NH_4Cl . Раствор с осадком выдерживают 12 ч, затем отфильтровывают, прокаливают осадок в муфельной печи при 850–900 °С в течение 1 ч с получением металлической платины, охлаждают, взвешивают и доводят осадок платины до постоянного веса, повторяя прокаливание. Фильтрат упаривают с HNO_3 для удаления избытка NH_4Cl , переводят в мерную колбу 100 мл, добавляют HCl до концентрации 1 моль/л и определяют Pt методом АЭС-ИСП на аналитической линии 265,94 нм с использованием градуировочных растворов аналогичного состава. Результат анализа представляет собой сумму содержания Pt в осадке и в фильтрате. Относительное стандартное отклонение повторяемости составляет 0,10–0,13% для массовой доли Pt 15–45% [30].

В [30] вкратце рассмотрены также методы гравиметрического определения Pt с другими осадителями: муравьиной кислотой и ее солями, хлоридом ртути, сульфидом аммония.

Из гравиметрических методов определения **палладия** чаще всего используют осаждение Pd (II) диметилглиоксимом. Весовой формой может служить как осадок диметилглиоксимата палладия, так и металлический палладий, получаемый при прокаливании диметилглиоксимата в восстановительной атмосфере. Эта реакция положена в основу международного стандарта ISO 11495 [28] на метод определения Pd в ювелирных сплавах (табл. 1). Предел повторяемости при анализе ювелирных



сплавов Pd составляет 0,5%. Анализируемые сплавы палладия могут содержать Ag, In, Ga, Cu, Co, Ni, Sn, Ru. Весовой формой является металлический Pd, для этого осадок диметилглиоксимата палладия прокаливают в токе водорода до постоянной массы [28]. Как и в случае платиновых сплавов, ISO 11495 рекомендует провести определение Pd каким-либо методом атомной спектроскопии в фильтрате после осаждения диметилглиоксимата и внести соответствующую поправку в результат [28]. Исследования, проведенные с использованием метода АЭС-ИСП [31], показали, что палладий осаждается диметилглиоксимом практически полностью, остаточное содержание Pd в фильтрате незначимо и не оказывает влияния на точность анализа, поэтому нет необходимости вносить поправку в результат гравиметрического определения Pd.

Прокаливание осадка диметилглиоксимата палладия в восстановительной атмосфере (в токе водорода) необходимо, т.к. прокаливание на воздухе приводит к получению смеси металлического палладия и оксидов палладия переменного состава. Можно избежать выполнения этой процедуры, если в качестве весовой формы использовать диметилглиоксимат палладия. В работе [32] представлена методика гравиметрического определения Pd в различных палладийсодержащих объектах, таких как сплавы Pd с Pt и Rh, соли и комплексные соединения Pd, с использованием в качестве весовой формы не металлического Pd, а его диметилглиоксимата. Авторы [32] детально исследовали все стадии процесса осаждения и сделали следующие выводы:

- предпочтительно использовать водный, а не спиртовой раствор диметилглиоксима с массовой долей 0,05%; этот раствор устойчив в широком диапазоне температур;
- Rh, Fe, Cu, Ni, Pt, часто встречающиеся в технологических сплавах палладия, соосаждаются незначительно и не влияют значимо на результат анализа;
- для образцов, не содержащих Pt, осаждение диметилглиоксимата Pd следует проводить из горячих растворов;
- в присутствии Pt осаждение следует проводить при комнатной температуре с добавлением 1–2 капель смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), что предотвращает восстановление платины;
- анализ фильтратов методом ААС показал, что для образцов, не содержащих Pt, фильтрат после осаждения диметилглиоксимата содержит незначительные количества Pd и нет необходимости вносить поправку на неполное осаждение; в присутствии Pt необходимо определять содержание Pd в фильтрате и вносить соответствующую поправку в результат. По данным [32], для сплавов с массовой долей Pd 16–60% величина поправки может достигать значения массовой доли 0,2%.

Методика гравиметрического определения Pd [32]. Навеску сплава 0,1–0,3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 мл смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1), кипятят с HCl до полного удаления окислов азота. Затем удаляют избыток HCl , трижды добавляя дистиллированную воду и упаривая до влажных солей. Добавляют около 25 мл воды, 1–2 капли смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) для предотвращения восстановления платины диметилглиоксимом и осаждают диметилглиоксимат палладия 0,05%-ным водным раствором диметилглиоксима при комнатной температуре.

Полученную суспензию выдерживают полчаса и фильтруют через стеклянный фильтр Шотта № 4, предварительно доведенный до постоянной массы. При более длительном выдерживании осадков наблюдалось их потемнение за счет восстановления Pt и выпадении ее в осадок вместе с диметилглиоксимом палладия. Фильтр с осадком высушивают при 110 °С до постоянной массы и определяют содержание Pd в анализируемом сплаве. Относительная погрешность анализа не превышает 0,2%.

При определении **родия, рутения и иридия** гравиметрическими методами в их соединениях в качестве осадителя используют тиомочевину или гидразингидрат [4]. Осадок в обоих случаях прокачивают в токе водорода при температуре 800 °С до постоянного веса. Охлаждение полученного металла ведут в токе углекислого газа.

Для определения Rh, Ir, Ru в растворах их чистых солей можно использовать простой гравиметрический метод, основанный на прокаливании упаренного до влажных солей раствора платинового металла с кристаллическим NH_4Cl в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 850 °С. Остаток в тигле прокачивают в пламени водорода до постоянной массы с получением чистого металла [4].

Все гравиметрические методы весьма длительны и трудоемки, кроме того, требуют серьезной подготовки исполнителя в области техники лабораторной работы. Тем не менее доля этих методов в общем количестве элементопределений в заводских лабораториях достаточно велика и может составлять 30–50% от общего числа определений высоких содержаний ПМ.

В табл. 2, взятой из обзора [4], приведены основные гравиметрические методы определения ПМ в сплавах и соединениях.

Таблица 2. Гравиметрические методы определения ПМ в сплавах и соединениях [4]

Объект анализа	Осадитель	Определяемый металл	Содержание, (масс. доля, %)	Показатели точности (масс. доля, %), $P = 0,95$	
				Предел повторяемости, d	Погрешность определения, $\pm\Delta$
Сплавы Pt	Hg_2Cl_2	Pt	80–99	0,4	0,25
Сплавы Pd	Диметилглиоксим	Pd	80–85	0,4	0,4
Растворы H_2PtCl_6	NH_4Cl (с доопределением Pt в маточном растворе методом АЭС-ИСП)	Pt	20	0,05	0,04
Растворы H_2PtCl_6	Гидразингидрат	Pt	8–15 35–40	0,05 0,25	0,04 0,14
Растворы $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Диметилглиоксим	Pd	5 17	0,17 0,35	0,12 0,25
Растворы PdCl_2	Гидразингидрат	Pd	5–15 55–65	0,08 0,16	0,04 0,1
Соединения Pd	NH_3 , HCl (осаждение палладозамина)	Pd	535	0,055 0,08	0,06 0,08

Таблица 2 (окончание)

Объект анализа	Осадитель	Определяемый металл	Содержание, (масс. доля, %)	Показатели точности (масс. доля, %), $P = 0,95$	
				Предел повторяемости, d	Погрешность определения, $\pm \Delta$
Растворы $Rh(NO_3)_2$	Гидразингидрат	Rh	6 12	0,07 0,09	0,05 0,07
Растворы H_2IrCl_6	Тиомочевина	Ir	3 30	0,28 0,44	0,28 0,42
Соединения Ir, Rh, Ru	Прокаливание с NH_4Cl	Ir, Rh, Ru	10–20 20–50	0,3 0,75	Нет данных

Титриметрические методы

Кроме гравиметрических методов, в отдельных случаях используются титриметрические методы анализа. Обзор титриметрических методов определения ПМ с различными способами определения конечной точки титрования (визуальным, амперометрическим, потенциометрическим, спектрофотометрическим и термометрическим) приведен в [33]. В производственных лабораториях для анализа сплавов платиновых металлов в настоящее время применяют, как правило, титриметрические методики с потенциометрическим способом определения конечной точки титрования.

Визуальное титрование с индикатором иногда используется для определения палладия в сплавах (например, в сплавах Pd-W, Pd-Pt, Pd-Ir): это известная методика обратного титрования (приведена в ГОСТ 12550.1-82 [9] и ГОСТ 12553.1-77 [12]), по которой раствор Pd обрабатывают избытком трилона Б при pH 5–5,5 и титруют избыток трилона Б раствором уксуснокислого цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым. При массовой доле Pd 10–92% методика имеет предел повторяемости $d = 0,30$ (табл. 1). Варианты этой методики предложены в [34, 35] для определения Pd в сплавах и растворах, содержащих мешающие элементы, образующие, как и Pd, прочные комплексы с трилоном, что может привести к завышенным результатам определения Pd. Предложенный прием заключается в следующем. По окончании титрования избытка трилона Б, как описано выше, к реакционной смеси добавляют раствор маскирующего агента, с которым палладий образует более прочный комплекс, чем с трилоном, а мешающие катионы образуют с этим лигандом менее прочные комплексы, чем с трилоном. В результате высвобождается только та часть трилона, которая была связана с Pd (II). Таким маскирующим агентом может быть, например, раствор 2-меркаптоэтиламина [34] или метабисульфита (пиросульфита) натрия $Na_2S_2O_5$ [35]. Последующее титрование смеси ацетатом цинка позволяет определить Pd. Такой прием позволил определить Pd в присутствии больших избытков Au, Bi, Cu, Cd, Ir, Os, Pt, Ru, Rh, Ti и других элементов [35]. При определении Pd в различных соединениях Pd и растворах, моделирующих стоматологические и ювелирные сплавы с массовой долей палладия 20–95%, относительное стандартное отклонение повторяемости составило 0,38–0,65% ($n = 3$, $P = 0,95$) [35].

В [36] метод потенциометрического кислотно-основного титрования использован для раздельного определения содержания Pd и кислоты в азотнокислых

растворах $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с использованием стеклянного электрода и при введении в анализируемый раствор избытка ацидолиганда (Cl^- , Br^-), который связывает $\text{Pd}(\text{II})$ в достаточно прочный комплекс. В этом случае при титровании раствором NaOH наблюдаются 2 скачка титрования: первый обусловлен нейтрализацией свободной кислоты, а второй — образованием $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Относительная погрешность анализа достаточно велика (Pd — 7%, кислота — 5%), но методика представляет определенный интерес, т.к. такие растворы используются в производстве катализаторов и содержание кислоты в них необходимо контролировать наряду с содержанием палладия [36].

Осадительное потенциометрическое титрование раствором диэтилдитиокарбамината натрия (DDTC-Na) использовали для определения трех компонентов сплава Pd-Ag-Cu с относительным стандартным отклонением повторяемости 0,02 [37]. Предложенный способ фрагментарной линеаризации кривой дифференцированного потенциометрического титрования по реакциям дробного осаждения позволил провести определение компонентов сплава из одного раствора без их разделения, несмотря на слабо выраженный скачок потенциала на кривой титрования. Правильные результаты анализа получаются, когда $\text{Ag}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ титруют последовательно раствором DDTC-Na в аммиачно-тарtratной среде, а массовую долю Pd находят по разности 100% и суммы массовых долей Ag и Cu . В случае, когда необходимо определить в сплаве только содержание Pd и Ag , корректные результаты получаются при титровании раствором DDTC-Na в слабокислой среде [37].

Предложен метод осадительного потенциометрического или амперометрического титрования для определения **палладия** и **платины**, совместно присутствующих в растворе без их предварительного разделения с использованием двух титрантов: KI_3 для определения содержания $\text{Pd}(\text{II})$ и KI для определения суммарного содержания $\text{Pt}(\text{IV})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ [38]. Метод основан на разной скорости взаимодействия $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ с указанными титрантами в присутствии 4–6-кратного избытка $\text{Ce}(\text{IV})$. $\text{Ce}(\text{IV})$ ускоряет взаимодействие $\text{Pt}(\text{IV})$ с KI в кислой среде и в его присутствии суммарно титруются все компоненты смеси (Pd , Pt и Ce). Метод испытан на модельных смесях, относительная погрешность определения Pd и Pt составила около 3% [38].

Рутений в сплавах и соединениях можно определять методом потенциометрического титрования солянокислым гидроксиламином в щелочной среде (табл. 3).

Показана возможность использования 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона в качестве титранта при потенциометрическом или амперометрическом титровании **осмия** (IV) и смеси $\text{Os}(\text{IV}) + \text{Ru}(\text{IV})$ [39]. На чистых растворах Os и Ru получена довольно высокая точность (относительное стандартное отклонение повторяемости составляет 0,001–0,006), однако методика не использована для анализа каких-либо промышленных объектов [39].

Потенциометрическое титрование раствором гидрохинона используется в методике анализа платино-иридиевых сплавов по ГОСТ 12559.1-82 (табл. 1) для определения **иридия** [17]. Методика титриметрического потенциометрического определения Ir в присутствии Pt , Pd , Rh , Ru , Cu , Ni и некоторых других элементов предложена в [40]. Методика разработана для анализа иридиевых концентратов, но может быть с успехом использована для определения Ir в сплавах ПМ. В основе лежит реакция восстановления $\text{Ir}(\text{IV})$. В качестве титранта использовали соль Мора.

Таблица 3. Методы потенциометрического титрования для определения ПМ

Объект анализа	Определяемый металл	Краткая характеристика метода	Ед. измерения	Определяемое содержание	d	Источник
Растворы $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, H_2PdCl_4	Pd	Кислотно-основное титрование р-ром NaOH в присутствии избытка Cl^- или Br^- ; стеклянный электрод. Одновременное определение Pd и кислоты в растворе	Мг/мл	23,2	0,5	36
Сплав Pd-Ag-Cu	Pd	Осадительное титрование р-ром диэтилдитиокарбоната натрия в слабкокислой среде; стеклоуглеродный электрод.	Масс. доля, %	20,9	1,1	37
Сплавы ПМ	Ir	Ir (IV)/Ir (III), титрант – соль Мора. Pt-электрод. Не мешают Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Ni и др.	Масс. доля, %	10–25 50–80	0,70 1,3	40
Раствор H_2IrCl_6	Ir	Ir (IV)/Ir (III), титрант – гидрохинон, солянокислая среда, Pt-электрод	Масс. доля, %	21,1	0,27	4
$\text{RuCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (соединение и его растворы)	Ru	Ru (VI)/Ru (III), титрант – гидроксиламин солянокислый, среда щелочная, Pt-электрод	Масс. доля, %	6 20	0,17 0,25	4
Интерметаллиды $\text{Nd}_{27}\text{Os}_{15}\text{Si}_{65}\text{Nd}_{10}\text{Os}_{30}\text{Si}_{60}$	Os	Os (IV)/Os (III), обработка р-ра избытком иодид-ионов в сернокислой среде и титрование выделенного йода тиосульфатом натрия	Масс. доля, %	37–65	1,0	41

Исследования авторов [40] показали, что наиболее быстрым методом количественного перевода иридия в Ir (IV) является обработка растворов в микроволновом поле под давлением. При такой обработке в солянокислых растворах Ir (IV) даже после длительного выдерживания не образуется Ir (III), как это обычно происходит в растворах H_2IrCl_6 .

Методика титриметрического потенциометрического определения Ir [40]. Навеску образца 0,1–0,5 г, взвешенного с точностью 0,0002 г, сплавляют с 2 г Na_2O_2 в алундовом тигле в муфельной печи при 800–850 °С в течение 30–40 мин. Плав охлаждают и полностью растворяют в HCl (1:6). Раствор переносят в сосуд высокого давления и помещают в микроволновую печь. Условия микроволновой обработки: мощность 100%, давление 80 psi, время обработки 15 мин. После обработки закрытые автоклавы охлаждают в течение нескольких часов до комнатной температуры, открывают и титруют Ir (IV) раствором соли Мора на платиновом электроде. Пределы повторяемости для двух параллельных определений составляют ($P = 0,95$):

- 0,70% для диапазона массовых долей иридия 10–25%;
- 1,3% для диапазона массовых долей иридия 50–80%.

Простой титриметрический метод определения осмия (IV), основанный на иодометрическом титровании с визуальной (с помощью раствора крахмала) и потенциометрической регистрацией конечной точки титрования предложен в [41]. Методика основана на восстановлении Os (IV) в форме $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ до Os (III) избытком иодид-ионов в сернокислой среде и титровании выделенного иода раствором тиосульфата натрия. Потенциометрическое титрование проводили на платиновом индикаторном электроде и хлорсеребряном электроде сравнения при комнатной температуре. Методика использована для определения Os в его растворах и интерметаллических сплавах $\text{Nd}_{20}\text{Os}_{15}\text{Si}_{65}$ и $\text{Nd}_{10}\text{Os}_{30}\text{Si}_{60}$. Сплавы растворяли в смеси HCl и HNO_3 (10:1) при нагревании на песчаной бане в течение 1–2 часов. Осадок элементарного кремния отделяли от раствора, промывали раствором NaOH 1 моль/л, промывные воды присоединяли к раствору Os. Погрешность определения массовой доли Os в сплаве 40–65% не превышала 1,5%, относительное стандартное отклонение повторяемости 1%. Методика отличается простотой выполнения и точностью. Авторы рекомендуют ее для проведения стандартизации растворов Os [41].

Примеры определения ПМ в некоторых сплавах и соединениях методом потенциометрического титрования приведены в табл. 3. Часть приведенных в табл. 3 данных взята из [4, табл. 3]).

Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы имеют достаточно высокие показатели точности (см. табл. 1), но их использование для определения ПМ резко сократилось в связи с оснащением аналитических лабораторий атомно-абсорбционными и атомно-эмиссионными спектрометрами. В [42] сделан обзор спектрофотометрических методов определения благородных металлов, опубликованных до 2000 г., в [43] – обзор спектрофотометрических методов определения родия.

Для определения палладия предложен спектрофотометрический метод с реагентом группы арсеназо III – сульфонитро-фенолом М [44]. При определении Pd (II) в чистом растворе 1,5 моль/л H_2SO_4 относительное стандартное отклонение

повторяемости составило 0,2%. Метод может быть применен для аттестации стандартных растворов Pd.

Для определения палладия в сплавах с кобальтом предложены методики бифункциональной цветотрии и двухволновой спектрофотометрии, основанные на образовании окрашенного комплекса Pd с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) [45]. При массовой доле Pd в сплаве 16,7% получена погрешность определения $\pm 0,1\%$ [45]. Новые селективные реагенты в последние годы предложены для определения палладия в сплавах и соединениях: производные фенилгидразона [46], производные бензальдегида тиосемикарбазона [47, 48]. Эти методы не нашли применения в аналитических лабораториях, поэтому здесь не обсуждаются.

Производные бензальдегида тиосемикарбазона использованы также для определения **платины** в сплавах и комплексных соединениях [49]. Желтый комплекс Pt (IV) с 4-[N,N(диэтил)амино]бензальдегидом тиосемикарбазона хорошо растворим в смеси воды, этанола и диметилформамида и имеет максимум поглощения при 405 нм. Относительная погрешность определения платины этим методом не превышала $\pm 0,43\%$ [49].

Для определения **рутения** и **осмия** в лабораториях иногда используются известные методы, основанные на комплексообразовании этих элементов с тиомочевинной. Спектрофотометрический метод определения Ru по синей окраске его комплекса с тиомочевинной в солянокислой среде включен в ГОСТ 12554.1-83 [13]. Измерение оптической плотности проводят на длине волны 600 нм, абсолютное допускаемое расхождение двух результатов определений составляет 0,20% [13]. Осмий образует с тиомочевинной комплекс, окрашенный в красный цвет. Измерения проводят в солянокислой или сернокислой среде при длине волны 480 нм. Показатели точности методики не приведены [1, с. 266].

Представляет интерес фотометрический метод определения Ru, основанный на образовании желтого комплексного соединения Ru с периодат-ионом [50]. Метод прост в выполнении и позволяет анализировать объекты, содержащие Ru в различных формах: в комплексных соединениях рутения, в том числе нерастворимых в воде и кислотах, в соединениях нитрозорутения, в окислах переменного состава, в том числе прокаленных при высоких температурах, и даже в металлическом рутении в виде тонкодисперсного порошка. Определению не мешают значительные избытки других ПМ. Мешает Fe, т.к. оно также образует комплекс желтого цвета с периодат-ионом. Нерастворенные остатки не мешают определению, т.к. Ru в любом случае полностью переходит в раствор. Комплекс рутения с периодат-ионом имеет состав 1:1, степень окисления Ru точно не установлена (VI или VII). Раствор устойчив не более суток, т.к. происходит постепенное разложение комплекса, связанное с диспропорционированием рутения по схеме:



Ru (VIII) в форме газообразного тетраоксида RuO_4 постепенно улетучивается из раствора и затем восстанавливается на поверхности колбы в виде черного налета RuO_2 .

Методика спектрофотометрического определения Ru [50]. Навеску образца 0,1–0,2 г помещают в стакан, добавляют около 20 мл раствора КОН 2 моль/л и на-

гревают на плитке 40–50 мин, не допуская кипения. Затем в раствор вводят 1–2 г сухого KIO_4 и снова нагревают в течение 30 мин. По мере упаривания раствора добавляют дистиллированную воду. Полученный желто-оранжевый раствор переводят в мерную колбу, добавляют КОН 2 моль/л (конечная концентрация КОН в растворе должна быть около 1 моль/л), доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность при 400 нм в кювете 1 см. Раствор сравнения содержит все компоненты анализируемого раствора, кроме пробы. Если концентрация Ru в полученном растворе более 40 мкг/мл, его разбавляют раствором КОН 1 моль/л. Концентрацию Ru определяют по градуировочной зависимости. Растворы для градуировки готовят по указанной методике из любого соединения с известным содержанием Ru. Относительная погрешность результатов при массовой доле Ru в образце 10–90% составляет 2%.

В [51] для спектрофотометрического определения Ru предложено использовать хромазуrol S (альберон). Достоинством метода является возможность его применения для различных комплексных форм рутения (в том числе для нитрозорутения) без их предварительного перевода в единую форму. Методика применена для определения рутения в его соединениях: $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \times \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{RuNOCl}_5$. К сожалению, авторы не провели оценку показателей точности метода.

В обзоре [52], посвященном использованию фторокислителей в аналитической химии благородных металлов, приведены результаты спектрофотометрического определения Pt, Pd, Ir, Rh в их соединениях. Для анализа соединений, перевод которых в раствор представляет определенные трудности, использован метод окислительного фторирования трифторидом брома с последующим переводом фторидов платиновых металлов в хлориды. Результаты анализа отличаются высокой точностью: так, при определении палладия в его соединении $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ предел повторяемости d , рассчитанный нами по данным [52], для массовой доли палладия 50% составляет 0,11%.

Простые в исполнении спектрофотометрические методы определения осмия предложены в [53, 54]. Методы основаны на взаимодействии Os (IV) с азокрасителями (тропеолином О, тропеолином ООО-1, эриохромом черным Т), флавоноидами (морином, кверцетином) и тироном. Методы использованы для определения Os в интерметаллидах $\text{Nd}_{20}\text{Os}_{15}\text{Si}_{65}$ и $\text{Nd}_{10}\text{Os}_{30}\text{Si}_{60}$. Относительное стандартное отклонение результатов для массовой доли Os 37–65% в зависимости от использованного реагента составляло 1–2,5% [54].

Электрохимические методы

Из электрохимических методов наибольший интерес для анализа сплавов и соединений платиновых металлов представляет метод **потенциостатической кулонометрии**, который по показателям точности не уступает гравиметрическим методам. Опубликованы обзоры по применению кулонометрии для определения благородных металлов [55, 56].

К несомненным достоинствам метода потенциостатической кулонометрии можно отнести следующее:

- возможность достижения высокой точности результатов (не хуже точности гравиметрических методов);

- длительность анализа существенно меньше, чем длительность гравиметрических определений;
- аналитический сигнал не требует градуировки по стандартным образцам состава;
- не требуется дорогостоящее оборудование.

Метод кулонометрии не нашел широкого применения в аналитической практике лабораторий в связи с отсутствием хорошо отработанных, аттестованных методик определения ПМ и связанных с ними надежных приборов, удобных при использовании в рутинном анализе. Следует отметить, что метод позволяет определять металлы при совместном присутствии из одной навески. Например, разработан метод одновременного кулонометрического определения Pt и Pd в их сплаве [57].

Вольтамперометрический метод предложен для определения иридия в сплавах Tb-Ir-Al и Ga-Ir-Al [58]. Использовали трехэлектродную систему: индикаторный ртутный капаящий электрод (катод), каломельный электрод сравнения и платиновый вспомогательный электрод. Фоновый электролит – раствор, содержащий NaCl и ксиленоловый оранжевый, pH 1. Растворенный кислород удаляли пропусканьем аргона через раствор в течение 15 мин. Авторы показали, что в присутствии ксиленолового оранжевого катодный ток восстановления Ir (IV) возрастает примерно в 3 раза, что позволяет повысить селективность метода и существенно улучшить показатели точности. Определению иридия не мешают неблагородные металлы, а также большие содержания Os и Pd. Мешают Ru и Pt. При массовой доле Ir в сплаве 50–60% относительное стандартное отклонение повторяемости не превышало 2% [58].

Методы **потенциометрического титрования** обсуждаются выше в разделе «Титриметрические методы». Другие электрохимические методы обычно не применяются для анализа сплавов и соединений ПМ.

В табл. 4 приведены данные по электрохимическим методам определения ПМ в конкретных сплавах и соединениях.

Таблица 4. Электрохимические методы определения платиновых металлов

Объект анализа	Метод, электродная реакция, фоновый электролит	Определяемый элемент	Содержание в объекте (масс. доля, %)	d масс. доля, %	Источник
Сплавы Pt-Pd	Прямая кулонометрия Pd (0)/Pd (II); Pt (II)/Pt (IV); фон – 1 М HCl + 0,1 М гидрохлорид этилендиамина	Pd	91 55	0,25 0,15	57
		Pt	7 4	0,10 0,07	
Ru(OH)Cl ₃	Прямая кулонометрия Ru (III)/Ru (II); HCl + HCOOH	Ru	44	1,2	59
Сплавы Ir	Вольтамперометрия, Ir (IV)/Ir (III); электрод – Hg, фон – NaCl + ксиленоловый оранжевый, pH 1	Ir	50–60	1,0	58
K ₃ Ir(NO ₂) ₆	Прямая кулонометрия Ir (IV)/Ir (III); 6 М HCl	Ir	32	3,5	60
Растворы H ₂ IrCl ₆	Прямая кулонометрия Ir (IV)/Ir (III); 6 М HCl	Ir	20–40	0,33	4

Методы атомной спектроскопии

Подробные обзоры по использованию современных методов атомной спектроскопии в промышленном анализе, в том числе анализе благородных металлов и их сплавов, ежегодно публикуются в *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [58–61]. Публикации по анализу сплавов и соединений ПМ за 2001–2006 гг. рассмотрены в [4]. Аппаратурные возможности и программное обеспечение современных спектрометров позволяют получить достаточно высокую точность анализа. Для всех методов атомной спектроскопии важным условием обеспечения необходимой точности является наличие достаточного количества надежно аттестованных стандартных образцов состава (СО). Производство и аттестация СО является серьезной проблемой, обсуждение которой выходит за рамки данной статьи.

Методы рентгеноспектрального анализа (РСА) широко используются в аналитических лабораториях для неразрушающего и экспрессного анализа различных материалов, в том числе и сплавов ПМ. Опубликованы обзоры по РСА, рассматривающие современное состояние методов, круг решаемых задач, аппаратуру, результаты исследования различных материалов и другие вопросы [62, 65, 66]. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) в настоящее время, по-видимому, является одним из самых точных и экспрессных неразрушающих методов определения больших содержаний ПМ. Точность метода обеспечивается использованием адекватных СО. Поскольку не всегда возможно обеспечить методику РФА необходимыми СО, особенно при анализе сплавов неизвестного или переменного состава, используют следующие приемы [4]:

- выполняют анализ сплава методом фундаментальных параметров (без применения СО), при этом снижается точность анализа;
- проводят сплавление пробы анализируемого сплава с большим избытком (по массе) меди или никеля; при этом градуировка проводится по образцам сравнения, изготовленным из чистых ПМ таким же методом сплавления с медью или никелем.

Метод фундаментальных параметров основан на применении теоретической зависимости интенсивности флуоресценции от химического состава проб и широко используется для анализа сплавов благородных металлов на энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных анализаторах. Основная масса данных, приведенных производителями РФ-анализаторов по использованию метода фундаментальных параметров при анализе однородных сплавов благородных металлов, указывает на относительную погрешность анализа 1–2% [4]. Как правило, такой точности при определении больших содержаний ПМ недостаточно, но анализ с использованием метода фундаментальных параметров может успешно применяться в ряде случаев, например, для предварительного определения содержания ПМ в сплавах.

«Комбинированные» подходы, включающие совместное применение метода фундаментальных параметров, градуировки по стандартным образцам (эталоном) и других приемов, использованы в [67, 68] для анализа сплавов Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Rh-Pd, Pt-Ir-Rh. Такие подходы позволяют получить достаточно высокие показатели точности анализа на энергодисперсионных спектрометрах при использовании ограниченного количества стандартных образцов состава (табл. 5).

Таблица 5. Рентгенофлуоресцентные методы определения ПМ в сплавах [4]

Сплавы	Определяемый элемент	Содержание, (масс. доля, %)	Показатели точности (масс. доля, %), P = 0,95		Источник
			d	±Δ	
1. Спектрометры с волновой дисперсией, градуировка по стандартным образцам					
Pt-Pd-Rh	Rh	2,7–3,3	0,05	0,3	4
	Pd	15,5–16,5	0,05	0,5	
Pd-Pt-Rh	Pt	1,0–3,0	0,02	0,1	4
	Rh	3,0–9,0 0,9–2,4	0,04 0,02	0,09 0,03	
Pt-Pd-Rh-Ru	Pt	80,3–81,7	0,1	0,7	4
	Pd	14,5–15,5	0,1	0,5	
	Rh	3,1–3,9	0,1	0,4	
	Ru	0,4–0,8	0,1	0,3	
Pd-W	Pd	94,1–95,9	0,1	0,5	4
	W	4,5–5,5	0,1	0,5	
Pt-Ir	Ir	1,0–26,0	0,016 + 0,002456·C _{Ir}	0,021 + 0,00261·C _{Ir}	4
2. Энергодисперсионный спектрометр, плавка на медный сплав, градуировка по образцам сравнения					
Pt-Rh-Pd	Rh	30	0,5	Нет данных	4
	Pd	0,25	0,03		
3. Энергодисперсионный спектрометр, метод фундаментальных параметров					
Ювелирные сплавы Pt	Pt	70–99	Нет данных	1,4	4
	Pd	5–20		0,5	
	Rh	5–30		1,0	
	Ir	5–20		1,5	
Ювелирные сплавы Pd	Pd	45–85 85–99	Нет данных	0,6 0,3	4
	Pt	90		2,2	
Pt-Rh	Rh	10	2,2	2,5	4
4. Энергодисперсионный спектрометр, «комбинированные методы»					
Pt-Ir-Rh	Pt	90,01	0,30	Нет данных	67
	Ir	5,03	0,25		
	Rh	4,95	0,08		

Таблица 5 (окончание)

Сплавы	Определяемый элемент	Содержание, (масс. доля, %)	Показатели точности (масс. доля, %), P = 0,95		Источник
			d	±Δ	
4. Энергодисперсионный спектрометр, «комбинированные методы»					
Pt-Pd-Rh-Ru	Pt	69,50	0,25	Нет данных	67
	Pd	20,24	0,28		
	Rh	9,40	0,028		
	Ru	0,85	0,06		
Pt-Rh	Pt	88,55	0,15	Нет данных	68
	Rh	9,38	0,11		
	Pd	0,66	0,04		

Сплавление проб анализируемых сплавов ПМ с медью, никелем или серебром позволяет унифицировать матрицу и проводить анализ различных сплавов по единой методике с использованием градуировочной зависимости, полученной по адекватным образцам сравнения, имеющим ту же матрицу. Сплавление образцов проводят в индукционной печи; для сплавления берут 4-кратное по массе (по отношению к навеске анализируемого сплава) количество меди или никеля чистотой не менее 99,99% [4]. Этот способ позволяет получить достаточно высокую точность анализа (табл. 5).

Из других разновидностей РСА метод электроннозондового микроанализа использован в работе [69] для анализа сплавов иридия: Ir-Nb, Ir-Zr, Ir-Al, Ir-Nb-Zr, Ir-Al-Nb-Ni. Авторы исследовали межэлементные влияния и правильность результатов, но не указали полученных показателей точности.

В табл. 5 приведены краткие характеристики методик РФА, предложенных для сплавов ПМ. Большинство этих данные получены в лабораториях аффинажных заводов России и взяты из [4].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в настоящее время редко используются в аналитических лабораториях для определения ПМ в их сплавах и соединениях в связи с оснащением лабораторий атомно-эмиссионными спектрометрами с индуктивно связанной плазмой. Опубликован обзор по определению ПМ методом ААС [70], обзор по определению Rh методом ААС [6]. Методы ААС, разработанные для определения больших содержаний ПМ, по точности не уступают гравиметрическим методам. Так, по данным, приведенным в [4], при определении Ir, Rh, Ru в растворах их соединений (H_2IrCl_6 , $\text{RhCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 и др.) при массовой доле 8–12% любого из указанных металлов в растворе получены предел повторяемости $d = 0,11\%$ и погрешность анализа $\Delta = \pm 0,09\%$.

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии с различными источниками возбуждения (искровыми, дуговыми, лазерными, ИСП), опубликованные до 2000 г., рассмотрены в обзоре [71]. Из этой группы методов для анализа сплавов и соединений ПМ наиболее широко используются методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), которые позволяют проводить определение всех компонентов сплава одновременно и получать надежные и достаточно точные результаты во многих случаях, особенно при анализе проб сложного или неизвестного состава.

Методики АЭС-ИСП включены в стандарты ИСО на методы определения Pt и Pd в их сплавах [27, 28]. Эти методики просты в исполнении, являются однотипными и содержат аналогичные процедуры. Высокую точность результатов обеспечивают следующие приемы:

- использование внутреннего стандарта (раствора иттрия);
- использование спектрального буферного раствора ($\text{CuCl}_2 + \text{NaNO}_3$);
- добавление одинакового количества внутреннего стандарта и буферного раствора (взвешенных с точностью до 0,001 г) в растворы для градуировки и анализируемые растворы;
- взвешивание с точностью до 0,001 г исходного стандартного раствора ПМ и его аликвотных частей, используемых для приготовления растворов для градуировки;

- использование двухточечной градуировки: готовят два раствора для градуировки таким образом, чтобы содержание Pt (или Pd) в анализируемом растворе находилось внутри интервала содержаний градуировочных растворов; при этом содержания Pt (или Pd) в верхнем и нижнем градуировочных растворах должны различаться незначительно (около 0,5%).

Для Pt и Pd метод АЭС-ИСП с иттрием в качестве внутреннего стандарта вполне может быть использован в качестве альтернативного гравиметрическим методам даже при анализе ювелирных сплавов, т.к. имеет аналогичные показатели точности (табл. 6).

В сплавах, содержащих 99,9% Au, Pt или Pd, международный стандарт ISO 15093:2015 [29] предлагает определять содержание основного металла косвенным путем, который обычно используется для аффинированных металлов, а именно: определяют содержание примесей методом АЭС-ИСП, а массовую долю основного металла рассчитывают как разность между 100% и суммой массовых долей элементов-примесей, указанных в стандарте. Для сплавов Pt и Pd по стандарту ISO 15093 определяют содержание Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ir, Mn. Предел повторяемости для двух параллельных определений Pt или Pd по этой методике при их массовой доле 99,9% составляет 0,02%.

Время, затраченное на проведение анализа методом АЭС-ИСП таких достаточно простых объектов, как ювелирные сплавы, существенно меньше времени анализа гравиметрическими методами. При анализе более сложных образцов, например отработанных катализаторов, электронного лома и сплавов, не относящихся к ювелирным, показатели точности гравиметрических методов часто бывают значительно хуже, чем приведенные в табл. 2, в то время как для методов ААС или АЭС-ИСП они практически не меняются или ухудшаются незначительно. Конечно, в этом случае точность результатов в большой степени зависит от степени неоднородности анализируемого образца.

Иттрий наиболее часто применяется в качестве внутреннего стандарта при определении больших содержаний ПМ методом АЭС-ИСП. Однако, в [72] при определении родия предложено использовать в качестве внутреннего стандарта не иттрий, а кобальт, который, по данным авторов, позволяет получать не менее точные, а в ряде случаев более точные результаты. Выбор кобальта обусловлен тем, что Rh и Co находятся в одной группе периодической таблицы и имеют близкие потенциалы ионизации. С кобальтом в качестве внутреннего стандарта проведен анализ сертифицированного стандартного образца (состав образца авторы не указали), металлического родия, хлорида родия и комплексов родия с органическими лигандами. Для измерений использовали атомную линию Rh 343,489 нм и ионную линию Co 228,616 нм. Относительное стандартное отклонение повторяемости результатов составило 0,4–1% [72].

Методика определения Pd и Rh в сплаве на основе платины предложена в [73]. Анализ методом АЭС-ИСП проводили с использованием градуировочной зависимости по стандартным образцам. Сплав растворяли в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1). В качестве внутреннего стандарта использовали платину. Абсолютная погрешность определения Pd и Rh при их массовой доле 4–5% составила 0,03% и 0,05% соответственно [73].

Таблица 6. Методы АЭС-ИСП для анализа сплавов и соединений ПМ

Объект анализа	Определяемый металл	Содержание, (масс. доля, %)	Краткая характеристика метода	Показатели точности (масс. доля, %), $P = 0,95$		Источник
				Предел повторяемости, d	Абсолютная погрешность, $\pm \Delta$	
Сплавы Pt-Pd-Rh, Pd-Ni, Pd-Au, Pt-Pd-Rh-Ru	Pt, Pd, Rh, Ru	1 10 30	При массовой доле Ir, Rh или Ru до 15% пробу растворяют в смеси HCl + HNO ₃ (3:1). Внутренний стандарт – Y. Аналитические линии: Pt 214,42 нм; Pd 340,46 нм; Rh 343,49 нм; Ru 240,27 нм	0,055 0,30 0,61	0,048 0,12 0,24	4
Сплав Pt-Pd-Rh	Pd Rh	5 4–12	Пробу растворяют в смеси HCl + HNO ₃ (3:1). Внутренний стандарт – Pt. Аналитические линии Pd 340,46 и 229,65 нм; Rh 343,49 и 233,48 нм; Pt 214,42 и 265,94 нм	Не указано	0,03 0,05–0,07	73
Ювелирные сплавы Pd, Pt	Pd Pt	99,9 99,9	Растворение пробы в смеси HCl + HNO ₃ , косвенное определение массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей примесей других металлов	0,02 0,02	Не указано	29
Ювелирные сплавы Pt	Pt	85–95	Растворение пробы в смеси HCl + HNO ₃ . Внутренний стандарт – Y, спектральный буфер CuCl ₂ + NaNO ₃	0,3	Не указано	27
Ювелирные сплавы Pd	Pd	50–95	Внутренний стандарт – Y, спектральный буфер CuCl ₂ + NaNO ₃	0,5	Не указано	28
<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] (порошок)	Pt	64,9	Спектральный буфер CuCl ₂ + NaNO ₃ . Внутренний стандарт – Y, линии Pt 214,42 или 265,94 нм	0,25	0,25	4
Металлический Rh	Rh	99,8	Внутренний стандарт – Co; аналитические линии: Rh 343,489 нм; Co 228,616 нм	1	Не указано	72
RhCl ₃ ·3H ₂ O		39		0,3		
[Rh(cupf)(PPh ₃) ₃](CO)]		19		0,4		

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) используется, главным образом, для определения примесей, но иногда этим методом определяют также и основные компоненты сплавов БМ. Метод МС-ИСП с лазерной абляцией использовали для анализа элементного состава минералов платиновых металлов, которые являются природными сплавами (Ru-Os-Ir, Ru-Os-Ir-Pt, Ru-Ir-Pt, Ru-Pt, Pt-Fe и др.) [75]. Показатели точности методики МС-ИСП с лазерной абляцией авторы не приводят.

В табл. 6 приведены методы АЭС-ИСП, использованные для анализа сплавов и соединений ПМ.

Литература

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. — М., Наука, 1972. — 614 с.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
3. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. — М.: Академия наук, 1962. — 270 с.
4. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К., Горбатова Л.Д., Ильюша Т.Г., Землянюк Т.П., Хабеев И.А. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. — С. 4—14.
5. Balcerzak M. Analytical methods for the determination of ruthenium: the state of the art // Crit. Revs. Anal. Chem. 2002. V. 32. № 3. P. — 181—226.
6. Bosch Ojeda C., Sánchez Rojas F. Determination of rhodium: Since the origins until today: Atomic absorption spectrometry // Talanta. 2006. V. 68, № 5. — P. 1407—1420.
7. Bosch Ojeda C., Sánchez Rojas F. Determination of rhodium: Since the origins until today: ICP-OES and ICP-MS // Talanta 2007. V. 71, № 1. — P. 1—12.
8. ГОСТ 3193-74. Сетки катализаторные из платиновых сплавов. Приложение 2. Методика анализа платино-палладиево-родиевого сплава.
9. ГОСТ 12550.1-82. Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия.
10. ГОСТ 12551.1-82. Сплавы платино-медные. Методы определения меди.
11. ГОСТ 12552.1-77. Сплавы платино-никелевые. Метод определения никеля.
12. ГОСТ 12553.1-77. Сплавы платино-палладиевые. Метод определения палладия.
13. ГОСТ 12554.1-83. Сплавы платино-рутениевые. Метод определения рутения.
14. ГОСТ 12555.1-83. Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра.
15. ГОСТ 12556.1-82. Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия.
16. ГОСТ 12558.1-78. Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра.
17. ГОСТ 12559.1-82. Сплавы платино-иридиевые. Метод определения иридия.
18. ГОСТ 12560.1-78. Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра.
19. ГОСТ 12561.1-78. Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра.
20. ГОСТ 12562.1-82. Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота.
21. ГОСТ 12563.1-83. Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота.
22. ГОСТ 12564.1-83. Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия.

23. ГОСТ 19863.11-91. Сплавы титановые. Метод определения палладия.
24. ГОСТ 26469-85. Проволока из палладиево-вольфрамового сплава. Приложение 1. Метод химического анализа палладиево-вольфрамового сплава.
25. ISO 11210:2014(E). Jewellery – Determination of platinum in platinum jewellery alloys – Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate.
26. ISO 11490:2015. Jewellery – Determination of palladium in palladium jewellery alloys – Gravimetric determination with dimethylglyoxime.
27. ISO 11494:2019. Jewellery and precious metals – Determination of platinum in platinum alloys – ICP-OES method using an internal standard element.
28. SO 11495:2019. Jewellery and precious metals – Determination of palladium in palladium alloys – ICP-OES method using an internal standard element.
29. ISO 15093:2015. Jewellery – Determination of precious metals in 999 0/00 gold, platinum and palladium jewellery alloys – Difference method using ICP-OES.
30. Шнейдер Б.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Бухрякова С.К. Определение макросодержаний платины путем совместного применения гравиметрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 10. – С. 9–13.
31. Малютина Т.М., Шнейдер Б.В., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Определение высоких содержаний палладия путем совместного применения методов гравиметрии спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 4. – С. 4–9.
32. Васекина Т.Ф., Борягина И.В., Пятахина Е.С., Ровинская Н.В. Особенности гравиметрического определения палладия в палладийсодержащих объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 1. – С. 15–18.
33. Езерская Н.А. – В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – С. 196–230.
34. Shetty Prakash, Shetty A. Nityananda. 2-Mercaptoethylamine as a masking agent for the complexometric determination of palladium (II) in catalysts, alloys and complexes // J. Chilean Chem. Soc. 2008. V. 53. № 3. – P. 1611–1614.
35. Shetty Prakash, Shetty A. Nityananda. Selective complexometric determination of palladium with sodium metabisulfite as releasing agent // Indian J. Chem. Technol. 2009. V. 16. № 3. – P. 259–264.
36. Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Афонасенко Т.Н. Определение концентрации кислоты и палладия (II) методом кислотно-основного потенциометрического титрования в растворах, применяемых для получения палладиевых катализаторов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 6. – С. 7–10.
37. Шумар С.В., Марьянов Б.М., Смирнова В.В., Зарубин А.Г. Анализ проводникового сплава Pd-Ag-Cu методом потенциометрического титрования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 6. – С. 17–19.
38. Супрунович В.И., Ярошенко М.В. Определение платины (IV) и палладия (II) без предварительного их разделения с использованием двух титрантов / Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 1. – С. 74–78.
39. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-ди-меркапто-1,4-тиопирином и его аналитическое применение // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 11. – С. 1141–1146.

40. Макаров Д.Ф., Ковалева О.В., Гордиенко В.А. Методика титриметрического потенциометрического определения иридия в иридиевых концентратах Норильской горно-металлургической компании // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 3. — С. 21–23.
41. Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O., Mykhalyna G. A simple titrimetric method for the determination of osmium (IV) in standard chloride solutions and intermetallic alloys // Materials Science. 2010. V. 46. № 3. — P. 399–407.
42. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 11. — С. 1158–1175.
43. Bosch Ojeda C., Sánchez Rojas F. Determination of rhodium: Since the origins until today: Spectrophotometric methods // Talanta. 2005. V. 67. № 1. — P. 1–19.
44. Григорьева М.Г., Никитина С.А., Гоголева Т.Д., Пантелеев Ю.А. Разработка прецизионного спектрофотометрического метода с внутренней стандартизацией для определения осколочных платиновых и других металлов. I. Палладий // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 4. — С. 357–361.
45. Иванов В.М., Ершова Н.И., Фигуровская В.Н., Иванов А.В. Оптические и цветометрические характеристики 4-(2-пиридилазо)резорцинатов кобальта и палладия // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 2. — С. 164–169.
46. Kumar A., Gupta S., Barhate V. D. Extraction and spectrophotometric determination of palladium (II) with isonitroso-p-methylacetphenonephenyl hydrazone (HIMAPH) // Oriental J. Chem. 2010. V. 26. № 3. — P. 1085–1089.
47. Karthikeyan J., Parameshwara P., Shetty A. Nityananda. Analytical properties of p-[N,N-bis(2-chloroethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazone: spectrophotometric determination of palladium (II) in alloys, catalysts, and complexes / Environ. Monitoring and Assessment. 2011. V. 173. № 1–4. — P. 569–577.
48. Kumar A. Praveen, Reddy P. Raveendra, Reddy V. Krishna, Lee Y.I. Simple and simultaneous method for determination of palladium (II) and ruthenium (III) using second-order-derivative spectrophotometry // Analytical Letters. 2009. V. 42. № 1. — P. 84–93.
49. Naik P. Parameshwara, Karthikeyan J., Shetty A. Nityananda Spectrophotometric determination of platinum (IV) in alloys, complexes, environmental, and pharmaceutical samples using 4-[N,N-(diethyl)amino] benzaldehyde thiosemicarbazone // Environ. Monitoring and Assessment. 2010. V. 171. № 1–4. — P. 639–649.
50. Рысев А.П., Алексеева И.И., Житенко Л.П., Якшинский А.И. Фотометрический метод определения рутения // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32. № 2. — С. 389–391.
51. Врублевская Т.Я., Соловей О.И. Альберон — новый реагент для фотометрического определения рутения (IV) в присутствии алюминия // Заводская лаборатория. 2002. Т. 68. № 6. — С. 14–15.
52. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 2. — С. 118–142.
53. Bonishko O.S., Vrublevska T. Ya., Zvir O.Z., Dobryanska O.P. Spectrophotometric determination of osmium (IV) ions in intermetallic compounds // Materials Science 2008. V. 44. № 2. — P. 248–253.
54. Rydchuk M.V., Mykhalyna G.M., Bonishko O.S., Dobryanska O.P., Vrublevska T.Ya. Spectrophotometric methods for osmium determination using organic reagents: application to intermetallides // Chem. Met. alloys. 2009. V. 2. № 1–2. — P. 89–93.
55. Езерская Н.А., Кабанова О.Л., Широкова В.И. В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 234–288.

56. Широкова В.И. Тенденции развития потенциостатической кулонометрии неорганических веществ // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 9. — С. 928–931.
57. Демкин А.М. Потенциостатическое кулонометрическое определение платины и палладия при совместном присутствии // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 11. — С. 1201–1206.
58. Kharchuk R., Tymoshuk O. Voltammetric determination of iridium in alloys using xylenol orange) // Chemistry and Chem. Technol. 2011. V. 5. № 3. — P. 245–248.
59. Езерская Н.А., Торопченова Е.С., Пачгин Д.Б., Киселева И.Н. Кулонометрическое с контролируемым потенциалом определение рутения в препарате $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ с предшествующей микроволновой пробоподготовкой // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 3. — С. 332–335.
60. Езерская Н.А., Торопченова Е.С., Каприелов В.Б., Киселева И.Н., Белов С.Ф. Кулонометрическое при контролируемом потенциале определение иридия в гексанитроиридате (III) с предшествующей микроволновой пробоподготовкой // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 11. — С. 1213–1217.
61. Fisher A.S., Goodall P.S., Hinds M.W., Penny D.M. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials // J. Anal. Atom. Spectrom. 2005. V. 20. — P. 1398–1424.
62. West M., Ellis A.T., Potts P.J., Strelcić C., Vanhoof C., Wegrzynek D., Wobrauschek P. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry // J. Anal. At. Spectrom., 2011. V. 26. — P. 1919–1963.
63. Carter S., Fisher A.S., Hinds M.W., Lancaster S., Marshall J. Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28. — P. 1814–1869.
64. Carter S., Fisher A.S., Gibson B., Marshall J., Russell B., Whiteside I. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. — P. 2068–2117.
65. Смагунова А.Н., Шестаков В.А. В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 441–463.
66. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 1. — С. 4–29.
67. Černohorský T., Pouzar M., Jakubec K. ED XRF analysis of precious metallic alloys with the use of combined FP method // Talanta. 2006. V. 69. № 3. — P. 538–541.
68. Левенец В.В., Щур А.А., Омельник А.П., Запороженко В.А. Анализ элементного состава платино-родиевых сплавов методом РФА // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 5. — С. 17–20.
69. Yamabe-Mitarai Y., Yamamoto Y., Nishida K., Harada H. Analysis of Ir-base alloys // J. Materials Science. 2004. V. 39. — P. 299–301.
70. Бельский Н.К. В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 334–362.
71. Хитров В.Г., Шабанова Л.Н. В кн.: Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 363–440.
72. Chiweshe T.T., Purcell W., Venter J.A. Quantification of rhodium in a series of inorganic and organometallic compounds using cobalt as internal standard // S. Afr. J. Chem. 2012. V. 66. — P. 7–16.

73. Kovacevic R., Todorovic M., Manojlovic D., Mutic J. Development of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for palladium and rhodium determination in platinum-based alloy // J. Iranian Chem.Soc. 2008. V. 5. № 2. — P. 336–341.
74. Malitch K.N., Mercle R.K.W. Ru-Os-Ir-Pt and Pt-Fe alloys from the Evander Goldfield, Witwatersrand Basin, South Africa: detrital origin inferred from compositional and osmium-isotope data / The Canadian Mineralogist. 2004. V. 42. № 2. — P. 631–650.

Алексеева Т.Ю., Шнейдер Б.В.

2.2.4. Комбинированные методы определения высоких содержаний платины и палладия

Металлы платиновой группы (МПГ), в особенности платина и палладий, играют важную роль в науке, промышленности и экономике. Они широко используются в нефтяной, химической, электронной и ювелирной промышленности, а также, наряду с золотом и серебром, являются валютной основой государства. Разработка новых технологий получения и аффинажа МПГ, синтеза их соединений, а также новые области применения МПГ, ставят перед химиками-аналитиками задачи их определения в широком диапазоне содержаний в различных материалах.

Для определения низких содержаний МПГ широко применяются инструментальные методы анализа — атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, масс-спектральный и др. С использованием этих методов разработаны методики определения низких содержаний МПГ ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-1}$)% масс. при относительном стандартном отклонении (S_r) = 5–30% отн. [1, 2]. Для материалов с высоким содержанием МПГ (10% масс. и выше) такая точность оказывается недостаточной, поэтому в таких случаях используют традиционные гравиметрические методы анализа, характеризующиеся более высокой точностью, достигающей десятых долей относительных процентов, несмотря на их длительность и трудоемкость. Эти методы представлены в отечественных и международных стандартах на методы анализа.

Классические гравиметрические методы разрабатывались на природных минеральных объектах, продуктах их обогащения, солях и других материалах, характеризующихся типичным и заранее известным составом. В связи с расширением видов минерального сырья и вовлечением в переработку вторичного сырья (электронный лом, отходы различных производств и др.) возникла необходимость в высокоточном анализе новых материалов с разнообразным элементным составом. В этих случаях особенно важно обеспечить условия, позволяющие свести к минимуму систематические погрешности, возникающие за счет соосаждения сопутствующих элементов и неполного осаждения определяемого компонента. В традиционных методиках гравиметрического анализа для устранения мешающего влияния примесей используют различные химические операции — переосаждение, селективное растворение, маскирование мешающих элементов и др. Однако введение дополнительных стадий не только усложняет и удлинняет процедуру анализа, но и в ряде случаев приводит к ухудшению точности.

Этого можно избежать путем применения комбинированных методов анализа, например, определить элементы, загрязняющие гравиметрическую форму или остаточное содержание определяемого элемента в фильтрате, подходящими инструментальными методами с последующим внесением поправки в результат гравиметрии.

Систематические исследования комбинированных методов анализа, основанные на таком подходе, выполнены в работе [3].

Для определения высоких содержаний платины и палладия применяются различные физические, физико-химические и химические методы анализа. Для выбора метода анализа материалов на основе платины и палладия, необходимо учитывать специфику их химических свойств, которая в значительной степени влияет на первую стадию анализа – химическую пробоподготовку.

Способы химической пробоподготовки материалов с высоким содержанием платины и палладия

Растворение в минеральных кислотах

Платина и палладий – металлы, устойчивые к действию большинства кислот. Компактный палладий медленно реагирует только с азотной кислотой при нагревании [4]. В мелкодисперсном состоянии при повышенной температуре палладий вступает в реакцию с концентрированной серной и хлороводородной кислотой в присутствии кислорода воздуха. Компактная платина не растворяется в индивидуальных кислотах. Она, так же, как и палладий, хорошо растворяется в смеси хлороводородной и азотной кислот.

Кислотное растворение порошкообразных технологических концентратов с высоким содержанием платины и палладия имеет ряд особенностей. С одной стороны, благодаря меньшему размеру частиц, растворение протекает быстрее по сравнению с компактными сплавами, с другой – порошкообразные концентраты нередко подвергаются действию высоких температур и агрессивных сред, что способствует образованию труднорастворимых в кислотах соединений, таких как оксиды палладия, карбиды и др. [5].

Для растворения материалов, содержащих значительное количество оксидов железа и кремния, используют смеси кислот, содержащих фтороводородную кислоту [5–7]. При этом оксиды железа переходят в раствор, а кремний удаляется в виде летучего фторида.

Помимо кислот и их смесей, используют растворение в кислотах с добавлением окислителей. Так, для растворения материалов, содержащих значительное количество серы, селена и мышьяка, используют смесь HCl , HNO_3 и Br_2 [8].

Кислотное растворение в открытой системе является наиболее простым в аппаратном исполнении методом – процесс проводят в стеклянных колбах или стаканах, которые нагревают для ускорения растворения. Процесс легко поддается визуальному наблюдению. В случае необходимости в реакционную смесь можно легко добавить требуемые реактивы, а для удаления избытка летучих кислот используется выпаривание. Основным недостатком кислотного растворения в открытой системе является сравнительно невысокая максимальная температура

реакционной смеси, которая определяется температурами кипения кислот и их смесей. Вследствие этого, ряд материалов реагирует с кислотами настолько медленно, что с практической точки зрения можно считать их нерастворимыми в этих условиях. Другим недостатком является возможность потерь летучих МПГ, таких как рутений и осмий.

Растворение в закрытых системах

Для перевода в раствор труднорастворимых соединений МПГ применяют кислотное растворение в присутствии окислителей в закрытых системах (аналитических автоклавах и запаянных ампулах). Благодаря высокой температуре и давлению скорость химических реакций увеличивается, что позволяет более эффективно проводить разложение.

Для растворения используется хлороводородная, серная и азотная кислота (как индивидуально, так и в виде смесей), а в качестве окислителей – H_2O_2 , HClO_4 , MnO_2 , KMnO_4 и др. Метод позволяет эффективно переводить в раствор такие труднорастворимые материалы, как шлиховая платина, платино-родиевые сплавы, геологические материалы и продукты их переработки и др. [9–11]. Недостатком использования стеклянных и кварцевых ампул является опасность их разрушения из-за превышения допустимого давления, а также необходимость использования стеклодувного оборудования для изготовления и запаивания ампул. Кроме того, проведение многостадийного растворения в ампулах тогда, когда требуется добавлять те или иные реагенты, связано со значительными трудностями.

Указанных недостатков лишены методы кислотного вскрытия труднорастворимых проб с использованием аналитических автоклавов. Анализируемая проба вместе с реагентами для растворения помещается в герметический стакан, изготовленный из химически устойчивого материала (чаще всего фторопласта), в котором благодаря нагреву развиваются давление и температура, необходимые для проведения реакции. По сравнению со стеклянными и кварцевыми ампулами, автоклавы более удобны для проведения многостадийного растворения, т.к. могут сравнительно легко открываться и закрываться. Они также оборудованы предохранительными клапанами, благодаря которым исключается возможность взрыва при превышении критического давления.

Существуют два типа нагрева автоклавов: микроволновой и резистивный [12]. При автоклавном разложении с применением микроволнового нагрева анализируемая проба подвергается действию микроволнового излучения, благодаря которому происходит разогрев реакционной смеси. Преимуществом микроволнового нагрева является экспрессность анализа, обусловленная высокой скоростью нагрева: температура 180°C может быть достигнута в течение 1–2 минут [13]. В то же время применение систем с микроволновым нагревом не позволяет точно управлять температурой реакционной смеси. Кроме того, для реакций, которые должны протекать в строго заданных условиях с определенной скоростью и полнотой, бывает необходимо создание специальных условий – осевого, радиального и локального градиентов температур, проведения многооперационных процессов дистилляционной очистки реагентов, разделения компонентов пробы дистилляцией и др. [14, 15].

В настоящее время автоклавы широко используются для перевода в раствор материалов с высоким содержанием МПГ [16–20]. В работах [18, 19] показана возможность количественного растворения концентратов, содержащих 10–60% масс. Pd и более 10% масс. Pt, Ir, Rh и Ru в системе $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-MnO}_2$ с различным соотношением компонентов при температуре 180 °С.

Другим эффективным методом перевода в раствор труднорастворимых материалов является их разложение с использованием жидких и газообразных фторокислителей, таких как BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 , XeF_4 [20, 21]. Достоинством этих реагентов является высокая реакционная способность, позволяющая растворять все МПГ практически в любых сочетаниях и формах, а также количественно удалять из проб кислород. Однако высокая токсичность, пожаро- и взрывоопасность применимых реагентов, а также сложность аппаратуры, используемой для разложения материалов, существенно ограничивает круг использования фторокислителей.

Электрохимическое растворение

Растворение под действием электрического тока используют, как правило, для перевода в раствор материалов, нерастворимых в кислотах в открытой системе и представляющих собой компактные сплавы, при этом из анализируемого сплава изготавливают электроды в виде проволоки или пластинки. В качестве электролита чаще всего используют хлороводородную и серную кислоты. Использование электрохимического растворения позволяет эффективно растворять в кислотах платину, родий, иридий, рутений и их сплавы [22–24]. Преимуществом метода является отсутствие в растворе щелочных металлов и возможность за счет контроля потенциала добиваться нахождения определяемого элемента в заданной степени окисления. В связи с невозможностью полностью растворить электрод, определение массы исходного материала находят по разнице массы электрода до и после реакции, при этом есть риск потерь анализируемого материала в процессе растворения. Другим недостатком электрохимического растворения является также необходимость использования специального оборудования.

Электрохимическое растворение порошкообразных проб связано с еще большими трудностями, обусловленными необходимостью изготовления электродов путем прессования [25, 26]. По этой причине электрохимическое растворение используется в аналитической химии платиновых металлов ограниченно.

Сплавление с плавнями на основе щелочных и щелочноземельных металлов

Одним из способов перевода в раствор труднорастворимых материалов с высоким содержанием платины и палладия, является сплавление с плавнями, представляющими собой соединения щелочных и щелочноземельных металлов – Na_2CO_3 , Na_2O_2 , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, K_2CO_3 , KNO_3 , BaO_2 [4–7]. С их помощью можно перевести в раствор материалы, содержащие оксиды кремния, железа, хрома, осмистый иридий, родий и рутений.

Сплавление или спекание осуществляют при температуре 500–1200 °С в никелевых или алундовых тиглях. Полученный плав растворяют в разбавленных кислотах и анализируют подходящими методами.

В качестве плавней может использоваться комплексный фторид — KBrF_4 [27, 28]. Метод эффективен для перевода в раствор шлиховой платины и платино-родиевых сплавов.

Сплавление, так же, как кислотное растворение, не требует использования специального оборудования, за исключением тиглей из материалов, устойчивых к действию плавней.

Основным недостатком высокотемпературного сплавления является высокий солевой фон полученных растворов, что может негативно влиять на дальнейший ход определения. Во многих случаях для уменьшения солевого фона пробу вначале обрабатывают кислотами, затем нерастворимый осадок отфильтровывают и сплавляют с меньшим (по сравнению с исходной навеской) количеством плавня. При этом солевой фон в значительной степени уменьшается, но за счет введения дополнительных стадий увеличивается длительность и трудоемкость анализа, а также возникают новые источники погрешностей.

Методы определения высоких содержаний платины и палладия

В литературе имеется большое число публикаций, посвященных определению МПГ в различных материалах [2, 29, 30] и др. Подавляющее большинство их посвящено использованию различных физических и физико-химических методов (атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, масс-спектро스코пии, рентгено-флуоресцентной спектрометрии и др.) для определения низких содержаний ($n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-1}\%$ масс). Нередко эти методы используют в сочетании с предварительным концентрированием определяемых элементов, что позволяет повысить чувствительность на еще на один — два порядка.

Ситуация с определением высоких содержаний благородных металлов ($n \cdot 10^0$ — $n \cdot 10^1\%$ масс) выглядит противоположным образом — количество публикаций на данную тему невелико, несмотря на то, что анализ «богатых» материалов по-прежнему востребован. Главное требование при этом — высокая точность определения, что значительно ограничивает применение многих физических и физико-химических методов, точность которых характеризуется величиной S_r на уровне 1—3% отн. для содержаний $n \cdot 10^1\%$ масс. и приводит к необходимости использовать гравиметрические методы, позволяющие достичь большей точности ($S_r \sim 0,1$ —0,5%).

Использование гравиметрических методов имеет ряд специфических особенностей. Для анализа необходимо, чтобы весь металл находился в определенной химической форме, чаще всего — в виде комплексных хлоридов. Одновременное нахождение определяемого элемента в различных формах приводит к его неполному осаждению и, соответственно, занижению результатов.

Большинство реакций, используемых при осаждении платины и палладия, неселективны по отношению к тем или иным сопутствующим элементам, в особенности — к другим МПГ. В таких случаях при проведении гравиметрического анализа гравиметрическая форма будет содержать в себе примеси сопутствующих элементов, что приводит к положительной систематической погрешности. Для ее устранения вводятся дополнительные химические операции, такие как переосаждение осадка, селективное растворение, экстракционные методы, маскирование и др.

Они не только удлиняют и усложняют процедуру анализа, но и нередко являются дополнительными источниками погрешности.

В основе гравиметрических методов определения платины и палладия лежит их способность к образованию малорастворимых соединений при использовании реакций двух типов. К первому типу относятся реакции с восстановителями, при которых платину или палладий восстанавливают до металла и взвешивают. Ко второму типу относится осаждение в виде малорастворимых соединений, которые либо сами являются гравиметрическими формами, либо разлагаются до металлов при последующем прокаливании.

Литературные данные о применении реагентов-осадителей для определения платины в различных материалах и диапазоны определяемых содержаний приведены в табл. 1.

Использование восстановителей (тетрагидроборат натрия, ферроцен, каломель, соли гидразина) позволяет быстро и количественно осаждать платину в широком диапазоне содержаний (десятки микрограмм — сотни мг).

Недостатком восстановителей является их невысокая селективность по отношению к Pd и другим благородным металлам, что требует отделения их химическими методами [31, 32].

Этот же недостаток присущ и другому классу осадителей — неорганическим и органическим сульфидам [33–36].

Важным классом реагентов-осадителей являются галогениды металлов, осаждающие платину в виде малорастворимых комплексных галогенплатинатов, обладающих, в отличие от вышеперечисленных, большей селективностью по отношению к МПГ [8, 34, 37].

Наиболее распространенным реагентом этого класса является хлорид аммония, образующий малорастворимый гексахлорплатинат аммония. Его недостатком является заметная растворимость гексахлорплатината аммония в воде [38], поэтому для количественного осаждения платины реакцию проводят в присутствии избытка хлорида аммония. Но тем не менее некоторое количество платины остается в фильтрате, что может являться причиной отрицательной систематической погрешности.

Наиболее распространенные реагенты для гравиметрического определения палладия приведены в табл. 2.

Таблица 1. Наиболее распространенные реагенты для гравиметрического определения платины

Анализируемый материал	Реагент	Гравиметрическая форма	Диапазон определяемых содержаний	Источник
Сплавы	NaBH_4	Pt	Единицы мг	[31]
Производственные материалы	Ферроцен	Pt	50–300 мг	
Хлоридные и сульфатные растворы	Аниlid тиогликолевой кислоты	Смесь $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{S})_2\text{Pt}$ и метал. Pt	1–300 мг	
Аммиачные растворы	2,4,-трибромфенол	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OC}_6\text{H}_2\text{Br}_2]_2$	30–60 мг (1,5–2,0 мг/мл)	
Искусственные смеси	Бромид цетилпиридиния	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_5][\text{PtCl}_6]$	1–60 мг	

Таблица 1 (окончание)

Анализируемый материал	Реагент	Гравиметрическая форма	Диапазон определяемых содержаний	Источник
Сплавы Pt-Pd	Дитиокарбамидо-гидразин	$[Pt(C_2H_5N_4S_2)_4]Cl_2$	Единицы мг	[33]
Ювелирные сплавы на основе Pt	Каломель	Pt	85–95%	[32]
Раствор H_2PtCl_6	Гидразингидрат	Pt	8–15%	[37]
Твердая H_2PtCl_6			35–40%	
Искусственные смеси	Тиокарбонат натрия	Pt	23,7 мг	[34]
Искусственные смеси	Ацетотиоацето-анилид	$Pt(C_{10}H_{10}NOS)_2$	10–20 мг	[35]
Искусственные смеси, сплавы	Сульфохлорфенол-азороданин	Pt	30–500 мг	[36]
Спеллелит ($PtAs_2$)	NaCl	$Na_2[PtCl_6]$	56,30%	[8]
Ювелирные сплавы на основе Pt	Хлорид аммония	Pt	85–95%	[32]
Раствор H_2PtCl_6			20%	[37]

Таблица 2. Наиболее распространенные реагенты, используемые для гравиметрического определения палладия

Анализируемый материал	Реагент	Гравиметрическая форма	Диапазон определяемых содержаний	Источник
Растворы в HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaBH ₄	Pd	Единицы мг	[31]
Сплавы Pd-Ag	Ферроцен	Pd	11–23% Pd, 20–74% Ag	
Искусственные смеси	8-гидроксифенинолин	Pd	15–45 мг	
Искусственные смеси	2,4,6-трибромфенол	[Pd(NH ₃) ₄][OC ₆ H ₂ Br ₃] ₂	30–60 мг	
Искусственные смеси	Диантипирилметан	[C ₂₆ H ₃₀ N ₄ O ₂ H ₂][PdBr ₄]	4–30 мг	
Сплавы Pt-Pd	Дитиокарбамидогидразин	[Pd(C ₂ H ₅ N ₄ S ₂) ₄]Cl ₂	Единицы мг	[37]
Раствор PdCl ₂	Соли гидразина	Pd	5–15%	
Твердый PdCl ₂			55–65%	
Сплавы			80–85%	
Раствор Pd(NO ₃) ₂			5–17%	
Ювелирные сплавы	50–95%		[39]	
Золото-палладиевоплатиновые сплавы	Диметилглиоксим		29–31%	[40]
Сплавы Pd-Ag-Ni			85%	[41,42]
Платинопалладиевые сплавы, искусственные смеси		Диметилглиоксимат палладия	16,7–62,5%	[43]

Такие восстановители, как тетрагидроборат натрия, ферроцен, соли гидразина и др., осаждают палладий в виде металла. Недостатком этих реагентов является невысокая селективность по отношению к другим МПГ, которые должны быть отделены химическими методами. Наиболее распространенным реагентом для осаждения палладия является диметилглиоксим, обладающий большей селективностью по отношению к цветным металлам и МПГ. Палладий образует с диметилглиоксимом нерастворимый в кислой среде осадок диметилглиоксимата палладия, который при прокаливании разлагается до металла.

Гравиметрические методики определения палладия, так же, как и платины, характеризуются сложностью, трудоемкостью и многостадийностью.

Как уже отмечалось выше, перспективным путем снижения трудоемкости и повышения точности за счет сокращений стадий анализа может быть разработка методов, сочетающих одностадийное осаждение палладия или платины с определением их остаточного содержания в фильтрате и соосадившихся элементов в гравиметрической форме инструментальными методами для внесения поправки в результат.

Литературные данные о совместном использовании одностадийной гравиметрии и инструментальных методов при определении, как платины, так и палладия, немногочисленны.

Так, при определении платины в ювелирных сплавах, содержащих Pd, Ir, Rh, и ряд других элементов, осаждением хлоридом аммония или хлоридом ртути (I), для учета содержания примесей в выделенном осадке платины и остаточного содержания платины в фильтрате, рекомендуют использовать методы АЭС ИСП и ААС [32, 44, 45]. В обзоре [37] приводятся данные о совместном применении гравиметрии и АЭС ИСП при определении платины в платинохлористоводородной кислоте. Сведения о содержаниях примесей в анализируемых осадках платины, содержаниях платины в фильтратах и способах их пробоподготовки, не приводятся. В публикации [8] описывается метод определения платины в сперрелите (PtAs_2) методами одностадийной гравиметрии и ААС. Определение основано на растворении материала в смеси, HNO_3 и Br_2 , обработкой нерастворимого остатка хлором в присутствии избытка NaCl , выделением платины в виде $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ и последующим определением его остаточного содержания в фильтрате атомно-абсорбционным методом с пламенным источником возбуждения.

Одностадийное осаждение палладия диметилглиоксимом с последующим определением остаточного содержания аналита в фильтрате и примесей в гравиметрической форме (диметилглиоксимате палладия) методом ААС рассмотрено в работе [43].

Анализ литературных данных показал, что практически все методы химического анализа в той или иной степени применялись для определения высоких содержаний платины и палладия [3]. При этом применение физических и физико-химических методов не носит универсального характера и встречается лишь для анализа единичных объектов. Достигнутые метрологические характеристики ($S_r = 1\%$ отн. и выше для большинства методик) нередко оказываются недостаточными. Гравиметрия в этом случае остается основным методом, позволяющим определять платину и палладий с требуемой точностью, характеризующейся величиной относительного стандартного отклонения $S_r \sim n \cdot 10^{-1}\%$ отн.

Однако метод имеет ряд недостатков, о которых уже упоминалось выше. Это, в первую очередь, длительность и многостадийность при анализе материалов, имеющих многоэлементную матрицу. При анализе таких материалов точность определения может снижаться за счет увеличения количества стадий анализа. Несмотря на то, что гравиметрия является первичным методом (конечным аналитическим сигналом является масса вещества, для измерения которой имеются первичные эталоны, обладающие высокой точностью), на практике при осаждении определяемого вещества возможны систематические погрешности двух типов.

1. Отрицательная систематическая погрешность, обусловленная неполным осаждением определяемого элемента из-за конечной растворимости осаждаемой формы.
2. Положительная систематическая погрешность, обусловленная соосаждением сопутствующих элементов.

Уменьшение погрешностей достигается за счет химических операций — пересаживания осажденной формы определяемого элемента, отделения мешающих компонентов, дополнительного выделения аналита из фильтратов и др., что не только усложняет и удлинит анализ, но и в ряде случаев снижает точность определения за счет увеличения случайной погрешности. Комбинирование (сочетание) методов анализа, основанных на одностадийном осаждении искомого компонента и определении содержания примесей в полученном осадке, а также остаточного содержания аналита в фильтрате методами АЭС для учета систематических погрешностей, позволяет минимизировать указанные недостатки.

В работе [3] указанный подход применен для определения платины и палладия в технологических растворах и концентратах — сложных многокомпонентных материалах, полученных в процессе переработки вторичного сырья, содержащего благородные металлы.

В работе исследованы:

- способы химической пробоподготовки анализируемых материалов, гармонизированных с последующими применяемыми методами элементного определения;
- возможности и ограничения гравиметрических методов определения платины и палладия;
- возможности инструментальных методов для определения примесей в выделенных осадках гравиметрических форм платины и палладия, а также остаточного содержания аналита в фильтрате;
- оценен вклад погрешности каждого из применяемых методов в суммарную погрешность анализа и вычисление суммарной погрешности комбинированного «спектрально-гравиметрического» определения;
- установлен состав анализируемых материалов, концентраций примесей в гравиметрической форме и остаточного содержания аналита в фильтрате, при которых использование инструментальных методов позволяет улучшить метрологические характеристики за счет учета систематических погрешностей.

В качестве реагентов-осадителей в работе использованы для платины — хлорид аммония, для палладия — диметилглиоксим, как наиболее селективные и доступные.

При этом определению платины мешают иридий, который образует малорастворимый гексахлоририд аммония, а также свинец, таллий и серебро, в определенных условиях соосаждающиеся с платиной. Небольшие количества палладия и родия определению не мешают. Определению палладия мешает только золото, восстанавливающиеся диметилглиоксимом до металлического состояния и платина.

Сочетание гравиметрического метода анализа со спектральными методами требует особого внимания к гравиметрической форме. Так, при осаждении палладия в виде диметилглиоксимата он может быть непосредственно использован в качестве гравиметрической формы или переведен путем прокаливании в металлический палладий. При многостадийном гравиметрическом определении палладия обесовые формы являются равноправными. В случае комбинированного метода, предпочтительной гравиметрической формой оказывается металлический палладий из-за специфики определения примесей в нем методами спектральными методами (АЭС, РФА и др.).

Важным моментом при использовании комбинированных «спектрально-гравиметрических» методик является оценка вклада погрешности каждого из применяемых методов в суммарную погрешность анализа.

Для учета положительной систематической погрешности, обусловленной наличием примесей в гравиметрической форме, для их определения использовали метод АЭС ДИВ, позволяющий одновременно определять большое количество элементов в металлах с минимальной пробоподготовкой

Для учета отрицательной систематической погрешности, обусловленной растворимостью осаждаемой формы, использовали метод АЭС ИСП, позволяющий определять содержания аналита в фильтрате в широком диапазоне содержаний ($n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^0$ мг/л) на фоне $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мг/л матричных элементов.

При разработке методов анализа, основанных на совместном применении гравиметрии и методов АЭС, необходимо учитывать вклад погрешности каждого применяемого метода в общую погрешность определения. Так, метод АЭС ИСП характеризуется более высокой случайной погрешностью по сравнению с многостадийной гравиметрией. Это может привести к тому, что при определенных условиях вклад случайной погрешности определения аналита в фильтрате приведет к увеличению суммарной погрешности определения.

Еще более сложной представляется ситуация с определением соосадившихся примесей в гравиметрической форме, так как их число может быть значительным (теоретически — все элементы, входящие в состав анализируемой пробы и применяемых реактивов), а содержание достаточно высоким. В этом случае необходимо убедиться, что вклад случайной погрешности определения примесей не приведет к снижению общей точности комбинированной методики. Другой важной задачей является установление верхних границ содержаний примесей, при которых систематическая погрешность, обусловленная их наличием, меньше случайной погрешности одностадийной гравиметрии.

В общем виде, предлагаемый комбинированный метод определения высоких содержания платины и палладия (15–90% масс.) в технологических растворах и концентратах включает в себя следующие этапы: химическая пробоподготовка анализируемого материала, осаждение определяемого элемента, отделение осадка

фильтрованием, гравиметрическое определение искомого элемента, определение остаточного содержания аналита в фильтрате, определение соосадившихся примесей в гравиметрических формах и расчет окончательного результата (рис. 1).

Рассмотрим применение такого общего методологического подхода на примере определения палладия в технологических концентратах.

Для разработки комбинированного метода определения палладия в технологических концентратах выполнены следующие исследования:

- выбран способ перевода анализируемых материалов в раствор (растворение в «царской водке» в открытой системе для металлической стружки и с применением аналитических автоклавов для порошковых концентратов);

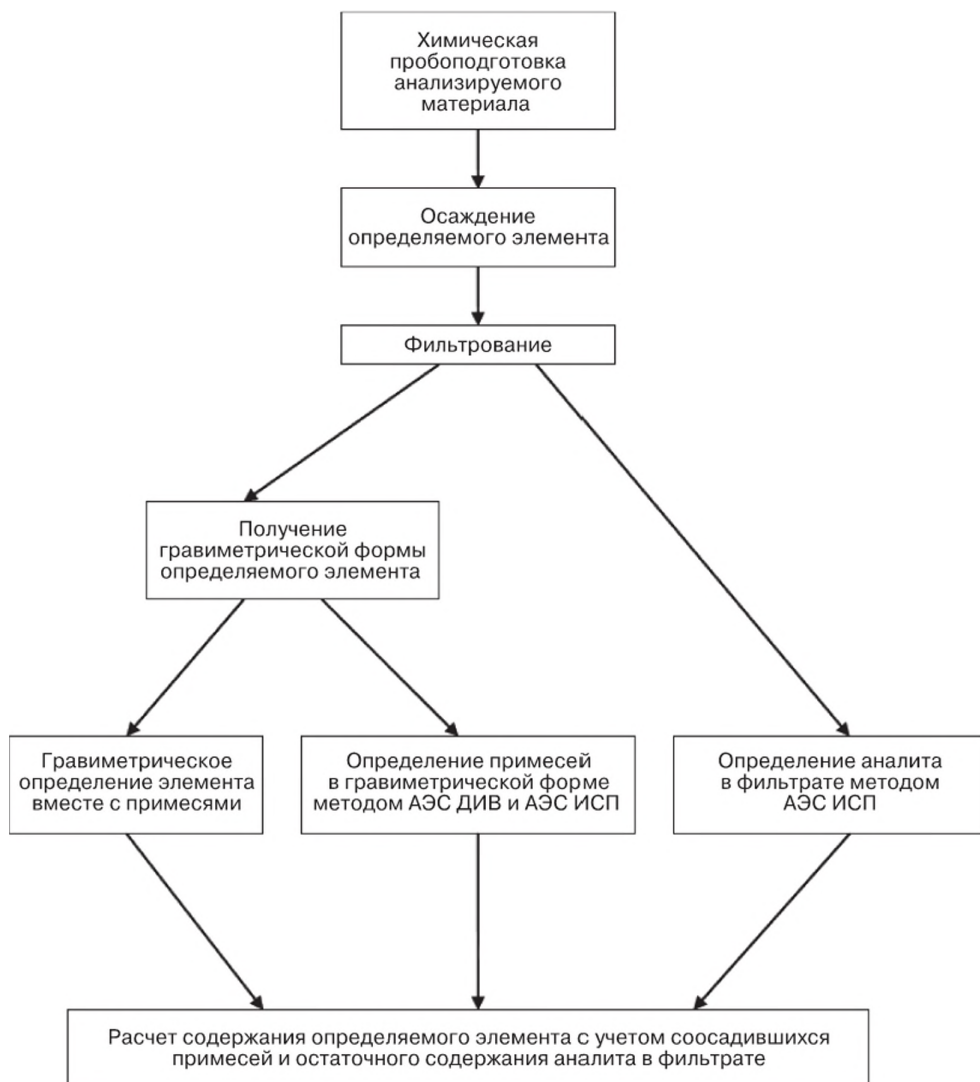


Рис. 1. Схема комбинированного «спектрально-гравиметрического» метода анализа в общем виде

- выбраны условия осаждения палладия (осаждение палладия диметилглиоксимом, выдерживание осадка диметилглиоксимата палладия на водяной бане при температуре 60–70 °С в течение 1 часа, отделение осадка фильтрованием, прокаливание его при температуре 850 °С и восстановление диметилглиоксимата палладия этиловым спиртом при температуре его воспламенения до металлического палладия, взвешивание полученного осадка металлического палладия);
- выбран способ определения остаточного содержания палладия в фильтрате (метод АЭС-ИСП);
- выбран способ определения примесей в полученном осадке палладия (метод АЭС ДИВ для низких содержаний примесей и метод АЭС-ИСП после растворения осадка в смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1).) для содержаний примесей, превышающих возможности АЭС ДИВ). Результаты определения примесей в осадках палладия методами АЭС ДИВ и АЭС ИСП приведены в табл. 3.
- изучено влияние примесей, присутствующих в анализируемых материалах, на результаты определения.

Для оценки влияния содержания примесей в осадке палладия на результат одностадийного гравиметрического определения были выполнены модельные расчеты.

По результатам анализа осадков палладия методами АЭС ДИВ и АЭС ИСП рассчитывали сумму примесей ($\Sigma_{пр}$) в осадке каждой пробы (табл. 3), которую использовали для вычисления поправки в результат гравиметрии по формуле (2.2.4.1)

$$X_{без\ пр} = X_{пр} \cdot \left(1 - \frac{\Sigma_{пр}}{100}\right), \quad (2.2.4.1)$$

где $X_{пр}$ – содержание палладия вместе с соосадившимися примесями, масс. доля %;
 $X_{без\ пр}$ – содержание палладия с поправкой на соосадившиеся примеси, масс. доля %.

Для расчета погрешности при определении палладия с введением поправки на соосадившиеся примеси $S(X_{без\ пр})$ представим формулу (2.2.4.1) в виде (2.2.4.2):

$$F(X_1, X_2) = X_1 \left(1 - \frac{X_2}{100}\right), \quad (2.2.4.2)$$

где

$$X_1 = X_{пр}; \quad (2.2.4.3)$$

$$X_2 = \Sigma_{пр}. \quad (2.2.4.4)$$

Зависимость дисперсии сложной функции $F(X_1, X_2, \dots, X_n)$ от дисперсий всех ее переменных выражается формулой (2.2.4.5) [46]:

$$S^2(F) = \left(\frac{\partial F}{\partial X_1}\right)^2 \cdot S^2(X_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial X_2}\right)^2 \cdot S^2(X_2) + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial X_n}\right)^2 \cdot S^2(X_n). \quad (2.2.4.5)$$

Таблица 3. Результаты определения примесей в осадках палладия разных проб по данным АЭС-ДИВ и АЭС ИСП

Определяемый элемент	Содержание примесей $X \pm \Delta$, массовая доля, % ($P = 0,95, n = 4$)							
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 6	Проба 7	Проба 8
Pt*	0,64±0,02	0,89±0,03	1,46±0,04	0,33±0,02	0,018±0,005	0,13±0,03	0,04±0,01	0,07±0,02
Rh	0,003±0,001	0,0010±0,0005	0,001±0,0005	0,0010±0,0005	0,003±0,001	0,12±0,03	< 0,0005	< 0,0005
Ir	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0008±0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Ru	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0020±0,0007	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Au	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,020±0,005	0,0010±0,0005	0,16±0,04	< 0,0005	0,12±0,03
Pb	0,0006±0,0003	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0006±0,0003	0,0006±0,0003	< 0,0005	< 0,0005
Fe	0,010±0,005	0,005±0,003	0,010±0,005	0,0045±0,003	0,010±0,005	0,022±0,007	0,060±0,015	0,005±0,003
Si	0,008±0,0025	0,004±0,002	0,004±0,002	0,0070±0,0025	0,011±0,007	0,14±0,04	0,007±0,002	0,12±0,03
Sn	0,0010±0,0006	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0010±0,0006	0,0010±0,0006	< 0,0005	< 0,0005
Al	0,0020±0,0005	0,013±0,005	0,004±0,002	0,003±0,002	0,004±0,001	0,007±0,003	0,015±0,005	0,003±0,001
Sb	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,007±0,004	< 0,0005	0,0008±0,0002
Ag	0,0010±0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0015±0,0005	0,0010±0,0008	0,050±0,015	0,0012±0,0005
Mg	0,011±0,004	0,0005±0,0003	0,0020±0,0005	0,0020±0,0005	0,015±0,005	0,015±0,005	0,002±0,0007	0,008±0,002
Zn	0,007±0,003	0,0010±0,0005	0,0010±0,0005	0,0010±0,0005	0,007±0,003	0,14±0,04	0,001±0,005	0,04±0,01
Cu	0,0020±0,0007	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0030±0,0007	0,0020±0,0009	0,0045±0,0008	0,0022±0,0008
Ni	< 0,0005	< 0,0005	0,0020±0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,010±0,005	< 0,0005	< 0,0005
Mn	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0005±0,0003	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Cr	0,0006±0,0002	< 0,0005	0,0020±0,0005	< 0,0005	0,0008±0,0005	0,0007±0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Co	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,003±0,001	< 0,0005	0,0006±0,0003
Ca	0,009±0,002	0,005±0,002	0,005±0,002	0,004±0,002	0,008±0,001	0,06±0,02	0,005±0,002	0,005±0,02
Сумма примесей $\Sigma_{пр}$	0,70±0,02	0,92±0,03	1,49±0,04	0,37±0,02	0,084±0,012	0,82±0,08	0,18±0,02	0,38±0,05

* В пробах 1—4 содержание платины определяли методом АЭС ИСП.

В рассматриваемом случае для функции двух переменных формула (2.2.4.5) упрощается:

$$S^2(F(X_1, X_2)) = \left(\frac{\partial F}{\partial X_1} \right)^2 \cdot S^2(X_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial X_2} \right)^2 \cdot S^2(X_2). \quad (2.2.4.6)$$

Частные производные, входящие в формулу (2.2.4.6), преобразуются:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X_1} \right) = 1 - \frac{X_2}{100} = \frac{100 - X_2}{100}; \quad (2.2.4.7)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X_2} \right) = -\frac{X_1}{100}. \quad (2.2.4.8)$$

Подставляя (2.2.4.7) и (2.2.4.8) в формулу (2.2.4.6), получаем:

$$\begin{aligned} S^2(F(X_1, X_2)) &= \left(\frac{100 - X_2}{100} \right)^2 \cdot S^2(X_1) + \left(\frac{-X_1}{100} \right)^2 \cdot S^2(X_2) = \\ &= \left(\frac{1}{100} \right)^2 \cdot [(100 - X_2)^2 \cdot S^2(X_1) + X_1^2 \cdot S^2(X_2)]. \end{aligned} \quad (2.2.4.9)$$

Тогда

$$S(F(X_1, X_2)) = \left(\frac{1}{100} \right) \cdot \sqrt{(100 - X_2)^2 \cdot S^2(X_1) + X_1^2 \cdot S^2(X_2)}. \quad (2.2.4.10)$$

Делая обратную замену согласно (2.2.4.3) и (2.2.4.4), получаем окончательную формулу для расчета стандартного отклонения результата с учетом содержания примесей (2.2.4.11):

$$S(X_{\text{без пр}}) = 0,01 \cdot \sqrt{(100 - \Sigma_{\text{пр}})^2 \cdot S^2(X_{\text{пр}}) + S^2(\Sigma_{\text{пр}}) \cdot (X_{\text{пр}})^2}, \quad (2.2.4.11)$$

где $S(\Sigma_{\text{пр}})$ и $S(X_{\text{пр}})$ – стандартные отклонение для суммы примесей и содержания палладия вместе с примесями, % масс.

Величину стандартного отклонения для суммы примесей $S(\Sigma_{\text{пр}})$ рассчитывали по формуле (2.2.4.12):

$$S(\Sigma_{\text{пр}}) = \sqrt{\Sigma S_i^2}, \quad (2.2.4.12)$$

где S_i – стандартное отклонение содержания каждой примеси в осадке палладия.

Стандартные отклонения содержаний примесей, определяемых методом АЭС ДИВ, приведены в табл. 4 [47].

Таблица 4. Величины стандартного отклонения при определении примесей в осадке палладия методом АЭС ДИВ, массовая доля % [47]

Содержание примеси	Стандартное отклонение $S(X)$
0,0005	0,00015
0,001	0,00025
0,005	0,0005
0,01	0,0025
0,05	0,005
0,1	0,01
0,2	0,015

Рассчитанное содержание палладия с поправкой на примеси ($X_{\text{бсз пр}}$) и величина доверительного интервала (Δ) приведены в табл. 5.

Таблица 5. Содержание палладия с поправкой на соосадившиеся примеси и суммарная погрешность для различных содержаний каждой примеси и их числа ($n = 4$, $P = 0,95$)

Число примесей (n)	Содержание каждой примеси $X_i \pm \Delta$, массовая доля, %	Содержание палладия с поправкой на примеси $X_{\text{бсз пр}} \pm \Delta$, массовая доля, %	
		Для $X_{\text{пр}} = 50,00 \pm 0,20$	Для $X_{\text{пр}} = 80,00 \pm 0,25$
20	0,001 \pm 0,0005	49,99 \pm 0,20	79,98 \pm 0,25
10	0,01 \pm 0,004	49,95 \pm 0,20	79,92 \pm 0,25
20	0,01 \pm 0,004	49,90 \pm 0,20	79,84 \pm 0,25
5	0,10 \pm 0,03	49,75 \pm 0,20	79,60 \pm 0,25
10	0,10 \pm 0,03	49,50 \pm 0,20	79,20 \pm 0,26
1	0,15 \pm 0,04	49,92 \pm 0,20	79,88 \pm 0,25
2	0,15 \pm 0,04	49,85 \pm 0,20	79,76 \pm 0,25
3	0,15 \pm 0,04	49,78 \pm 0,20	79,64 \pm 0,26
4	0,15 \pm 0,04	49,70 \pm 0,21	79,52 \pm 0,27
5	0,15 \pm 0,04	49,62 \pm 0,22	79,40 \pm 0,28

Как показывает расчет, наличие в осадке палладия 20 элементов с содержанием не более 0,001% масс. каждого и 10 элементов с содержанием не более 0,01% масс. каждого не вносят значимого вклада в общее содержание палладия, поэтому учет содержания примесей не требуется. При дальнейшем увеличении содержания каждой примеси и их числа они начинают вносить значимый вклад в величину найденного содержания палладия. При содержании каждого элемента, равного 0,1% масс. и более, и их числе 10 увеличивается погрешность определения при содержании палладия 80% масс. При дальнейшем увеличении содержания каждой примеси (до 0,15% масс.) и их числе 4 и более суммарная погрешность возрастает при содержаниях палладия 50–80% масс.

Схема комбинированного «спектрально-гравиметрического» определения палладия в технологических концентратах представлена на рис. 2.

На основании выполненных в работе исследований разработаны, метрологически аттестованы и внедрены в практику ИАСЦ «Гиредмет» методики:

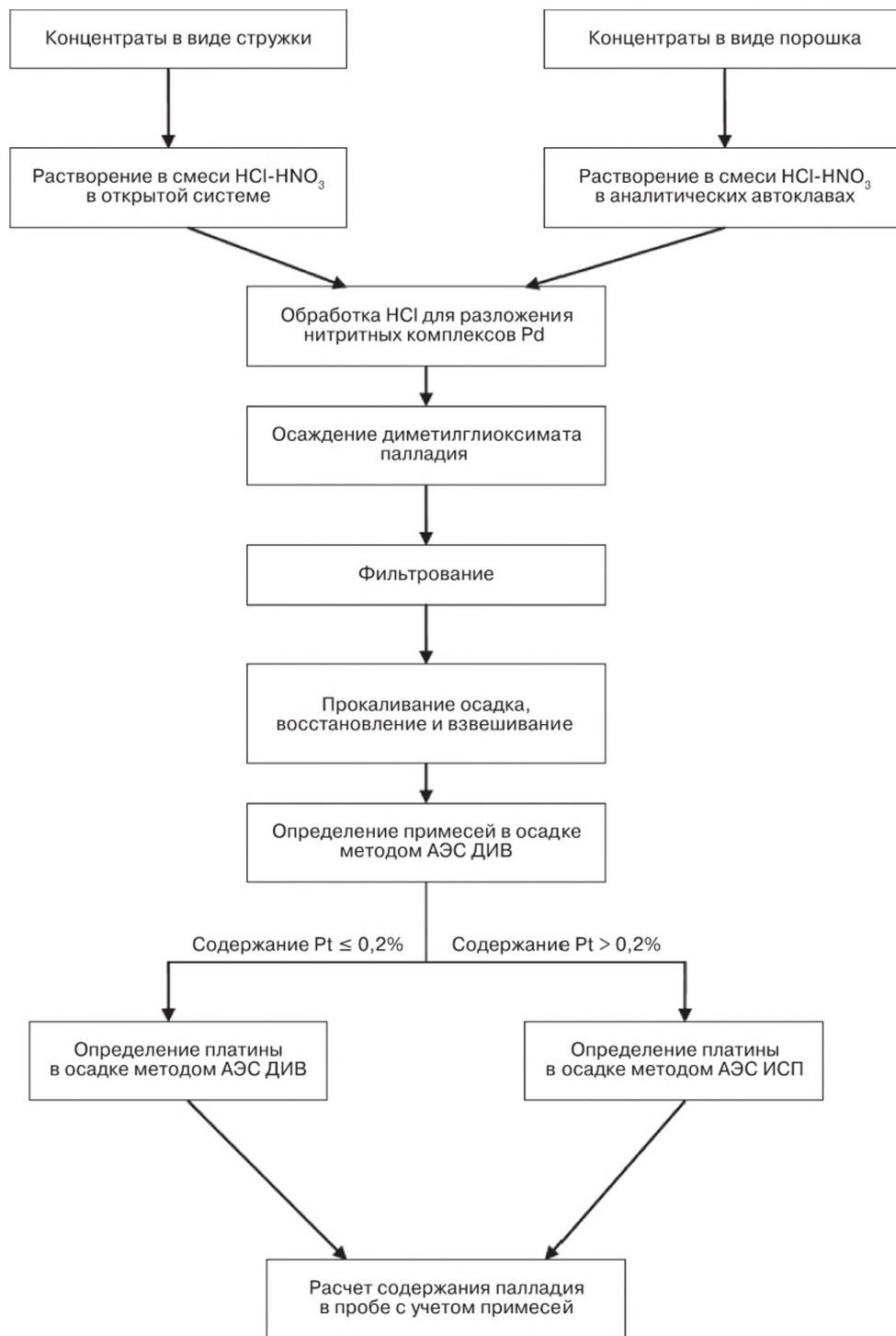


Рис. 2. Схема комбинированного «спектрально-гравиметрического» определения палладия в технологических концентратах

- комбинированного гравиметрического и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой метода определения платины в растворах и солях платины с массовой долей платины 15–45% масс.;
- комбинированного гравиметрического, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионного с дуговым источником возбуждения метода определения платины в платиновых концентратах с массовой долей платины 70–90% масс.;
- комбинированного гравиметрического, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионного с дуговым источником возбуждения метода определения палладия в палладиевых концентратах с массовой долей палладия 45–80% масс.

Разработанные комбинированные «спектрально-гравиметрические» методики определения платины и палладия являются менее трудоемкими и длительными по сравнению с многостадийным гравиметрическим анализом. Это достигается за счет использования инструментальных методов для учета систематических погрешностей и за счет сокращения числа химических операций.

Литература

1. Алексеева Т.Ю., Орлов В.В., Карпов Ю.А., Рязанов А.З., Ширяева О.А. Определение платиновых металлов в конкретных объектах // Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
2. Седельникова Г.В., Мандругин А.В., Бодров Д.Е. Современные методы определения благородных металлов в минеральном сырье // Горный журнал. 2007. № 2. – С. 100–108.
3. Шнейдер Б.В. Совместное применение гравиметрии и атомно-эмиссионной спектроскопии для прецизионного определения высоких содержаний платины и палладия // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2013. – 169 с.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – С. 399.
5. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 615 с.
6. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. – М.: Мир, 1969. – 400 с.
7. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
8. Sen Gupta G. The determination of noble and base metals in osmiridium, native platinum and sperrylite by atomic absorption spectrophotometry // Analytica Chimica Acta. 1972. V. 58. – P. 23–37.
9. Гильберт Э.Н., Шабанова Л.Н., Коваленко Н.Л., Бухбиндер Г.Л., Солдатенко Г.Г., Кабаева В.А. Унифицированный химико-атомно-эмиссионный метод определения благородных и цветных металлов в промышленных материалах // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 7. – С. 1391–1402.
10. Beary E.S., Paulsen P.J. Development of high-Accuracy ICP mass spectrometric procedures for the quantification of Pt, Pd, Rh and Pb in used auto catalysts // Analytical Chemistry. 1995. V. 67. – P. 3193–3201.

11. Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов платиновой группы и рения // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 4. — С. 378–385.
12. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73 № 1. — С. 4–11.
13. Башилов А. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу — вчера, сегодня, завтра // Аналитика. 2011. № 1. — С. 6–14.
14. Кубракова И.В., Торопченкова Б.С. Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. — С. 3–14.
15. Мохоедова О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62. № 7. — С. 679–695.
16. Тришкина М.В., Пушкарева Н.Ф., Мазгалин С.В. Автоклавное разложение материалов, содержащих платиновые металлы // XIX международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. — Новосибирск, 2010. Ч. 1. — С. 219.
17. Малютина Т.М., Намврину Е.Г., Ширяева О.А. Химическая подготовка проб при анализе материалов редкометаллической и полупроводниковой промышленности. — М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1985. — 62 с.
18. Шабанова Л.Н. Атомно-спектральный анализ продуктов цветной металлургии // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. — Новосибирск. 2001. — 266 с.
19. Гильберт Э.Н., Шабанова Л.Н., Коваленко Н.Л. Многоэлементный анализ платиносодержащих продуктов атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой после экспрессного разложения в замкнутых системах // Региональная конференция «Аналитика Сибири — 90». — Иркутск. 1990. Ч. 1. — С. 34.
20. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 2. — С. 118–142.
21. Курский А.Н., Митькин В.Н. Разложение проб. Пробирная плавка. Использование фторокислителей // Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
22. ГОСТ 12556.1-82. Сплавы платино-родиевые. Методы определения родия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1982. — 6 с.
23. ГОСТ 12559.1-82. Сплавы платино-иридиевые. Методы определения иридия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1982. — 5 с.
24. ГОСТ 12554.1-83. Сплавы платино-рутениевые. Методы определения рутения.: Государственный комитет по стандартам, 1983. — 8 с.
25. Электроосаждение благородных и редких металлов / Под ред. Л.И. Каданера. — Киев: Техника, 1974. — 160 с.
26. Анисимова Н.Н., Котухова Г.П., Галанцева Т.В., Глазков В.Б., Тихов И.В., Каменский В.С., Барышев А.А., Горшков В.И. Способ переработки материалов, содержащих платиновые металлы и серебро // Заявка на патент: 2003123087/02. 28.07.2003.

27. Митькин В.Н., Земсков С.В., Заксас Б.И., Петрова Е.А., Курский А.Н. Анализ шлиховой платины методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 12. — С. 2416–2422.
28. Митькин В.Н., Степанова Н.С., Богданов В.И., Хаккалина В.Н., Гусева Т.А. Применение тетрафторбромата калия при разложении и анализе сплавов и вторичного сырья благородных металлов // Материалы XV Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — М., 1993. — С. 201.
29. Филичкина В.А., Алексеева Т.Ю., Чемлева Т.А., Карпов Ю.А., Мискарьянц В.Г. Разработка методики атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения платиновых металлов в шихтовых отходах с автоклавной пробоподготовкой и планированием эксперимента // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 2. — С. 11–15.
30. Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А. Определение платиновых металлов и золота в углеродсодержащих геологических объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. — С. 7–10.
31. Езерская Н.А. Методы определения платиновых металлов. Гравиметрические и титриметрические методы // Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
32. ISO 11489:1995(E). Determination of platinum in platinum jewellery alloys — Gravimetric determination by reduction with mercury (I) chloride.
33. Усатенко Ю.И., Кудинова В.К., Величко В.В. Применение дитиокарбамидогидразина в анализе сплавов благородных металлов // XI Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — Ленинград, 1979. — С. 154.
34. Kaushik N.K., Johri K.N. Potassium thiocarbonate as a precipitant for platinum metals // Talanta. 1971. V. 18. № 10. — P. 1061–1064.
35. Tarasankar P., Jyotirmoy D. Acetothioacetanilide as a gravimetric reagent for a palladium, platinum and rhodium // Talanta. 1983. V. 30. № 7. — P. 519–522.
36. Гурьев Р.Ф., Саввин С.Б. Определение больших количеств благородных металлов с сульфохлорфенолазороданином и его аналогами // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 3. — P. 476–481.
37. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К., Горбатова Л.Д., Ильюша Т.Г., Землянко Т.П., Хабеев И.А. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. — С. 4–14.
38. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1974. Т. 2. — 775 с.
39. ISO 11490:1995(E). Determination of palladium in palladium jewellery alloys — Gravimetric determination with dimethylglyoxime.
40. ГОСТ 12564.1-83. Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия, платины. — М.: Издательство стандартов. 1983. — 5 с.
41. Алексеева Т.Ю., Орлов В.В., Карпов Ю.А., Разяпов А.З., Ширяева О.А. Определение платиновых металлов в конкретных объектах // Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.

42. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / Под ред. И.Ф. Барышникова. — М.: Металлургия, 1968. — 400 с.
43. Васекина Т.Ф., Борягина И.В., Пятахина Е.С., Ровинская Н.В. Особенности гравиметрического определения палладия в палладийсодержащих объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 1. — С. 15–18.
44. ГОСТ Р 52520. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. — М.: Стандартинформ, 2006.
45. ISO 11210:1995(E). Determination of platinum in platinum jewellery alloys — Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate.
46. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
47. ГОСТ 12225-80. Палладий. Методы анализа. — М.: ИПК «Издание стандартов», 1980.

2.3. Возвратное сырье, содержащее благородные металлы

Карпов Ю.А., Барановская В.Б.

2.3.1. Опробование вторичного сырья, содержащего благородные металлы

Активные попытки исследований проблем пробоотбора начинались в начале 90-х годов прошлого столетия. Дело в том, что отбор проб является неотъемлемой частью аналитического контроля и часто вносит существенный или даже доминирующий вклад в неопределенность результатов измерений. Поэтому, с одной стороны, оценка этого вклада необходима, с другой стороны, она осложнена целым рядом обстоятельств. Во-первых, вторичное сырье благородных металлов (ВСБМ), включающее в себя электронный лом, лом и отходы лабораторной посуды, ювелирных изделий, изделия и приборы, нуждается в предварительной подготовке, сортировке и классификации, что способствует кардинальному повышению содержания благородных металлов и однородности партии сырья. Схема такой подготовки партии сырья ВСБМ к отбору исходной пробы показана на рис. 1. Во-вторых, все эти подготовительные работы выполняются не в аналитической лаборатории, а непосредственно в производственных цехах или отделах технического контроля (ОТК), в которых, как правило, отсутствуют методики пробоотбора, аналогичные методикам анализа. В-третьих — неопределенность (или погрешность) пробоотбора в отличие от таковой для анализа не может быть оценена непосредственно, а определяется как разность между суммарной неопределенностью (погрешностью) аналитического контроля и таковой для собственно анализа, которая обусловлена соответствующей методикой. Все это требует специальных исследований по разработке методик пробоотбора для каждого вида ВСБМ. Такие исследования связаны со значительными материальными и временными затратами, что не все предприятия России могут себе позволить. Но некоторые из них, такие как, например, Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова, располагают полноценным фондом метрологически аттестованных методик пробоотбора при аналитическом контроле ВСБМ.

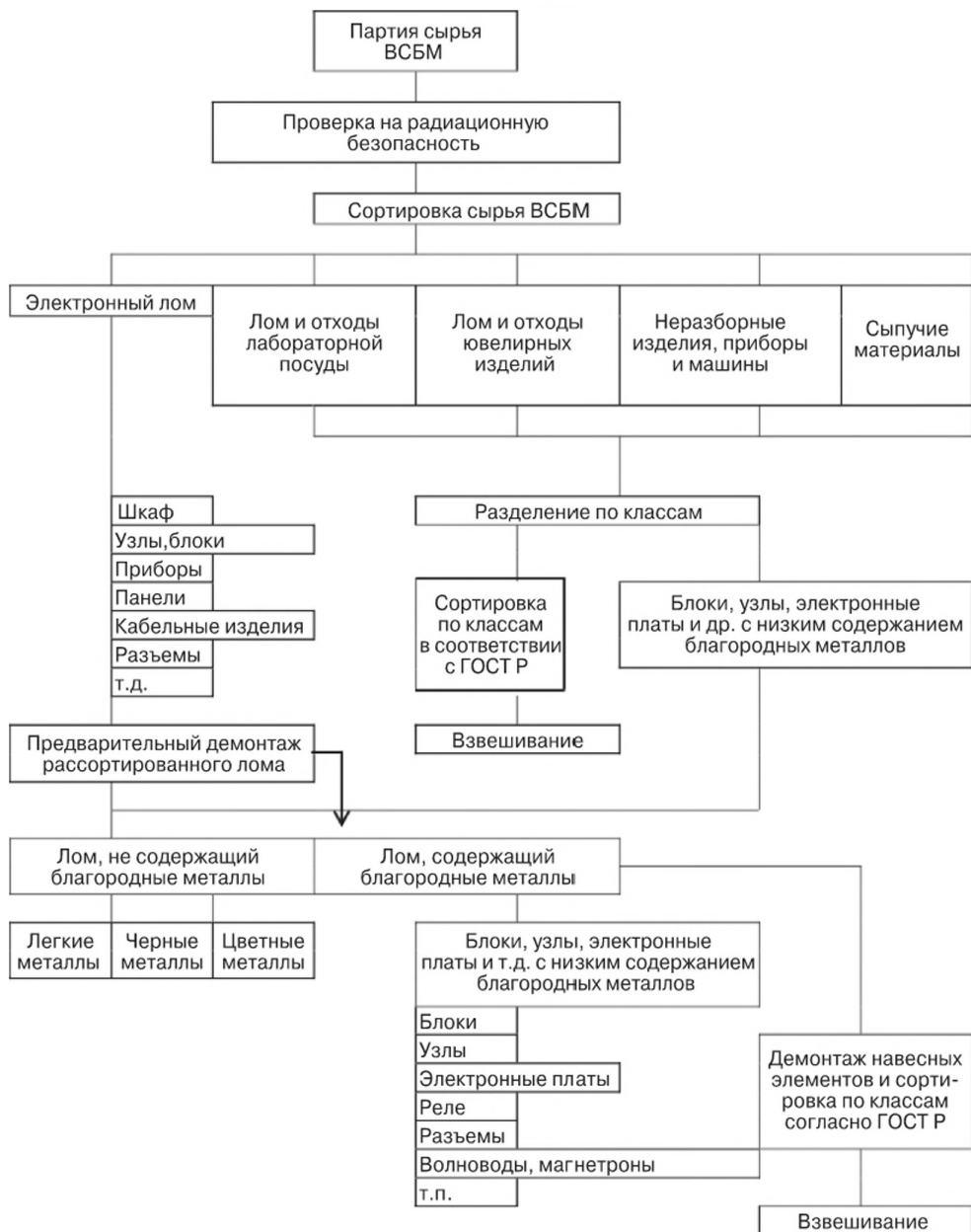


Рис. 1. Схема подготовки партии сырья ВСБМ к отбору исходной пробы

В научной литературе конца прошлого и начала этого века были опубликованы статьи и разработаны проекты руководств, посвященные теоретическим и методическим основами проведения пробоотбора. Но специалисты в области анализа ВСБМ нуждались, прежде всего, в создании универсальной методики проведения пробоотбора при аналитическом контроле, что не исключает решения задач, касающихся пробоотбора отдельных конкретных объектов.

В 90-е годы прошлого века после разрушения Советского Союза в стране обрелось огромное количество ВСБМ, в первую очередь, при утилизации вооружений и военной техники. Этот процесс включал извлечение блоков и деталей, содержащих благородные металлы, с последующим их количественным определением и извлечением на аффинажных заводах. В этой ситуации Комитет Российской Федерации по драгоценным металлам и драгоценным камням поручил институту «Гиредмет», акционерным обществам «Росвтордрагмет» и «Ансертэко» разработать и метрологически аттестовать «Временную методику опробования электронного лома и отходов, содержащих драгоценные (благородные) металлы». Эта методика была утверждена и введена в действие совместным приказом Роскомдрагмета и Госстандарта России № 40/48 от 14 февраля 1996 года. Разумеется, эта методика нуждается в модернизации, но с учетом отсутствия других нормативных материалов в этой области ее практическое использование представляется целесообразным (Приложение 1).

Приложение 1

Временная методика опробования электронного лома и отходов, содержащих драгоценные (благородные) металлы

Настоящая методика распространяется на вторичное сырье, содержащее драгоценные (благородные) металлы (ДМ): лом и отходы электронной техники, шихту и отходы переработки катализаторов, отходы фотоматериалов и т.п. (далее — сырье ВДМ) и устанавливает процедуру отбора и подготовки проб для количественного химического анализа сырья ВДМ.

Термины и определения приведены в справочном Приложении 1.

Методика основана на отборе проб, последующем их измельчении, усреднении и сокращении с разделением на фракции, однородные по составу, крупности и другим свойствам, влияющим на точность опробования.

При разработке методики учтены «Положение о порядке приемки и переработки лома и отходов драгоценных металлов, а также о порядке расчетов со сдатчиками за принятые от них драгоценные металлы в виде лома и отходов», утвержденное Министром цветной металлургии СССР 11 марта 1969 г., Постановление Правительства Российской Федерации «О порядке сбора, приемки и переработки лома и отходов драгоценных металлов и драгоценных камней» от 25 июня 1992 г., а также «Инструкция о порядке получения, расходования, учета и хранения драгоценных металлов и драгоценных камней на предприятиях, в учреждениях и организациях» № 67, утвержденная Министерством финансов Российской Федерации 4 августа 1992 г.

1. Общие положения

1.1. Сырье ВДМ поставляется партиями. Партия состоит из определенного количества сырья ВДМ, упакованного, маркированного, сопровождаемого единым документом.

1.2. При поставке нерассортированного сырья ВДМ его следует рассортировать на классы, указанные в табл. 1.

1.3. Каждая партия предварительно должна быть проверена на радиационную безопасность.

1.4. Опробование каждой партии производится комиссией в составе представителей Организации — заказчика работы, и представителя органа по сертификации.

Таблица 1

Номер класса	Вид сырья
1	Микросхемы, транзисторы, диоды россыпью
2	Конденсаторы россыпью
3	Ножки разъемов позолоченные и посеребренные
4	Контакты разделанные
5	Платы, содержащие элементы классов 1 и 2
6	Разъемы с позолоченными и посеребренными ножками
7	Реле, переключатели, тумблеры
8	Радиолампы
9	Платы, содержащие элементы классов 1, 2, 6, 7 и 8
10	Крупногабаритные детали (волноводы и т.п.) с покрытием из ДМ
11	Элементы питания, аккумуляторы, ампульные батареи
12	Сыпучие материалы (шихта катализаторов, зола фотоматериалов, шлам фиксажный и т.п.)

1.5. Полученные пробы для количественного химического анализа (КХА) анализируют по аттестованным методикам.

1.6. Качество партии характеризуется содержанием ДМ и погрешностью его установления. Эта погрешность (относительное стандартное отклонение установления массовой доли ДМ, $S_{гдм}$) определяется погрешностью опробования (относительное стандартное отклонение опробования, $S_{роп}$) и погрешностью анализа (относительное стандартное отклонение анализа, $S_{ган}$):

$$S_{гдм}^2 = S_{роп}^2 + S_{ган}^2. \quad (1)$$

Пределы допускаемых значений погрешностей установления массовой доли ДМ в сырье ВДМ с различным уровнем содержаний ДМ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Уровень содержания компонента в сырье ВДМ, %	Пределы допускаемых значений погрешности*, % отн.		
	$S_{гдм}$	$S_{ган}$	$S_{роп}$
$n \cdot 10^{-4}$	25–15	15–10	20–12
$n \cdot 10^{-3}$	15–10	10–5	12–8
$n \cdot 10^{-2}$	10–8	5–3	8–7
$n \cdot 10^{-1}$	8–3	3–2	7–2
$n \cdot 10^0$	3–1	2–0,5	2–1

* Значения $S_{гдм}$ получены статистической обработкой архивных данных по анализу сырья ВДМ за 1994 год, значения $S_{ган}$ взяты из НТД на методы анализа и подтверждены результатами анализа стандартных образцов, значения $S_{роп}$ вычислены с использованием уравнения (1).



Значения погрешностей подтверждены при проведении метрологической аттестации Методики опробования ВНИИ метрологической службы Госстандарта России.

2. Оборудование, приборы, инструмент, материалы

- 2.1. Оборудование и инструмент для отбора проб.
 - Совки с прямым основанием по ГОСТ 14180.
 - Шупы со щелями размером, превышающим максимальный размер кусков опробуемого материала не менее чем в 2 раза. Конструкция шупов должна обеспечить отбор проб по всей глубине погружения. Шупы применяют при отборе проб материала крупностью не более 4 мм.
- 2.2. Оборудование, приборы и инструмент для подготовки проб.
 - Дробилка щековая.
 - Дробилка молотковая.
 - Дробилка фрезерная.
 - Дробилка конусная.
 - Роторная мельница.
 - Шаровая мельница.
 - Дисковый истиратель.
 - Грохот.
 - Анализатор ситовой вибрационный.
 - Набор сит с размером отверстий, предусмотренных схемой пробоподготовки по ГОСТ 6613.
 - Прободелители для сокращения проб, механические и ручные.
 - Станки сверлильный и фрезерный для отбора проб в виде стружки.
 - Магнитный сепаратор.
 - Электросепаратор.
 - Весы товарные, наибольший предел взвешивания $M_{\max} = 100$ кг, пределы допускаемых значений погрешности взвешивания $\pm 0,1$ кг.
 - Весы с наибольшим пределом взвешивания $M_{\max} = 1200$ г, пределы допускаемой погрешности взвешивания $\pm 0,005$ г; $M_{\max} = 200$ г, пределы допускаемых значений погрешности взвешивания $\pm 0,0005$ г.
- 2.3. Материалы и инструменты для зачистки оборудования.
 - Стеклоанная крошка или песок кварцевый крупностью минус 1 мм.
 - Спирт технический ректифицированный по ГОСТ 18300.
 - Кисти плоские из натуральной щетины средней жесткости шириной от 8 до 60 мм.
 - Щетки с жесткой натуральной щетиной.
 - Пылесос с одноразовыми сменными бумажными пакетами.

3. Отбор исходной пробы

3.1. Подготовка к отбору исходной пробы.

3.1.1. Прежде чем приступать к отбору проб, следует проверить исправность тары или упаковки, наличие и сохранность пломб, количество мест, наличие сопроводительных документов, массу партии брутто.

3.1.2. По окончании проверки совместно с представителями заказчика составляют акт по форме Приложения 2.

3.1.3. Массу партии устанавливают взвешиванием. Погрешность взвешивания не должна превышать $\pm 0,1\%$ отн.

3.1.4. До начала опробования все используемые инструменты, устройства и механизмы следует тщательно очистить. Очистку осуществляют следующим образом: механическое оборудование открывают и очищают рабочие зоны с помощью кистей, щеток и пылесоса, пропускают через оборудование не менее 0,5 кг зачищающего материала, вторично очищают рабочие зоны с помощью кистей, щеток и пылесоса, дважды протирают ветошью, смоченной спиртом.

3.2. Отбор исходной пробы.

3.2.1. Масса исходной пробы от каждого класса должна составлять не менее 5% от его массы. Массу нетто партии (каждого места) устанавливают перед отбором пробы, при пробоотборе устанавливают массу каждой отобранной пробы.

3.2.2. Перед отбором исходной пробы классов 1–4 и 12 сырье ВДМ усредняют перемешиванием методом «кольца и конуса», перелопачиванием или перекачиванием.

3.2.3. Отбор проб сырья ВДМ классов 1–4 и 12 производят из каждого места партии (мешок, бочка и т.п.). Усредненный материал каждого места рассыпают на гладкой ровной поверхности слоем толщиной 3–10 см, разравнивают и делят на равные квадраты (не менее 10). Затем из квадратов в шахматном порядке отбирают совком по одной порции материала со всей глубины слоя. Таких порций (точечных проб) должно быть не менее пяти.

3.2.4. Все точечные пробы, отобранные от сырья ВДМ данного класса, объединяют в исходную пробу, подлежащую пробоподготовке.

3.2.5. От рассортированного по типам изделий сырья ВДМ классов 6, 7 и 8 допускается отбор в исходную пробу по несколько штук (но не менее четырех) изделий каждого типа.

3.2.6. Сырье ВДМ классов 5–9 предварительно сортируют по типам плат или их элементов. Подсчитывают количество единиц каждого типа в каждом месте поставки (n) и взвешивают. Получают значение массы M – массы всех единиц одного типа в одном месте поставки. Вычисляют среднюю массу каждой единицы $m = M/n$ и необходимое количество единиц в пробе – $n_{пр}$. Отбирают каждую i -тую единицу, но не менее трех. Число i вычисляют по формуле $i = n/n_{пр}$, $n_{пр} = M_{пр}/m$, где $M_{пр}$ – необходимая масса пробы, составляющая не менее 5% от массы M .

3.2.7. Отбор проб сырья ВДМ класса 10 осуществляют путем просверливания сквозных отверстий сухим сверлом диаметром 4–6 мм. Число отверстий пропорционально площади поверхностей, отличающихся толщиной основного металла и покрытия из ДМ. Всю полученную стружку измельчают и тщательно перемешивают. Взвешивают полученную исходную пробу.

3.2.8. Отбор проб сырья ВДМ класса 11 производят после ручной разборки изделий каждого типа и сортировки деталей изделий на содержащие и не содержащие ДМ. Содержащие ДМ детали сортируют по видам (пластины, токоподводы, провода, конструкционные детали, крепеж и т.п.) и отбирают пробы отдельно от каждого вида.

3.2.9. Отбор проб сырья ВДМ класса 12 производят шупом из каждого места поставки на всю глубину материала не менее чем в четырех точках. Полученные таким образом частичные пробы объединяют по каждому месту поставки и по всей партии, взвешивают и тщательно перемешивают.

Отбор проб для определения влаги производят шупом или совком из каждого места поставки после удаления верхнего слоя материала толщиной 5–10 см и помещают в герметичную упаковку.

Масса пробы — не менее 100 г.

3.2.10. Оставшийся после отбора проб материал упаковывают, опечатывают, маркируют и хранят так, чтобы обеспечить его сохранность и отсутствие внешних воздействий.

3.2.11. После отбора исходной пробы составляют акт по форме Приложения 3.

4. Подготовка проб для количественного химического анализа

4.1. Пробы сырья ВДМ классов 1–12 дробят, доизмельчают, перемешивают и сокращают.

Принципиальная схема подготовки исходной пробы приведена на рис. 1.

4.1.1. Измельчение проб осуществляют в дробилках, мельницах и истирателях. Допускается измельчение проб вручную в ступке.

4.1.2. Перемешивание проб производят вручную (перелопачиванием, методом «кольца и конуса», перекачиванием) или механическим способом (в шаровых мельницах и т.п.).

4.1.3. Сокращение проб на начальных стадиях пробоподготовки производят вручную квартованием после перемешивания методом «кольца и конуса»; на последних стадиях пробоподготовки (после достижения крупности частиц в пробе менее 2 мм) сокращение пробы может производиться как квартованием, так и с помощью делительных устройств.

4.1.4. Оценку крупности измельченного материала производят грохочением.

4.2. Процедуру взвешивания исходной пробы (значение массы M_1), недробимых деталей, не содержащих ДМ (значение M_2), недробимых деталей, содержащих ДМ (значение массы M_3), недробимых деталей, не содержащих ДМ, после разборки (значение массы M_4) осуществляют с погрешностью взвешивания не более 0,1 г.

4.2.1. Взвешивают исходную пробу (получают значение M_1).

4.2.2. После взвешивания производят первичную разборку блоков и узлов исходной пробы, выделяя недробимые детали, не содержащие ДМ (конструктивные элементы, трансформаторы, радиаторы, теплоотводы, крепежные детали, электродвигатели, соленоиды, массивные корпуса и т.п.). Взвешивают выделенные недробимые детали, не содержащие ДМ, получая значение M_2 .

4.2.3. Выделяют недробимые детали, содержащие ДМ (силовые тиристоры, транзисторы, диоды, массивные реле, волноводы, металлокерамические лампы). Взвешивают выделенные недробимые детали, содержащие ДМ, получая значение M_3 .

4.2.4. После разборки недробимых деталей их подвергают резке и последующему измельчению.

4.3. Любые изменения схемы подготовки проб должны быть согласованы с заказчиком и оговорены в Заключении о подготовке исходной пробы (Приложение 4).

5. Упаковка и маркировка проб

5.1. Каждую пробу для КХА помещают в плотно закрытый сосуд (или пакет), обеспечивающий сохранность пробы, снабжают двумя этикетками, одну из которых наклеивают на сосуд (или пакет), другую (в пластиковый или иной упаковке) вкладывают внутрь сосуда (или пакета), который пломбируют (опечатывают).

5.2. На этикетке указывают следующие сведения:

- Наименование поставщика.
- Наименование потребителя.
- Номер договора.
- Наименование материала.
- Точное обозначение партии: дату, спецификацию (или ее номер), маркировку, массу партии (нетто, брутто), число мест, номера мест.
- Номер места или мест, от которых произведен отбор исходной пробы.
- Дату и место отбора исходной пробы, ее массу M_1 , массу M_2 недробимых деталей, не содержащих ДМ, массу M_3 недробимых деталей, содержащих ДМ, массу M_4 недробимых деталей.
- Назначение пробы (для анализа, дубликат, резервная, арбитражная и т.п.).
- Перечень определяемых элементов.

5.3. По окончании пробоподготовки составляют заключение по форме Приложения 4.

5.4. Пробы для анализа передают для определения ценных компонентов.

5.5. Пробы, предназначенные для хранения (резервная, арбитражная и т.п.), хранят не менее 1 года.

5.6. По результатам анализа проб вычисляют процентное содержание определяемого ценного компонента в исходной пробе, которое равно процентному содержанию этого компонента в опробуемой партии.

Приложение 1 (справочное)

Термин	Определение
Партия	Определенное количество электронного лома и отходов, содержащих драгоценные (благородные) металлы, упакованное, маркированное, сопровождаемое единым документом
Проба	Оптимально необходимая часть материала (партии), тождественная по своему составу и свойствам объекту исследования
Исходная проба	Проба, предназначенная для последующей подготовки к анализу
Проба для КХА	Подготовленная часть исходной пробы, предназначенная для количественного химического анализа
Количественный химический анализ (КХА)	Комплекс экспериментального определения содержания (массовой доли) одного или нескольких компонентов в пробе
Опробование	Процесс отбора и подготовки проб с целью установления содержания искомых компонентов в партии

Приложение 2 (обязательно)

АКТ
ПРИЕМКИ ПАРТИИ ОТХОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДРАГОЦЕННЫЕ (БЛАГОРОДНЫЕ) МЕТАЛЛЫ

Дата

Место составления акта

Мы, нижеподписавшиеся _____
(должность, Ф.И.О.)в присутствии _____
(должность, Ф.И.О. представителя)установили исправность тары (упаковки), наличие пломб (печатей) в партии _____,
(наименование материала)поставленной по договору _____
в составе _____
(число мест, масса нетто/брутто)

В том числе:

(номер места, вид тары (упаковки), масса места)

Организация поставщик _____

Сопроводительная документация _____

Подписи

Приложение 3 (обязательное)

АКТ
ОТБОРА ИСХОДНОЙ ПРОБЫ

Дата

Место составления акта

Мы, нижеподписавшиеся _____
(должность, Ф.И.О.)в присутствии _____
(должность, Ф.И.О. представителя)

по Методике опробования электронного лома и отходов, содержащих драгоценные (благородные) металлы, произвели отбор исходной пробы для проведения количественного химического анализа на содержание драгоценных (благородных) металлов _____

(перечислить)

в партии _____

(наименование материала, номер партии)

массой _____, принадлежащей _____

(полное наименование владельца)

Отбор проб произведен по следующей схеме:

Место: N _____ Масса _____ (г) Проба: N _____ Масса _____ (г)

_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

Пробы N _____ в количестве _____ шт. массой _____

упакованы _____ и опечатаны печатью _____

(вид упаковки)

После отбора пробы места _____ партии _____

(номер мест)

(наименование, номер партии)

упакованы и опечатаны печатью _____

Подписи

Приложение 4 (обязательное)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о подготовке исходной пробы, отобранной от партии _____

(описание партии – материал, номер партии, масса, дата отбора)
и упакованной _____

(вид упаковки, число мест, масса каждого места)

Подготовка исходной пробы проведена в соответствии с Методикой опробования электронного лома и отходов, содержащих драгоценные (благородные) металлы путем _____

(перечисление этапов пробоподготовки)

В результате получено _____ проб массой _____

(указать число)

для количественного химического анализа и _____

(указать назначение проб, массу и крупность каждой)

Пробы _____ переданы в _____ для проведения количественного химического анализа на содержание _____

(указать определяемые элементы)

Пробы _____ переданы на хранение в _____

Подписи

Барановская В.Б., Доронина М.С.

2.3.2. Источники образования, состав и классификация возвратного металлосодержащего сырья

Стремительный прогресс во всех сферах материального потребления требует увеличения производства металла. Развитие техники повлекло за собой кардинальное расширение применения цветных, редких и благородных металлов, их сплавов и соединений. Однако увеличение их производства из рудного сырья сопряжено со значительными трудностями: ограниченностью и невосполнимостью запасов руд многих металлов; снижением содержания металла в минеральном сырье [1]; большими капитальными затратами на разработку новых месторождений; образованием техногенных отходов, оказывающих негативное влияние на экологию [2].

В современном производстве металлов с каждым годом усиливается роль возвратного металлосодержащего сырья (ВМС) [3]. Термин «возвратное сырье» пока не является общепринятым. Чаще используются такие термины, как вторичное сырье (лом и отходы того, что ранее было в употреблении) и техногенное сырье (отвалы, шлаки, шламы, хвосты, в первую очередь, горно-металлургического производства). В данной работе предпочтение отдано термину «возвратное сырье», который представляет собой обобщающее понятие, включающее в себя вторичное и техногенное сырье и самим названием дающее понять, что это сырье пригодно для дальнейшего использования.

Пропорционально увеличению металлофонда растет количество амортизационного лома, отходов производства, таких как пиритные огарки, тонкие фракции пыли доменных печей, богатые по содержанию ценных компонентов шлаки цветной металлургии, отходы химической промышленности и т.д. На машиностроительных и обрабатывающих предприятиях образуются десятки тысяч тонн стружки и другие отходы. Произошло сокращение арсеналов военной техники и, как следствие, скачкообразное увеличение количества лома и отходов этой техники.

Итак, в результате многолетней добычи и переработки руд при производстве черных и цветных металлов образовались горы ВМС, содержащего множество ценных компонентов. Образовавшиеся отходы, с одной стороны, наносят огромный вред окружающей среде, а с другой – представляют собой ценнейшие ресурсы, превосходящие природные источники по содержанию полезных компонентов в сотни и тысячи раз [4–6]. Переработка лома и отходов позволяет вернуть металл в производственный цикл.

В настоящее время наряду с традиционными видами отходов, содержащих благородные металлы (бытовой и технический лом, шлифовальные порошки, металлургические шлаки и др.), в переработку вовлекают все большие количества вторичных материалов, характеризующихся значительной долей других ценных компонентов: цветных и редких металлов [7, 8]. Комплексная переработка возвратного металлосодержащего сырья с извлечением не только благородных, но цветных, редких и черных металлов позволяет усилить экономическую и экологическую целесообразность технологического процесса.

Неотъемлемой и важнейшей информационной составляющей оценки качества ВМС является аналитический контроль и сертификация на его основе. В деле переработки ВМС сертификация играет особую роль – фактическая стоимость

сырья, выбор технологии переработки, оценка рентабельности производства кардинально зависят от данных аналитического контроля по химическому составу сырья. А для того, чтобы выбрать рациональные методы контроля и обеспечить их эффективность, установить перечень контролируемых компонентов необходимо знать источники образования ВМС и провести его классификацию. Вся эта работа предшествует процедурам сертификации по химическому составу.

К возвратному металлосодержащему сырью относятся отходы изделий, предназначенные для дальнейшей переработки (например, электронный лом, дезактивированные автомобильные катализаторы, контейнерные материалы); отходы горного, обогащенного, металлургического и других видов производств, пригодные и рентабельные по количеству и качеству для дальнейшего его использования (хвосты, шлаки, шламы, растворы).

Возвратное сырье накапливается не только в сферах применения изделий и материалов, но и при осуществлении технологических процессов обрабатывающих предприятий (в виде брака, отходов производства).

Источниками возвратного металлосодержащего сырья, содержащего цветные, редкие и благородные металлы, являются металлургическая, химическая, электротехническая, радиотехническая, электронная промышленность, машиностроение и различные предприятия военно-промышленного комплекса (табл. 1) [9–16].

Таблица 1. Основные источники получения вторичных металлов

Сфера производства	Виды отходов
Горнодобывающая	Гравитационные концентраты, концентраты россыпных месторождений, очистное оборудование, продукты переработки промышленных руд — отходы обогащения (терриконы угольных шахт и разрезов; отвалы рудников и карьеров сульфидных руд цветных металлов; отвалы рудников и карьеров оксидных и силикатных руд черных и легирующих металлов; шламо- и хвостохранилища горнообогажительных фабрик), отходы производства (шлаки, шламы, пыли, кеки, илы, сьемы, золы) и др.
Металлургическая	Отходы металлургического передела (шлаки, сьемы, слесы и др.); отходы прокатного передела (обрезь концов, стружка, опилки, окалина и др.); отходы литейного производства (литники, прибыли, сьемы, слесы и др.); отходы механической обработки литья, прессованных изделий, поковок и т.д. (стружка, высечка, обрезь, облой и др.); отходы производства оцинкованного железа и белой жести (обрезь, изгарь, зола и др.); отходы процессов горячего и электролитического покрытия (изгарь, шламы)
Электронная	«Электронный лом» — лом и отходы электронной, радио- и электротехнической промышленности: порошки, обрезь, контактные щетки, нестандартные детали, печатные платы, монтажные схемы, контакты, мишени, др. виды лома, пасты, краски
Оборонная	Предназначенные для утилизации вооружение и военная техника
Транспорт	Автомобили, средства водного и железнодорожного транспорта, авиационная техника
Пищевая, химическая, фармацевтическая	Катализаторы, теплообменники, мембраны
Фотоиндустрия	Пленка, зола и зольная пыль, фотобумага, эмульсия, осадки от обработки пленок, фиксажные растворы, катушки с фотопленками, пластины
Гальваническое производство	Маточные и травильные растворы, отработанные электролиты, соли, фильтры, шламы, отходы катодных осадков, отходы анодов, нестандартные детали, др. виды отходов
Ювелирное производство, изготовление монет и др.	Отходы и лом ювелирного производства, посуда, монеты, орнамент, значки, галуны для военной формы
Стоматологическое производство	Амальгама, сплавы для мостов, приборы и приспособления

Химический состав возвратного металлосодержащего сырья отличается нестереотипностью. Обобщенная информация о содержании ценных компонентов в различных видах возвратного металлосодержащего сырья представлена в табл. 2 [7, 8, 10, 13, 17, 18].

Таблица 2. Сводная информация по содержанию благородных и других металлов в некоторых видах возвратного металлосодержащего сырья

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
<i>Сырье вторичных благородных металлов</i>				
Платы на органической основе с навесными изделиями и микросхемами	Au	0,01–0,1	Fe+Ni+Co	До 25
	Ag	0,03–0,3	Pb+Zn+Cu+Sn+Al	До 10
	МПГ	0,005–0,03		
Отходы электронной техники на керамической основе (микросхемы)	Au	1–7	МПГ	0,02–0,15
	Ag	0,04–5,0	Pb+Zn+Cu+Sn+Fe	1–10
Радиолампы	Au	0,001–0,07	Fe+Ni+Co	40–60
	Ag	0,01–1,5	Pb+Zn+Cu+Sn+Al	5–10
	МПГ	0,00008–0,004		
Радиодетали	Au	< 0,4	Fe+Ni+Co	50–70
	Ag	0,001–6,0	Pb+Zn+Cu+Sn+Al	10–15
Штепсельные разъемы	Au	0,3–1,0	Fe+Ni+Co	10–15
	Ag	0,5–5,0		
Контактные устройства	Au	0,001–0,16	Fe+Ni+Co	40–50
	Ag	0,04–5,0	Pb+Zn+Cu+Sn+Al	30–40
Скрапы	Au	0,01–0,05	W	~40
	Mo	< 30	Pb+Zn+Cu+Sn+Fe	До 30
Компьютерный лом	Cu	12	Sn	< 1
	Fe	7	Pb	< 1
	Ni	2	Mg	< 1
	Zn	< 1	Cr+Ti+W+Ag+Au+Pd+Al+Ba+Be+Co	< 8
Бой зеркального стекла	Ag	0,005–0,020	Sn	0,05
	Cu	0,05		
Бой термостекла	Ag	0,040–0,060	—	—
Бой позолоченного фарфора	Au	0,005–0,012	—	—
Зола фотобумаги	Ag	1,90–3,00	BaSO ₄	80,0
Палладиевые катализаторы	Pd	0,020–1,200	Al ₂ O ₃	~100,0
Печатные платы	Au	0,27	Ag	2,50
	Cu	23,04	Al	15,40
	Fe	12,30	Ni	3,25
	Pb	2,80	Sn	1,40
	МПГ	0,90	Прочие	38,14
без монтажа	Au	0,005–0,020	Cu	3–8
	Pd	0,001–0,015	Sn	1–3
с монтажом	Ag	0,030–0,080	Cu	7–15
	Au	0,010–0,250	Sn	3–8
	Pd	0,005–0,020	Al	10

Таблица 2 (продолжение)

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Штеккерные соединения	Ag	1,000–2,500	Cu	50,0–60,0
	Au	0,020–0,350	Sn	2,0–4,0
	Pd	0,500–1,200		
Подложки	Ag	0,10–1,00	Cu	80,0–90,0
	Au	0,050–0,500	Sn	5,0–6,0
	Pd	0,10–1,50	Ni, Co	—
Элементы переключения	Ag	0,200–4,000	Cu	33,0
	Au	0,010–0,100	Sn	4,00–5,00
	Pd	0,005–0,050	Al	13,70
	Fe	35,26	Ni	1,05
	Pb	3,97	Прочие	8,81
Транзисторные и стеклянные изоляторы	Ag	0,200–0,300	Cu	1,31
	Au	1,000–2,000	Al	32,78
	Fe	22,50	Ni	1,25
	Pb	0,96	Sn	1,25
	МПГ	0,11	Прочие	38,64
Алюминиевые отражатели	Au	0,010–0,020	Al	~ 100,0
Отходы перфорации пластиковых элементов	Ag	0,020–0,200	—	—
Пакетированный лом	Ag	1–15	Sn	6–8
	Pd	0,5–1,0	Zn	—
	Cu	60–80		
Смешанный лом электронных приборов	Ag	0,18	Cu	18,60
	Au	0,022	Al	14,60
	Fe	10,20	Ni	2,85
	Pb	2,25	Sn	4,70
	МПГ	0,02	Прочие	46,58
Лом электронных систем самолетов	Ag	0,18	Cu	14,1
	Au	0,002	Другие компоненты	43,0
	Pd	0,003		
Лом электронных систем военной техники	Ag	0,43	Cu	21,11
	Au	0,08	Al	15,20
	Fe	7,15	Ni	2,14
	Pb	3,15	Sn	12,41
	МПГ	0,70	Прочие	37,63
ЭВМ (IBM 360, 7094 и др.)	Ag	2,890–3,270	Pd	0,155
	Au	0,310–0,620	Cu	12,00
	Al	17,61	Fe	7,45
	Ni	2,20	Pb	0,85
	Sn	1,23	Прочие	55,31
Оборудование средств связи (США)	Ag	0,930	Pd	0,030–0,070
	Au	0,030		
Электронное оборудование и средства связи ФРГ	Ag	1,200	Pd	0,080–0,040
	Au	0,160		

Таблица 2 (продолжение)

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Пневматические контакторы и силовые выключатели	Ag	0,36	Sn	Н/с
	Cu	н/с	Другие компоненты	Н/с
Реле	Ag	0,200	Cu	Н/с
	Au	0,002	Sn	Н/с
	Pd	0,002	Другие компоненты	Н/с
Предохранители тока большой силы и высокого напряжения	Ag	0,300	Sn	Н/с
	Cu	н/с	Другие компоненты	Н/с
Вторичное медьсодержащее сырье				
Автомобильные радиаторы	Cu	73,3	Другие компоненты	23,0
	Sn	3,70		
Отходы гальванотехники	Ag	0,5–5,0	Cu	60–80
	Au	0,2–1,0	Sn	4–6
	Pd	0,1–1,0	Zn, Fe, Ni	–
Пакетированные телевизоры	Cu	8–12	Sn	0,4–0,6
	Zn	0,5–1,0	Fe	75–80
	Pb	0,3–0,4	Al	5,5
	Ni	0,4		
Лом и стружка латунные	Cu	20–70	Sn	0–2,5
	Zn	5–25	Fe	3–10
	Pb	0–3		
Медьсодержащие шлаки	Cu	18–22	Pb	0,5–1,5
	Zn	5–13	Fe	27–29
Сор	Cu	12–45	Sn	0,2
	Zn	10–30	Fe	6–13
	Pb	0,5–2,5		
Внесортные отходы	Cu	10–25	Fe	10–80
	Zn	0–10		
Отходы биметалла	Cu	2–10 60–70	Fe	90
	Zn	0,1–5		
Оловянные шлаки	Cu	3–30	Sn	0,2–5,0
	Zn	3–8	Fe	25–35
Шлаки, образующиеся при выплавке сплавов на медной основе, шлаки и съемы литейных цехов	Cu	15–38	Sn	0,1–3,5
	Zn	3–45		
Печатные платы радиоэлектроники				
Платы радиоэлектроники без покрытия оловянным сплавом	Au	0,06	Ni	0,55
	Cu	2,34		
Платы радиоэлектроники, покрытые сплавом олова	Au	0,05	Sn	6,3
	Cu	2,08	Pb	4,2
	Ni	0,49		
Платы радиоэлектроники без никеля и без оловянного покрытия	Au	0,05	Cu	1,61

Таблица 2 (продолжение)

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Платы радиоэлектроники без никеля с оловянным покрытием	Au	0,04	Sn	2,19
	Cu	1,47	Pb	1,46
Платы радиоэлектроники с никелем без оловянного покрытия	Au	0,09	Ni	0,40
	Cu	2,08		
Платы радиоэлектроники никелированные с оловянным покрытием	Au	0,08	Sn	4,9
	Cu	1,89	Pb	3,3
	Ni	0,38		
Платы радиоэлектроники никелированные без оловянного покрытия	Au	0,07	Ni	0,57
	Cu	2,4		
Техногенное сырье				
Шлам медный	Pt	0,40–0,90	Cu	20,0–45,0
	Pd	1,30–3,5	Si	5–6
	Rh	0,03–0,04	S	2,50–6,00
	Ir	0,005–0,007	Se	6,00–10,0
	Ru	0,01	Te	0,60–1,0
	Os	0,003	Co	0,020–0,060
	Au	0,15–0,25	Fe	1–2
	Ag	4,00–6,50	Pb	0,10–0,40
	Ni	10,0–30		
Кек огарка медного шлама	Pd	4,00–7,00	Se	0,30–1,50
	Ag	4,00–10,00	Te	0,30–3,50
	Cu	2,00–10,00	Fe	2,00–13,00
	S	0,45–3,00	Pb	0,40–3,00
Кек доосаждения драгметаллов	Pd	1,50–5,00	Se	2,50–26,00
	Ag	0,50–6,50	Te	0,30–5,00
	Ni	8,00–23,00	Fe	1,50–12,50
	Cu	8,00–30,00	Pb	0,10–2,00
	S	3,00–10,50		
Концентраты гравитационные	Pt	0,010–0,700	S	8,00–24,00
	Pd	0,010–0,800		
Шлам никелевый	Pt	0,20–0,8	Ni	18,00–28,00
	Pd	1,00–2,5	Cu	25,00–43,00
	Rh	0,03–0,05	Si	1,2
	Ir	0,01	S	10,0–18,0
	Ru	0,01–0,02	Se	0,20–0,70
	Os	0,005	Te	0,07–0,09
	Au	0,1	Co	0,50–0,80
	Ag	0,07–0,20	Fe	3,00–10,00
Кек огарка никелевого шлама	Pd	2,00–6,00	Se	0,10–0,60
	Ag	0,30–2,20	Te	0,20–0,60
	Cu	4,00–11,00	Fe	10,0–22,0
	S	1,50–4,50	Pb	0,25–0,70

Таблица 2 (продолжение)

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Аноды вторичные	Pt	1,50–2,50	Ni	42,0–58,0
	Pd	6,00–10,00	Cu	7,00–13,00
	Rh	0,15–0,25	S	1,40–3,00
	Ir	0,020–0,060	Se	0,20–1,20
	Ru	0,060–0,090	Te	0,60–2,50
	Au	0,20–0,60	Fe	3,00–18,00
	Ag	2,00–10,00	Pb	0,30–1,30
Аноды шлаковые	Pt	0,60–2,00	Cu	7,00–14,00
	Pd	3,00–8,00	S	1,50–3,20
	Rh	0,10–0,30	Se	0,40–2,50
	Ru	0,10–0,30	Te	1,00–4,00
	Au	0,25–0,50	Fe	6,50–22,00
	Ag	3,00–14,00	Pb	1,00–6,00
	Ni	32,00–58,00		
Шлам вторичный выщелоченный	Pt	8,00–15,00	Cu	1,50–4,00
	Pd	35,00–59,00	Si	0,10–0,70
	Rh	0,10–0,50	S	1,00–4,00
	Ir	0,020–0,050	Se	1,50–4,00
	Ru	0,050–0,150	Te	2,00–5,00
	Au	2,00–3,50	Fe	0,20–3,50
	Ag	5,00–15,00	Pb	2,00–6,00
	Ni	0,20–2,00	Sn	1,50–5,00
Шлам промывки скрапа выщелоченный	Pt	8,00–15,00	Cu	1,50–4,00
	Pd	35,00–59,00	Si	0,10–0,70
	Rh	0,10–0,50	S	1,00–4,00
	Ir	0,020–0,050	Se	1,50–4,00
	Ru	0,050–0,150	Te	2,00–5,00
	Au	2,00–3,50	Fe	0,20–3,50
	Ag	5,00–15,00	Pb	2,00–6,00
	Ni	0,20–2,00	Sn	1,50–5,00
Губка медная выщелоченная	Pt	2,00–6,00	Cu	1,50–5,50
	Pd	10,00–25,00	Si	0,25–2,50
	Rh	0,30–3,50	S	2,00–5,50
	Ir	0,025–0,095	Se	1,50–7,00
	Ru	0,20–1,30	Te	3,50–10,50
	Au	0,60–1,30	Fe	0,15–0,80
	Ag	20,00–40,00	Pb	4,50–15,00
	Ni	0,60–3,00	Sn	3,00–12,00
Готовый концентрат КП-1	Pt	8,00–15,00	Cu	1,50–4,00
	Pd	35,00–59,00	Si	0,10–0,70
	Rh	0,10–0,50	S	1,00–4,00
	Ir	0,020–0,050	Se	1,50–4,00
	Ru	0,050–0,150	Te	2,00–5,00
	Au	2,00–3,50	Fe	0,20–3,50
	Ag	5,00–15,00	Pb	2,00–6,00
	Ni	0,20–2,00	Sn	1,50–5,00

Таблица 2 (окончание)

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Готовый концентрат КП-2	Pt	2,00–6,00	Cu	1,50–5,50
	Pd	10,00–25,00	Si	0,25–2,50
	Rh	0,30–3,50	S	2,00–5,50
	Ir	0,025–0,095	Se	1,50–7,00
	Ru	0,20–1,30	Te	3,50–10,50
	Au	0,60–1,30	Fe	0,15–0,80
	Ag	20,00–40,00	Pb	4,50–15,00
Объединенный концентрат ОК	Ni	0,60–3,00	Sn	3,00–12,00
	Pt	2,50–5,50	Ni	1,00–3,50
	Pd	12,00–22,00	Cu	1,50–4,00
	Rh	0,20–1,80	Si	0,20–4,50
	Ir	0,020–0,110	S	2,00–6,00
	Ru	0,08–0,90	Se	1,50–6,00
	Au	0,60–2,30	Fe	0,20–0,80
Гидроксид алюминия	Ag	10,00–35,00	Pb	4,00–13,00
	Se	0,15–1,50	—	—
Цементат теллуrowый	Cu	8,50–52,00	Te	2,50–26,00
Цементат теллуrowый из ПС	Cu	10,00–50,00	Te	5,00–40,00
	Cu	10,00–50,00	Te	5,00–40,00
Кек после выщелачивания теллуrowого цемента	Pd	0,20–14,00	Se	0,30–10,00
	Ag	0,20–42,00	Te	5,00–10,00
	Ni	0,80–8,00	Pb	0,03–3,50
	Cu	16,0–50,0		
Хлорид серебра отфильтрованный	Pt	0,010–0,070	Cu	1,00–3,00
	Pd	0,10–1,20	Se	0,010–0,060
	Ag	62,0–72,0	Te	0,010–0,300
	Ni	0,30–0,90	Pb	0,010–0,050
Концентрат ПЭФ (отходы ОАО «Красцветмет»)	Pt	0,10–0,90	Se	2,00–8,00
	Pd	0,10–0,60	Te	5,0–12,0
	Ag	1,0–10,0	Pb	5,0–21,0
	Cu	1,0–3,0		
Кек после репульсации ПС (кек ПЭФ-1)	Pt	0,10–0,90	Se	2,00–20,00
	Pd	0,20–4,00	Te	1,0–14,0
	Ag	1,0–13,0	Pb	0,30–20,00
	Cu	1,50–25,00		
Кек после выщелачивания ПС (кек ПЭФ-2)	Pt	0,10–2,00	S	1,00–6,00
	Pd	0,20–10,00	Se	0,20–3,00
	Au	0,10–0,50	Te	1,0–6,0
	Ag	1,0–20,0	Fe	3,00–15,00
	Ni	3,00–55,00	Pb	0,50–18,00
	Cu	1,00–20,00		
Гидроксиды (отходы ОАО «Красцветмет»)	Pt	0,030–0,500	Cu	10,00–30,00
	Pd	0,100–1,300	Se	2,00–10,00
	Rh	0,030–0,500	Te	4,00–15,00
	Ag	0,020–0,500	Pb	2,00–5,00
	Ni	0,50–5,00		
Кек после осаждения иридия	Ir	7,00–26,00	—	—

Примечание. МПГ – металлы платиновой группы, н/с – нет сведений.

Большое количество видов возвратного металлсодержащего сырья предопределяет необходимость их четкой классификации.

В настоящее время не существует единой классификации возвратного металлсодержащего сырья. Наибольшее внимание в этом отношении уделено сырью благородных металлов. В некоторых публикациях [7, 8, 11] предлагается классифицировать вторичное сырье, содержащее благородные металлы, по содержанию ценных компонентов, по составу материала основы, по физическим признакам, в зависимости от места производства.

- I. Классификация по содержанию ценных компонентов:
 - бедное;
 - богатое.
- II. Классификация по составу материала основы:
 - на металлической основе;
 - на органической (пластиковой) основе;
 - на керамической основе;
 - на комбинированной основе.
- III. Классификация по физическим признакам:
 - твердые компактные отходы;
 - сыпучие (порошки);
 - жидкие.
- IV. Классификация в зависимости от сферы производства:
 - в ювелирной промышленности;
 - в химической промышленности;
 - в электронной, электрохимической, оборонной и радиопромышленности (радиолампы, разъемы, контакты, контактные устройства, платы на органической основе, микросхемы, радиодетали, кабели и провода, лента, высечка, вырубка, аккумуляторы, элементы питания и прочие отходы);
 - бытовые отходы (лом бытовой радиоэлектронной аппаратуры, бытовой стеклянный и фарфоровый бой, лом ювелирных украшений и т.д.).
- V. Зарубежная классификация [7]:
 - группа 1 – металлические отходы, как правило, на основе меди и ее сплавов с содержанием благородных металлов до 5% (отходы прокатки, плакирования и штамповки, незапечатанные в капсулах транзисторы, массивные позолоченные шайбы, фольга, провода);
 - группа 2 – двух- или многослойные материалы из цветных металлов или сплавов, которые различными способами покрывают тонким слоем благородных металлов (содержание < 5%);
 - группа 3 – материалы, соединенные с пластиком, керамикой, стеклом и другими компонентами (транзисторы, заключенные в капсулы из кремнийорганических полимеров, платы с печатным монтажом, части коммутационных систем, токопроводящие и резистивные пасты на основе серебра, палладия и рутения).

Возвратное металлсодержащее сырье, содержащее благородные металлы, классифицируют по технологической сущности (первоначальному назначению либо по

порядку образования отходов) компонентов, входящих в партию. При подготовке к сертификации его сортируют на классы (группы, подгруппы) [10].

Вторичное сырье цветных металлов классифицировано в основополагающем стандарте ГОСТ 1639-93 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия [18].

В ГОСТ 1639 указано, что приведенные требования распространяются не только на перечисленные лом и отходы, но и на другие, аналогичные им по качеству.

Структура перерабатываемого сырья по классам такова, что лом и кусковые отходы составляют более 70%, стружка и другие — 25%, прочие отходы — менее 5% [17].

На многие виды вторичного сырья, содержащего редкие металлы, государственный стандарт не разработан, на них имеются отраслевые стандарты (ОСТ) или технические условия (ТУ), которые служат критерием во взаиморасчетах предприятий и при выборе технологической схемы обогащения и переработки.

В основном классификационное ранжирование представлено для возвратного металлосодержащего сырья, содержащего благородные металлы [8, 11]. Однако учитывая комплексный состав отходов, целесообразно использовать разработанные подходы к остальным видам возвратного металлосодержащего сырья.

Таким образом, можно констатировать, что возвратное металлосодержащее сырье — важнейший источник производства цветных, редких и благородных металлов, сравнимый с производством таковых из минерального сырья. Неотъемлемой стадией переработки ВМС является его сертификация на основе данных аналитического контроля. При этом, наряду с определением ценных компонентов, необходимо определять сопутствующие и токсичные. Только комплексная оценка состава ВМС позволяет оценить его реальную стоимость и выбрать эффективную технологию переработки. В данной статье приведены только некоторые сведения о ВМС, показывающие всю глобальность и разнообразие этой проблемы.

Литература

1. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. — М.: Металлургия, 1992. — 288 с.
2. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. — М.: Высшая школа, 1998. — 447 с.
3. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3 кн. Кн. III: Учебник для вузов. — М.: МИСиС, 2003. — 440 с.
4. Постановление Правительства Российской Федерации № 442 от 17 июля 2003 г. «О трансграничном перемещении отходов» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 27.11.2006 № 718, от 14.12.2006 № 767, от 30.12.2006 № 839, от 26.01.2007 № 50, от 30.12.2008 № 1079, от 14.02.2009 № 108, от 08.12.2010 № 1002, от 15.02.2011 № 78).
5. Об отходах производства и потребления: Федер. Закон Рос. Федерации от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ.
6. Мосичев В.И., Калинин И.П., Николаев Г.И. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии / Под ред. В.И. Мосичев, И.П. Калинин, Б.К. Барахтин. — СПб.: Проффессионал, 2007. — 1091 с.

7. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Кн. 2. — М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. — 392 с.
8. Стрижко Л.С., Лолейт С.И. Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома. — М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2009. — 160 с.
9. Лобачева Г.К., Желтобрюхов В.Ф., Прокопов И.И., Фоменко А.П. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. Учебное пособие. — Волгоград: ВолГУ, 2005. — 176 с.
10. Лолейт С.И. Аналитический контроль и сертификация вторичного сырья на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 6. — С. 69–74.
11. Проблемы переработки «электронного» лома, содержащего драгоценные металлы // Обзорная информация. — М.: РОСВТОРДРАГМЕТ, 1995. — Вып. 2. — 65 с.
12. Карпучин А.И., Стелькина И.И., Медведева Л.А. и др. Пуск и освоение технологии аффинажа золота на Колымском аффинажном заводе // Цветные металлы. 1999. № 10. — С. 21–23.
13. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1987. — 528 с.
14. Купряков Ю.П. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии. Справочник. — М.: Экономика, 1984. — 151 с.
15. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 8. — С. 76–80.
16. ГОСТ 28192-89. Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний. — М.: Издательство стандартов, 2001 — 15 с.
17. Кусельман И.И. Структура метрологического обеспечения аналитического контроля во вторичной металлургии // Серия «Вторичная металлургия цветных металлов. Обзорная информация». Вып. 3. — М.: ЦНИИЭИЦМ, 1990. — 44 с.
18. ГОСТ 1639-2009. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия. — М.: Стандартинформ, 2011. — 66 с.

Дальнова О.А., Еськина В.В.

2.3.3. Химическая пробоподготовка и концентрирование при атомно-абсорбционном определении платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Введение

Одним из самых распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов (ПМ), таких как (Pt, Pd и Rh), являются отработанные автомобильные катализаторы (ОАК). В качестве объекта анализа отработанные автомобильные катализаторы представляют собой сложную задачу, отличительными особенностями которой являются: многокомпонентный и нестереотипный состав, неоднородность проб, а также отсутствие адекватных стандартных образцов состава. Задача определения ПМ в широком диапазоне их содержаний (от 10^{-6} до 10^{-1} массовых долей %) в отработанных автомобильных катализаторах приводит к необходимости применения высокочувствительных, селективных и высокоточных методов анализа как

инструментальных, так и дополненных предварительным химическим отделением и концентрированием аналитов.

В настоящее время для анализа отработанных автомобильных катализаторов на содержание ПМ с переводом проб в раствор чаще всего применяют такие методы, как атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Общим достоинством этих методов является возможность использования для построения градуировочных зависимостей растворов чистых элементов.

Метрологические показатели метода атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС) удовлетворяют техническим требованиям для определения ПМ на уровне от $n \cdot 10^{-6}\%$ масс. и выше.

Однако интерферирующие воздействия матрицы проб ОАК приносят значимый вклад в суммарную неопределенность результатов атомно-спектрального анализа. Поэтому прямое определение ПМ в ОАК, содержащих такие элементы, как алюминий, медь, железо, редкоземельные, тугоплавкие и другие элементы, как правило, затруднено. Наличие матричных влияний в ЭТААС обуславливает необходимость разработки способов химической пробоподготовки для уменьшения систематических погрешностей анализа.

Целесообразным решением данной проблемы представляется применение различных вариантов отделения основы пробы и концентрирования микросодержаний определяемых элементов. Наибольшей эффективностью обладают сорбционные методы, обеспечивающие высокую степень извлечения и избирательность.

Сочетание метода атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией с сорбционным отделением и концентрированием ценных (Pd, Pt, Rh) элементов позволило разработать комплекс методов ЭТААС и сорбционного ЭТААС анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками в диапазоне содержаний 10^{-6} — $10^{-1}\%$ масс.

Отработанные автомобильные катализаторы как объект аналитического контроля

Автокатализатор представляет собой металлический или керамический блок (рис. 1), имеющий пористую сотоподобную структуру (рис. 2), покрытую сверху слоем тефлона и оксида алюминия, на который наносятся каталитически активные ПМ — платина (Pt), палладий (Pd) и родий (Rh), что позволяет максимально увеличить площадь контакта металла с выхлопными газами для интенсификации процессов разложения автомобильных выхлопов.

Сущность каталитической нейтрализации заключается в химических преобразованиях вредных веществ в присутствии каталитически активных ПМ, ускоряющих протекание химических реакций, вследствие которых эти вещества превращаются в безвредные для человека и окружающей среды. В качестве основы в автомобильных катализаторах используют различные вещества, устойчивые в условиях каталитического процесса, например, оксид алюминия, силикагель, силикаты, активные угли, кордиерит. Реже используют металлы (нержавеющие стали, алюминийевые сплавы и др.) с добавлением Y и Hf, которые способствуют улучшению каталитических свойств и увеличивают стойкость к старению.

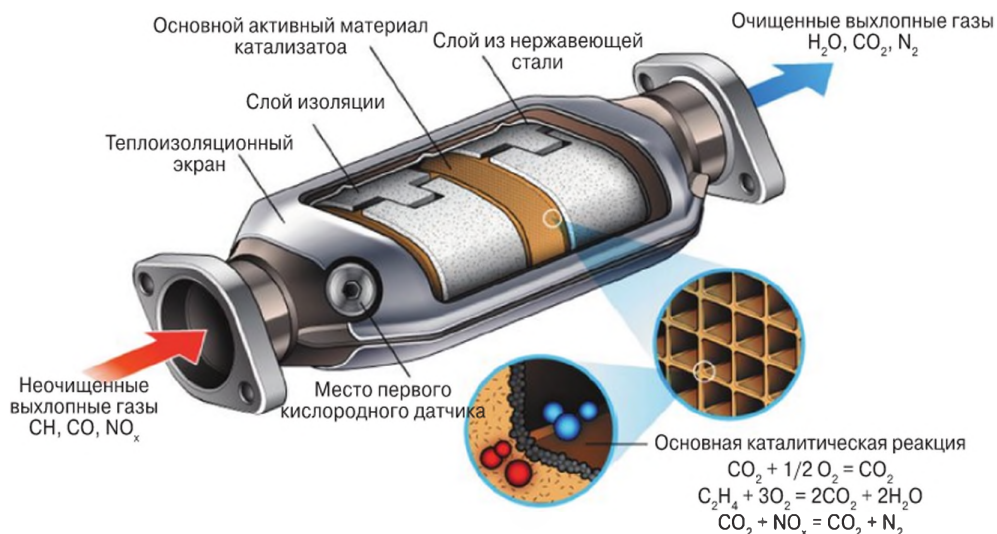


Рис. 1. Устройство автомобильного катализатора



Рис. 2. Пористая структура катализатора

На поверхность блока наносится промежуточный слой активаторов, состоящий из оксидов алюминия, оксидов магния и силикатов. Затем путем конденсации наносят каталитический материал — Pt или Pd и Rh. Соотношение Pt и Rh составляет 5:1. С начала 90-х годов прогресс в технологии нанесения покрытий позволил использовать также соотношения Pd:Rh от 5:1 до 9:1 и триметаллические катализаторы (Pt:Pd:Rh от 1:14:1 до 1:28:1). В зависимости от размера катализатора используется 3–7 г Pt, 1,5–5,0 г Pd и 0,8–1,5 г Rh.

До 1995 года на автотранспорте использовались преимущественно платиновые катализаторы. В дальнейшем в катализаторах дизельных двигателей дорогостоящую платину частично удалось заменить на более дешевый элемент платиновой группы — палладий [1].

Палладиевые автомобильные катализаторы характеризуются меньшей эффективностью по сравнению с платиновыми аналогами в реакциях окисления продуктов неполного сгорания, однако им свойственна и меньшая активность

в реакции окисления диоксида серы (SO_2) до серного ангидрида (SO_3). То есть дизельные автомобили с установленными на них платиновыми катализаторами должны работать на дорогих сортах дизельного топлива с низким содержанием S. В связи с этим при соответствующей доработке палладиевые или комбинированные платино-палладиевые катализаторы заменяют традиционно применяемые платиновые катализаторы [2].

В табл. 1 приведено содержание ПМ в катализаторах для некоторых марок автомобилей [3].

Таблица 1. Содержание ПМ в катализаторах некоторых марок автомобилей [3]

Марка автомобиля	Массовая доля ПМ, %		
	Pt	Pd	Rh
Mercedes-Benz	0,12	—	0,008
Volvo	—	0,08	0,006
Honda	0,04	0,06	0,007

В табл. 2 приведено содержание платины и палладия в некоторых марках однокомпонентных автомобильных катализаторов, выпускаемых в России (ШПК) и во Франции фирмой «Рон-Пуленк» (ПЛФ и ПЛДФ) [4].

Таблица 2. Содержание ПМ в некоторых марках однокомпонентных автомобильных катализаторов [4]

Марка автомобильного катализатора	Активный компонент автомобильного катализатора (ПМ)	Массовая доля ПМ, %
ШПК-1	Pt	0,1
ШПК-2	Pt	0,2
ШПК-0,5	Pd	0,5
ПЛФ	Pt	0,1
ПЛДФ	Pd	0,1

Содержание ПМ в автомобильных катализаторах сильно различается для разных производителей. В среднем содержание Pt в блоках катализаторов находится в диапазоне (300–1000) г/т для новых катализаторов. Содержание Pd варьируется от 200 до 800 г/т. Содержание Rh в катализаторах более низкое и находится в диапазоне от 50 до 100 г/т [5]. Другими словами, в 1 кг автокатализатора содержится примерно 2 г платиноидов [6].

Экологические требования, предъявляемые к автомобилям, привели к массовому оснащению катализаторами выхлопных газов, содержащими значительное количество (до 2–5 кг/т) благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [7], что вывело ОАК в ранг вторичного сырья платиновых металлов. Утилизация и переработка отработавших свой ресурс автомобильных катализаторов стали актуальной экономической и экологической проблемой. А поскольку платиновые металлы имеют высокую стоимость, применительно к отработанным автокатализаторам обязательно требуется замкнутый цикл «производство-утилизация-переработка».

Методы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов

В настоящее время для анализа отработанных автомобильных катализаторов на содержание ПМ применяют такие эффективные инструментальные методы, как атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [8–17], атомно-абсорбционный в обеих вариациях: пламенной (ПААС) [15, 18–19] и с электротермической атомизацией (ЭТААС) [14, 20–25], рентгенофлуоресцентный (РФА) [26–28], масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [18, 29–38] и масс-спектральный с тлеющим разрядом [39–41], а также лазерный и искровой спектральный [42] и УФ-спектрофотометрический [43–44].

Методы, применяемые для анализа автомобильных катализаторов, обладают как значительными аналитическими возможностями, так и индивидуальными ограничениями. Комплексное использование этих методов позволяет охватить широкий интервал определяемых концентраций при анализе объекта, а также повысить точность определения ценных компонентов за счет использования преимуществ каждого из методов.

Атомно-абсорбционный метод определения ПМ в отработанных автокатализаторах

Одним из ведущих методов инструментального анализа отработанных автомобильных катализаторов является метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Атомно-абсорбционный анализ позволяет проводить с высокой производительностью, правильностью и прецизионностью определение широкого круга элементов в большом диапазоне концентраций. Решающим фактором, определяющим высокие метрологические характеристики результатов анализа, является стабильность свойств поглощающего слоя атомных паров [45].

Для разложения проб дезактивированных автомобильных катализаторов с последующим определением аналитов методом ЭТААС применяются различные способы: сплавление с пиросульфатом калия и растворение плава в смеси HNO_3 и HCl ; растворение в смеси азотной, плавиковой и серной кислот с добавлением хлористоводородной кислоты; растворение в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) — «царской водке» — в открытых и замкнутых системах [22].

Основным ограничением метода ЭТААС является влияние матричного состава пробы на определение аналитов. Абсорбция ПМ увеличивается в присутствии Ce , Zr , Mg и уменьшается в присутствии Ti и Si [22]. Матричные влияния объясняются близостью спектральных линий (ширина щели монохроматора 0,2 или 0,7 нм) определяемых и мешающих элементов, расстояние между которыми меньше полосы пропускания монохроматора. Учитывая, что степень увеличения абсорбции ПМ зависит от концентрации сопутствующего элемента, и сигнал меняется непропорционально массе мешающего элемента, при большом избытке матричного компонента (например, Mg) быстрое действие автоматического корректора фона недостаточно при фракционной отгонке матричного элемента [22].

Эффективность атомизации определяется устойчивостью химического соединения, в котором находится аналит. Так, присутствие Si и Cг понижает эффективность атомизации при ЭТААС определении Pt, что связано с нахождением Pt в соединениях, устойчивых при температуре пиролиза [22].

Более того, в присутствии карбидообразующих элементов (Ti, Zr, Ce и др.), которые всегда входят в состав проб отработанных автомобильных катализаторов, заметно ухудшается сходимость результатов анализа [22], так как термическая стабильность образовавшихся карбидов превышает температуру пиролиза и особенно вредна, если температура пиролиза близка или превышает температуру атомизации пробы [46]. Вероятнее всего, при взаимодействии компонентов матрицы с графитом при нагревании происходит коррозия поверхности печи, что приводит к нестабильности условий атомизации ПМ [47, 48].

При спектральных помехах рекомендуется выбирать линии, свободные от наложений, а для уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов проводить разбавление раствора (не более стократного избытка матричных компонентов), если концентрация ПМ при разбавлении останется в области линейности градуировочного графика [22]. Матричные влияния со стороны используемых растворителей и реактивов практически отсутствуют [22]. Однако способ сплавления с $K_2S_2O_7$ является более предпочтительным, так как при растворении плава происходит частичное отделение компонентов матрицы в виде оксидов и других нерастворимых соединений.

Резюмируя информацию о применении метода атомно-абсорбционной спектрометрии для анализа отработанных автокатализаторов, следует отметить, что спектральные помехи являются главным недостатком этого метода анализа.

Химическая пробоподготовка

В литературе описаны различные методы предварительной ХПП перед определением ПМ атомно-спектральными методами: пробирная плавка, растворение в смесях минеральных кислот (HCl , HNO_3 , $HClO_4$, HF , H_2SO_4), галогенирование, сплавление с различными плавнями ($Li_2B_4O_7$, Na_2O_2 , $NaOH$) и др. Для интенсификации пробоподготовки используют работу при повышенных температуре и давлении, воздействие ультразвука, микроволнового излучения [49–51].

Разложение «мокрой химией» является более простым и часто применяемым способом разложения проб различного состава для последующего определения ПМ [52, 53].

Для перевода в раствор ПМ пробу разлагают в присутствии сильных окислителей (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, H_2O_2 и др.) или их смесей.

- при нагревании [53–60];
- при повышенных температуре и давлении [61–64];
- под воздействием микроволнового излучения [65, 66, 51, 67–72];
- под воздействием электрического тока (электролиз) и т.д. [49, 73].

В табл. 3 представлены способы ХПП, разработанные нами с целью разложения проб ОАК в открытых и замкнутых системах при определении платины, палладия и родия спектральными методами анализа.

Таблица 3. Способы разложения проб ОАК в открытых и замкнутых системах для определения платины, палладия и родия

Номер способа	Система реагентов	Описание способа ХПП
<i>Открытые системы</i>		
1	HCl–HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
2	H ₂ SO ₄ , HCl–HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1 : 1), а затем в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
3	H ₂ SO ₄ , HCl–H ₂ O ₂	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1 : 1), а затем в смеси HCl : H ₂ O ₂ = 1 : 1
4	HF, H ₂ SO ₄ , HCl–HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в HF и H ₂ SO ₄ , а затем в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
5	K ₂ S ₂ O ₇ , HCl–HNO ₃	Высокотемпературное (800–850 °С) сплавление навески пробы (0,10–0,25) г с K ₂ S ₂ O ₇ с последующим растворением полученного плава в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
6	HF, H ₂ SO ₄ , K ₂ S ₂ O ₇ , HCl–HNO ₃	Растворение навески пробы (0,10–0,25) г последовательно в HF и H ₂ SO ₄ , высокотемпературное сплавление нерастворимого остатка с K ₂ S ₂ O ₇ с последующим растворением плава в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
<i>Замкнутые системы</i>		
7	HCl–HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl : HNO ₃ = 3 : 1
8	HCl–H ₂ O ₂	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl : H ₂ O ₂ = 4 : 1

Общий алгоритм выбора рациональных способов предварительной ХПП для исследуемых объектов вторичного сырья для последующего ЭТААС определения в них платины, палладия и родия представлен на рис. 3.

Кислотное растворение в открытых системах

В мелкодисперсном состоянии, в котором металлический родий находится в пробах ОАК, он растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте. Серная кислота является сильным окислителем, поэтому способ 2 обеспечивает количественный переход в раствор не только платины и палладия, но и родия.

Способ 3, заключающийся в растворении навески пробы последовательно в H₂SO₄ (1 : 1), а затем в смеси HCl : H₂O₂ = 1 : 1, предусматривает применение в качестве окислителя пероксида водорода. Этот способ ХПП обладает такой же эффективностью, как способ 2. Следует отметить, что при разложении проб по способу 3 не образуются нитрат-ионы, которые могут помешать дальнейшему ходу анализа (например, проведению сорбционного выделения и концентрирования ПМ).

Для проверки полноты извлечения ПМ в раствор из кремнийсодержащих основ проб использовали способ, заключающийся в растворении пробы последовательно в HF и H₂SO₄, а затем в смеси кислот HCl : HNO₃ = 3 : 1 (способ 4). Этот способ ХПП предполагает по сравнению со способом 2 использование дополнительно фтористоводородной кислоты и обеспечивает растворение кремния и кремнийсодержащих соединений, присутствующих в пробах. Следует отметить, что перед анализом методом ЭТААС необходимо полное удаление фтористоводородной кислоты, разрушающей кварцевые части спектрометров. Избыток свободных фтор-ионов удаляют упариванием растворов в открытой системе до паров серной кислоты.

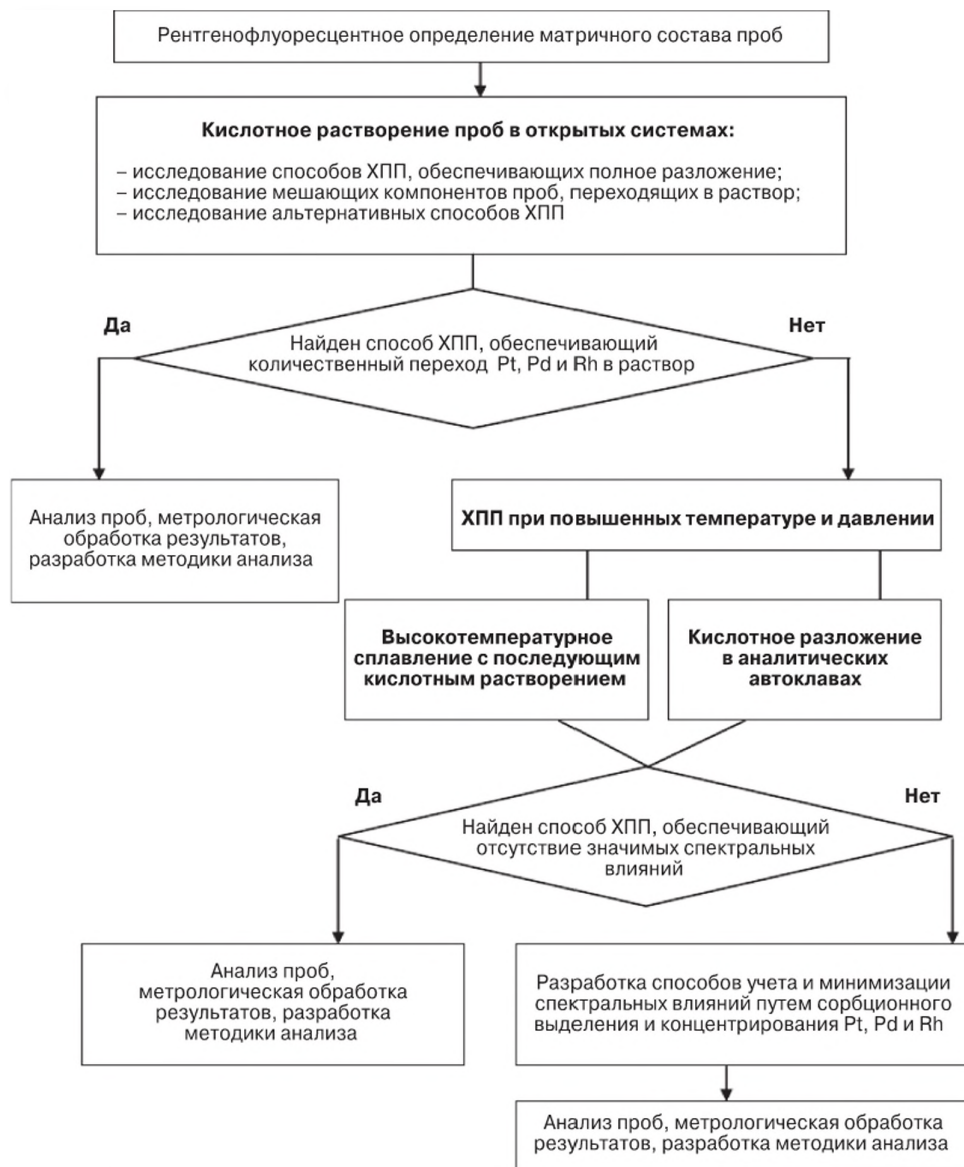


Рис. 3. Алгоритм выбора рационального способа ХПП при определении Pt, Pd и Rh в ОАК ЭТААС методом

Высокотемпературное сплавление

При ХПП с помощью кислот не всегда удастся решить задачу быстрого и количественного перевода в раствор определяемых ПМ из объектов с трудно вскрываемой матрицей (например, отработанные катализаторы нефтехимической промышленности, шламы производства азотной кислоты). Способы 5 и 6, кроме операции растворения в смесях минеральных кислот, включают стадию предварительного высокотемпературного сплавления с пиросульфатом калия.

Способ 5 позволяет одновременно перевести в раствор платину, палладий и родий, но имеет ряд ограничений. При сплавлении пробы с пиросульфатом калия использовали навески малой массы (0,10–0,25) г, которые существенно меньше, чем при разложении в смесях минеральных кислот (0,5 г). При этом массовое соотношение плавня к навеске составляло 30:1–12:1. Увеличение массы навески, необходимое при определении низких содержаний ПМ, требует увеличения количества плавня. Это недопустимо в связи с ограничениями по солевому составу анализируемых растворов (не более 5 мг/см³) при анализе атомно-спектральными методами. При высоком солевом фоне полученные после разложения проб растворы необходимо разбавлять. Это часто приводит к уменьшению концентрации ПМ ниже предела их количественного определения.

Предварительная обработка пробы раствором фтористоводородной кислоты с последующим сплавлением остатка с пиросульфатом калия в стеклоуглеродных тиглях и растворением полученного плава в смеси хлористоводородной и азотной кислот (способ 6) обеспечивает растворение и дальнейшую отгонку кремния в виде SiF₄. При реализации этого способа растворялись все компоненты исследуемых проб, получался прозрачный анализируемый раствор без осадка. Полное разложение проб по способу 6 в дальнейшем было подтверждено путем статистической обработки результатов анализа. Этот способ целесообразно использовать в качестве контрольного способа разложения.

С одной стороны полное разложение пробы гарантирует количественный переход в раствор определяемых элементов, но с другой стороны является длительным и трудоемким. Так же, как и при разложении проб по способу 4, в случае использования способа 6 необходима дополнительная операция удаления фтористоводородной кислоты, разрушающей кварцевые детали спектрометров. Кроме того, при полном разложении пробы в анализируемый раствор переходят и все матричные компоненты проб. При большом избытке мешающих компонентов они оказывают значительные влияния на метрологические характеристики результатов анализа.

Таким образом, экспериментально установлено, что при использовании способов 2–6 для разложения проб вторичного сырья платина, палладий и родий количественно переходят в раствор. При разложении по способу 1 в раствор количественно переходят только платина и палладий. Родий в данных условиях растворяется не полностью. Из исследуемых способов ХПП единственным способом, обеспечивающим полное разложение пробы, является способ 6.

Кислотное растворение в аналитических автоклавах с резистивным нагревом

В герметично закрытых реакционных камерах аналитических автоклавов за счет высокого давления и нагрева исследуемой пробы и реактивов до температур, в несколько раз превышающих температуру кипения реактивов в открытых системах, увеличивается скорость реакций разложения [63, 64, 67, 74].

Вместо последовательного двухстадийного разложения проб в соответствии со способом 2 (H₂SO₄, HCl–HNO₃) и способом 3 (H₂SO₄, HCl–H₂O₂) в открытых системах возможно одностадийное разложение в смесях кислот HCl–HNO₃ (способ 7) и HCl–H₂O₂ (способ 8) в аналитических автоклавах.

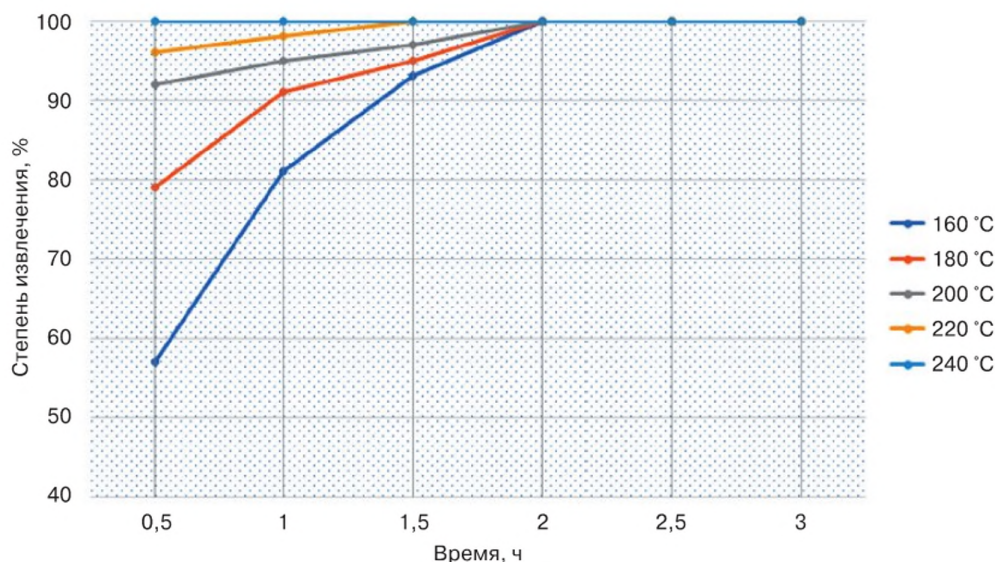


Рис. 4. Кинетика извлечения родия из проб отработанных АК при разложении смесью $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ (способ 7) при температурах, °C: 1 – 160, 2 – 180, 3 – 200, 4 – 220, 5 – 240

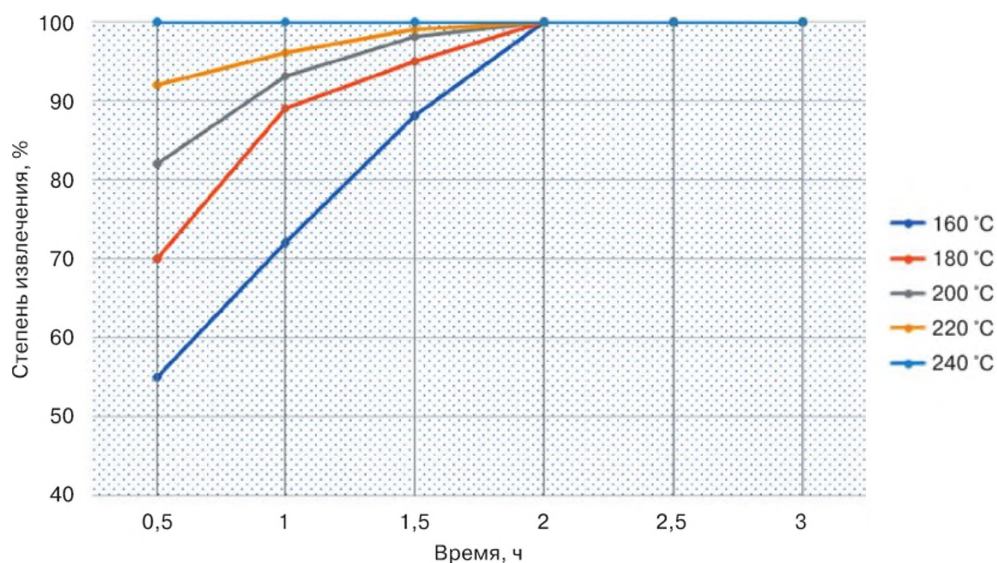


Рис. 5. Кинетика извлечения родия из проб отработанных АК при разложении смесью $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$ (способ 8) при температурах, °C: 1 – 160, 2 – 180, 3 – 200, 4 – 220, 5 – 240

Родий переходит в раствор сложнее, чем платина и палладий, в связи с его большей химической инертностью [57, 75] и является лимитирующей стадией.

Как видно из графиков, представленных на рис. 4 и 5, скорость протекания процесса существенно зависит от температуры. При 160 °C для полного перехода родия

в раствор требуется около двух часов, а при максимально возможной для данной системы температуре (240 °С) достаточно 0,5 ч. При использовании максимальной температуры 240 °С фиксируется необратимая деформация тефлоновых сосудов автоклавов. При 220 °С такой деформации не происходит. Поэтому в результате выбрана температура – 220 °С, при которой родий полностью переходит в раствор не более чем за 1,5 часа. В этих условиях исследуемые ПМ количественно переходят в раствор без полного разложения основы катализатора.

Экспериментально установлено, что в открытых системах родий в смеси хлористоводородной и азотной кислот даже в течение трех часов переходит в раствор не полностью (табл. 1, способ 1). Таким образом, использование замкнутых систем позволяет не только упростить процедуру растворения родия, но также сократить время ХПП.

Кислотное растворение в аналитических автоклавах с микроволновым нагревом

Преимуществом микроволновой пробоподготовки по сравнению с разложением в автоклавах с резистивным нагревом является ее быстрота, обусловленная быстрым гомогенным объемным разогревом реакционной смеси [68–72]. Кроме того, текущий контроль параметров процесса – температуры и давления – обеспечивает большую безопасность работы.

Согласно [76] результатам исследований по выбору условий микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов на керамической основе, способ микроволнового количественного перевода Pt, Pd, Rh в раствор выглядит следующим образом.

Навеску пробы массой 0,3 г помещают в тефлоновый сосуд вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл свежеприготовленной смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (4:1). Реакционный сосуд закрывают крышкой, герметизируют, после чего помещают в систему микроволнового разложения и нагревают до 210 °С в течение 25 мин и выдерживают в течение 20 мин при данной температуре. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Резюмируя, отметим следующее. В случае необходимости определения в пробах вторичного сырья с труднорастворимой матрицей массовых долей платины, палладия и родия менее 0,1% при использовании способа высокотемпературного сплавления не удастся полностью избавиться от влияний пиросульфата калия. В таком варианте концентрации определяемых ПМ в анализируемом растворе настолько малы, что его разбавление приводит к уменьшению концентрации ПМ ниже предела их количественного определения; а при добавлении пиросульфата калия в градуировочные растворы полностью избавиться от влияний на сигналы ПМ не удастся.

По сравнению с известными способами пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов [77, 10–12, 22], предлагаемый способ пробоподготовки ОАК позволяет при меньшей температуре разложения одновременно и высокоэффективно перевести в раствор ПМ (Pd, Pt и Rh) и тем самым подготовить растворы проб ОАК для анализа ЭТААС методом. Данный метод характеризуется высокой

производительностью (время пробоподготовки сокращено в 2 раза) и малой трудоемкостью наряду с минимальным количеством реактивов.

Химико-спектральные методы определения платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Состав матрицы проб отработанных автокатализаторов очень разнообразный. Макрокомпонентами являются Al, Si, Zr, Mg, Ce, кроме того, присутствуют Ti, Hf и другие. Указанные матричные и сопутствующие компоненты в разных методах могут оказывать мешающее и интерферирующее воздействие на определение искоемых элементов.

Когда инструментальные способы анализа дезактивированных автокатализаторов не позволяют достичь требуемой точности определения ПМ, необходимо использовать отделение и концентрирование искоемых компонентов и разрабатывать химико-спектральные методы анализа.

Выбор методов выделения и концентрирования обусловлен природой объекта анализа, перечнем микрокомпонентов, которые следует в этом объекте определять, и их содержанием, а также характеристиками методики концентрирования и ее сочетаемостью с методами последующего определения выделенных микрокомпонентов.

Концентрирование ПМ также необходимо при анализе объектов, содержание ПМ в которых ниже границы определяемых содержаний инструментальных методов анализа [78–81]. Благодаря выделению ПМ удастся устранить влияние мешающих компонентов, а за счет концентрирования — снизить пределы определения, а также уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку [82].

В аналитической практике часто приходится сталкиваться с неравномерным распределением ПМ в анализируемых объектах, что затрудняет и часто делает невозможным анализ проб на содержание ПМ без их предварительного концентрирования. В настоящее время для решения этой задачи используются такие методы разделения и концентрирования, как экстракция и сорбция.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние два десятилетия, продемонстрировало достоинства сорбционного концентрирования.

Сорбционное концентрирование — распространенный метод, который обычно обеспечивает хорошую избирательность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования; им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется ни высоких температур, ни сложных приборов [83]. Гетероцепные полимерные S,N-содержащие сорбенты обеспечивают высокую скорость и емкость сорбции платиновых металлов благодаря быстрому установлению донорно-акцепторных связей между атомом азота и атомом извлекаемого элемента с последующей внутримолекулярной передачей атома металла с закреплением последнего у атома серы. Освободившийся атом азота вновь связывается со следующим атомом металла и также передает его второму атому серы дитиазинового кольца сорбента, что объясняет необычайно высокую сорбционную емкость сорбента по отношению к ряду элементов. Стоит отметить, что этот тип сорбентов широко применяется с целью концентрирования ПМ и токсичных элементов не только по отношению к дезактивированным автомобильным катализаторам, но и ко вторичному металл-содержащему сырью в целом [84–88].

Атомно-абсорбционный метод определения ПМ в отработанных автокатализаторах с предварительным отделением и концентрированием

Для атомно-абсорбционного метода успешно применяется предварительное отделение и концентрирование аналитов с помощью S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов [24]. Полное извлечение ПМ из 3 М HCl достигается в течение 60 мин. Емкость сорбентов составляет: 1,8–2,0 г/г Pd, 1,0–1,2 г/г Pt и 0,8–0,9 г/г Rh. Степень извлечения Pt, Pd и Rh из 2–3 М HCl: 99% Pt, 100% Pd, 98% Rh при нагревании в течение часа [24]. С увеличением кислотности раствора степень извлечения сопутствующих неблагородных металлов понижается (в отличие от ПМ). Из растворов 3 М HCl кислотности сорбция неблагородных металлов практически не происходит [24]. Остаточные количества неблагородных элементов легко смываются с поверхности сорбента разбавленной соляной кислотой. После промывания сорбата, концентрация матричных элементов незначительна и не влияет на результаты анализа [24]. Применение данного вида сорбента для сорбционного извлечения ПМ из проб отработанных автокатализаторов позволило разработать методику атомно-абсорбционного определения ПМ из раствора ОАК ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$; $S_r = 0,15$ – $0,07$) и твердой фазы ОАК ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}$; $S_r = 0,20$ – $0,12$) [24].

Таблица 4. Сопоставление результатов анализа отработанных автомобильных катализаторов на содержание ПМ после сорбционного концентрирования, полученных различными методами

Определяемый элемент	Номер пробы	Массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96S_n$ ($n = 4$, $P = 0,95$)	
		ЭТААС	АЭС-ИСП
Pd	28	0,310 \pm 0,015	0,300 \pm 0,010
	29	0,180 \pm 0,007	0,180 \pm 0,006
	30	0,091 \pm 0,004	0,093 \pm 0,004
Pt	28	0,0100 \pm 0,0005	0,0130 \pm 0,0007
	29	0,087 \pm 0,004	0,090 \pm 0,004
	30	0,0057 \pm 0,0003	0,0056 \pm 0,0004
Rh	28	0,00046 \pm 0,00002	0,00050 \pm 0,00005
	29	0,0230 \pm 0,0015	0,0220 \pm 0,0015
	30	0,00064 \pm 0,00004	0,00063 \pm 0,00006

Отсутствие значимых различий результатов и хорошие метрологические характеристики, полученные представленными методами, подтверждают эффективность применения ЭТААС для определения микросодержаний ПМ в сорбционных концентратах S,N-содержащих сорбентов.

Прямая капельная экстракция суспензий используется для разделения и концентрирования гидрофильной ионной платины из растворов отработанных автомобильных катализаторов [19]. Степень извлечения составляет 99–100%. Предел обнаружения – 0,28 нг/мл, относительное стандартное отклонение 1,5% при 5,0 нг/мл ($n = 6$).

Существует подход к применению ЭТААС для анализа отработанных автомобильных катализаторов без учета влияния матричных элементов [23], при пробоподготовке способом щелочного плавления и с использованием Triton X-100, способствующему количественному определению платины методом ЭТААС (748 \pm 15–998 \pm 10 мкг/мл).

Обобщенная информация по применению экстракционного и сорбционного выделения ПМ в сочетании с атомно-спектральными методами анализа представлена в табл. 5.

Таблица 5. Экстракционно- и сорбционно-спектральные методы определения платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Экстрагент/ сорбент	Аналит	Особенности методики	Метрологические характеристики и свойства сорбентов/ экстрагентов	Источник
1	2	3	4	5
Атомно-эмиссионная спектроскопия				
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил]-этан (ЭДК)	Pt, Pd, Rh	Разложение пробы в аналитических автоклавах в смеси H_2O_2 – HCl (температура нагрева – 220 °С, время разложения – 1,5 ч, масса навески – 0,5–1 г, объем смеси реагентов – 10 мл). Условия сорбции: 50–200 мг ЭДК, кислотность раствора 3 М HCl, время сорбции – 40 мин.	Относительное стандартное отклонение (ОСКО) при массовых долях Pt, Pd и Rh от 0,001 до 0,1% составило 13 – 10% соответственно. Количественное извлечение для Pt, Pd; Rh 98%. Емкость сорбента – 1,42, 3,00 и 0,62 г/г для Pt, Pd и Rh соответственно.	[13]
Толуольный раствор Суапек 923	Pd	Разложение пробы в 12 М H_2SO_4 (масса навески – 0,25 г, объем смеси реагентов – 10 мл, время разложения – 96 часов). Pd количественно экстрагирован с помощью 0,10 М Суапек 923, в то время как Al остался в водной фазе	Степень извлечения – 98,6%. ОСКО ≤ 6%	[14]
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил]-этан (ЭДК)	Pd, Pt, Rh	Разложение пробы в аналитических автоклавах в смеси H_2O_2 – HCl	Диапазон содержаний аналитов: $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$. ОСКО ≤ 25%	[25]
Дисульфодигликоламинные инкапсулированные полимерные шарики (DTDGA)	Pd	Десорбция путем встряхивания с 0,01 М тиомочевины в 0,1 М HCl. Показано незначительное поглощение Fe, Cr, Ni и Pt	Сорбционная емкость – 9,33 мг/г. Степень извлечения – более 99%	[17]
Анионообменная смола DiaionWA21J	Pd, Pt, Rh	Выделение аналитов из хлористого раствора, полученного после хлорирования хлором. Rh, Pd, Pt, Al, Fe, Si, Zn, и Pb из раствора хлорида были адсорбированы на смолу. Адсорбция Zn, Ca, Mg, Ni, Cu, La и Ba незначительна	Эффективность адсорбции для Rh, Pd, Pt, Al, Fe, Si, Zn и Pb составила 89,89%, 90,58%, 91,53%, 0,69%, 0,63%, 9,98%, 17,58% и 55,14% соответственно	[8]

Таблица 5 (продолжение)

Экстрагент/ сорбент	Аналит	Особенности методики	Метрологические характеристики и свойства сорбентов/ экстрагентов	Источник
1	2	3	4	5
LIX84I (2-гидрокси-5-нонилацетофено-ноксим); Alamine 336 (третичный амин смешанного три-октил/децил амин)	Pd, Pt	Восстановление Pd и Pt из солянокислых выщелачивающих растворов с использованием 0,5% LIX84I для Pd и 5% Alamine 336 в керосине для Pt. Наряду с Pt из растворов также одновременно извлекалось железо. Селективная очистка от Fe разбавленной соляной кислотой и полной десорбцией Pt из насыщенной органической фазы проведена с использованием 0,5 М тиомочевины и 0,1 М HCl	Степень извлечения Pd, Pt — 99,7%	[15]
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент	Pd, Pt, Ir	Разбавление пробы графитовым порошком проводилось в процессе сорбции	Пределы обнаружения (ПО) — $9 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ % масс. для Pd, Pt, Ir соответственно. Диапазон содержаний аналитов: 10^{-4} – 10^{-3} % масс. ОСКО $\leq 18,2\%$	[89]
Triton X-100	Pt	4 вида пробоподготовки: конвенционное и микроволновое разложение с использованием царской водки; щелочное плавление с метабора́том лития; водные суспензии. Экспрессный и простой анализ водных суспензий с использованием Triton X-100. Результаты показали отсутствие значительных матричных эффектов в независимости от способа приготовления образца	Максимальное содержание Pt: 748 ± 15 – 998 ± 10 мкг/мл. ОСКО составило от 2,5 до 4,9%	[23]
Прямая капельной экстракции суспензий (PTCDSME)	Pt	Разработана процедура быстрого межфазного катализатора для прямой капельной экстракции суспензий (PTCDSME) для разделения и концентрирования гидрофильной ионной платины из растворенных проб отработанных автомобильных катализаторов	Степень извлечения: 99–100%. ПО — 0,28 нг/мл. ОСКО — 1,5% при 5,0 нг/мл	[19]

Таблица 5 (окончание)

Экстрагент/ сорбент	Аналит	Особенности методики	Метрологические характеристики и свойства сорбентов/ экстрагентов	Источник
1	2	3	4	5
S,N- и S-содержащий комплексоб- разующие сорбенты	Pd, Pt, Rh	Сплавление с пиросульфатом калия. Полное извлечение ПМ из 3 М HCl достигается в течение 60 мин при нагревании и в присутствии лабилизатора — SnCl_2 . Концентрация матричных элементов в сорбате незначительна и не влияет на результаты анализа. Результаты анализа сорбатов, полученных после сорбции двумя видами сорбентов удовлетворительно сопоставимы	Емкость сорбентов: 1,8–2,0 г/г Pd, 1,0–1,2 г/г Pt и 0,8–0,9 г/г Rh. Степень извлечения: 99% Pt, 100% Pd и 98% Rh. Разработана методика атомно-абсорбционного определения ПМ из раствора: $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$; ОСКО = 0,15–0,07 и твердой фазы: $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}$; ОСКО = 0,20–0,12	[24]

Итак, используя учет межэлементных и матричных влияний и применение предварительного концентрирования аналитов, достигнуты улучшенные метрологические характеристики применительно к определению ПМ в отработанных автомобильных катализаторах.

Литература

1. Кириченко А.С. Актуальные проблемы рециклинга автомобильных катализаторов // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. — С. 43.
2. Серегин А.Н., Кириченко А.С. Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. № 7–1. — С. 67–71.
3. Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto Automobile exhaust catalysts // Applied Catalysts A: General. 2001. № 221. — Р. 443–457.
4. Дубакин В.А., Зотов В.С., Кузнецов С.Д. Нейтрализация отработавших газов автомобильных двигателей. — М.: Экомаш-КН, 2008. — 141 с.
5. Платиноиды: последний резерв? // Металлургический бюллетень. 2012. № 4 (134). — С. 46–50.
6. Лунева Г. Бизнес на вторичных автокатализаторах // Рециклинг отходов. 2009. № 1. С. 2–7.
7. Goldschmidt, V.M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten. — Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-naturw. C 1. No. 4, 1937 (1938).
8. Shaobo Shen, Tonglin Pan, Xinqiang Liu, Lei Yuan, Jinchao Wang, Yongjian Zhang, ZhanchenGuo. Adsorption of Rh (III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J // Journal of Hazardous Materials. 2010. 179. — 104–112.

9. Compernelle S., Wambeke D., De Raedt I., Kimpe K., Vanhaecke F. Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. 26. — 1679–1684.
10. Malyutina T.M., D'Yachkova A.V., Kudryavtseva G.S., Berliner L.D., Karpov Y.A., Alekseeva T.Y. Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion // *Inorganic Materials*. 2010. T. 46. № 14. — С. 1479–1482.
11. Dyachkova A.V., Malutina T.M., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu. Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma // *Inorganic Materials*. 2012. T. 48. № 14. — С. 1272–1278.
12. D'Yachkova A.V., Kirillov A.D., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu. Decomposition of samples of used ceramic-based automotive catalytic converters in analytical autoclaves with resistive heating // *Inorganic Materials*. 2013. T. 49. № 14. — С. 1272–1276.
13. Dyachkova A.V., Alekseeva T.Y., Eskina V.V., Dalnova O.A. Platinum, palladium and rhodium finding in metal-based dead automobile catalysts by atomic-emission spectrometry // *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. 2016. No. 6. — P. 55–61.
14. Gupta B., Singh I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples // *Hydrometallurgy*. 2013. 134–135. — 11–18.
15. Reddy B.R., Raju B., Lee J.Y., Park H.K. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336. *J. Hazard. Mater.* 2010. 180. — 253–258.
16. Sun P.P., Lee M.S. Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange // *Hydrometallurgy*. 2011. 110. — 91–98.
17. Singh K.K., Ruhela R., Das A., Kumar M., Singh A.K., Hubli R.C., Bajaj P.N. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. 3. — 95–103.
18. Кириченко А.С., Серёгин А.Н., Федюнина Н.Н., Серёгина И.Ф., Волков А.И. О некоторых методах определения содержания металлов платиновой группы в отработанных автомобильных катализаторах и продуктах их переработки // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2014. № 1. — С. 1.
19. Revathi R.T., Mccraveli N.N., Reddy A.V.R. Phase transfer catalyst assisted directly suspended droplet microextraction of platinum from geological and spent automobile converter samples prior to HRCS AAS determination // *Analytical methods*. 2013. 5 (9). — 2343–2351.
20. Resano M., del Rosario Flórez M., Queralt I. T e.a. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015. V. 105. 1 March. — P. 38–46.
21. Potter N.M. Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Analytical chemistry*. 1978. V. 50. No. 7. — P. 769–772.

22. Dal'nova O.A., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu., Shiryayev A.A., Kulikauskas V.S., Filatova D.G. Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts // *Inorganic Materials*. 2010. Vol. 46. No. 15. — P. 1499–1502.
23. Puig A.I., Alvarado J.I. Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta part B: Atomic spectroscopy*. 2006. V. 61. No. 9. — P. 1050–1053.
24. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Филатова Д.Г. Сорбционно-атомно-абсорбционно-определение палладия и родия в отработанных автокатализаторах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 8. — С. 18–22.
25. Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Дальнова О.А., Карпов Ю.А. Разработка методов пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов на металлической основе с использованием гетероцепных S,N-содержащих сорбентов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Т. 25. № 2 (118). — С. 29–32.
26. Van Meel K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P., Van Grieken R. Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry // *Anal. Chem.* 2007. 79. 6383–6389.
27. Kuzin A.Yu., Zablotskii A.V., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N., Antonova Yu.V., Karpov Yu.A. An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base // *Measurement techniques*. 2013. Т. 56. № 9. — С. 1088–1091.
28. Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N. Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts // *Inorganic materials*. 2014. Т. 50. № 14. — С. 1431–1434.
29. Brown J.A., Kunz F.W., Belitz R.K. Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1991. V. 6. No. 5. — P. 393–395.
30. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter R.O. Determination of platinum, palladium, rhodium and titanium in automotive catalytic converters using inductively coupled plasma mass spectrometry with liquid nebulization // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1997. V. 12. No. 2. — P. 239–246.
31. Shen S., Guishen L., Pan T., He J.Z., Guo Z. Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. 364. — 482–489.
32. Bencs L., Ravindra K., van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters // *Spectrochim. Acta*. 2003. Part B. 58. — 1723–1755.
33. Rauch S., Morrison G.M., Moldovan M. Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles // *Sci. Total Environ.* 2002. 286. — 243–251.
34. Vanhaecke F., Resano M., Garcia-Ruiz E., Balcaen L., Koch K.R., McIntosh K. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. 19. — 632–638.
35. Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K.S., Vanhaecke F. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. 23. — 1599–1609.

36. Vanhaecke F., Resano M., Koch J., McIntosh K., G nther D. Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. 25. — 1259–1267.
37. Resano M., McIntosh K.S., Vanhaecke F. Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch–Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. 27. — 165–173.
38. Алексеева Т.Ю., Филичкина В.А., Карпов Ю.А. Инновационные исследования кафедры сертификации и аналитического контроля в области химического анализа вторичного металлосодержащего сырья // *Металлург.* 2010. № 5. — С. 47–49.
39. Wayne D.M. Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. 12. — 1195–1202.
40. Resano M., Garcia-Ruiz E., McIntosh K.S., Hinrichs J., Deconinck I., Vanhaecke F. Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. 21. — 899–909.
41. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // *Журнал аналитической химии.* 2009. Т. 63. №3. — С. 287–291.
42. Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M. Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta.* 2008. Part B. 63. — 1338–1343.
43. Chen X., Wang Y., Zhao Y., Li Z., Yi B., Xu L., Sha J., Huang Y. Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts // *Rare metal materials and engineering.* 2011. V. 40. №. 10. — P. 1867–1870.
44. Chen A., Wang S., Zhang L., Peng J. Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodium from spent automobile catalysts using response surface analysis // *International Journal of Mineral Processing.* 2015. 143. — 18–24.
45. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009.
46. Welz B., Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry. — Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. — 493 p.
47. Ortner H.M., Rohr U., Schlemmer G., Weinbruch S., Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 2002. V. 57. I. 2. 22 February. — P. 243–260.
48. Rohr U., Ortner H.M., Schlemmer G., Weinbruch S., Welz B. Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 1999. V. 54. I. 5. 10 May. — P. 699–718.
49. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: КомКнига, 2005. — 592 с.
50. Pennebaker F.M., Denton M.B. High-Precision, simultaneous analysis of Pt, Pd and Rh in Catalytic Converter Samples by CariusTubeDissolution and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy with Charge-Injection Device Detection // *Applied Spectroscopy.* 2001. V. 55. № 4. — P. 504–509.

51. Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003. Vol. 58. № 10. — P. 1723–1755.
52. Тарасова И.И., Кузнецов А.П., Стеблич Л.Е. Химическая подготовка проб при анализе материалов редкометаллической промышленности // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1986. Т. 52. № 12.
53. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972.
54. Beary E.S., Paulsen P.J. Development of High-Accuracy ICP Mass Spectrometric Procedures for the Quantification of Pt, Pd, Rh, and Pb in Used Auto Catalysts // *Analytical Chemistry*. 1995. V.67. № 18. — P. 3193–3201.
55. Petrova P.P., Velichkov S.V., Havezov I.P., Daskalova N.N. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — line selection and accuracy in the determination of platinum, palladium, rhodium, barium and lead in automotive catalytic converters // *Bulgarian Chemical Communications*. 2009. V. 41. № 1. — P. 65–71.
56. Potter N.M., Waldo R.A. Determination of platinum in alumina-supported automotive catalyst material by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1979. V. 110. — P. 29–34.
57. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // *Analytical sciences*. 2002. V. 18. — P. 737–750.
58. Potter N.M. Determination of platinum and palladium in oxidation catalysts for automotive exhaust by atomic absorption spectrometry // *Analytical Chemistry*. 1976. V. 48. № 3. — P. 531–534.
59. Stafilov T. Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta*. 2000. Part B. V. 55. — P. 893–906.
60. Potter N.M., Lange W.H. Determination of noble metals and their distribution in automotive catalyst materials // *American Laboratory*. 1981. V. 13. № 1. — P. 81–91.
61. Beary E.S., Paulsen P.J. Development of High-Accuracy ICP Mass Spectrometric Procedures for the Quantification of Pt, Pd, Rh, and Pb in Used Auto Catalysts // *Analytical Chemistry*. 1995. V.67. № 18. — P. 3193–3201.
62. Pennebaker F.M., Denton M.B. High-Precision, Simultaneous Analysis of Pt, Pd, and Rh in Catalytic Converter Samples by Carius Tube Dissolution and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy with Charge-Injection Device Detection // *Applied Spectroscopy*. 2001. V. 55. № 4. — P. 504–509.
63. Филичкина В.А., Алексеева Т.Ю., Чемлева Т.А., Карпов Ю.А., Мискарьянц В.Г. Разработка методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения платиновых металлов в шихтовых отходах с автоклавной пробоподготовкой и планированием эксперимента // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. № 2. — С. 11–15.
64. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 1. — С. 4–11.
65. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter R.O. Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Liquid Nebulization // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997. V. 12. — P. 239–246.

66. Simpson L.A., Hearn R., Catterick T. The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. V. 19. — P. 1244–1251.
67. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии*. 2002. Т. 71 (4).
68. Niemela M., Peramaki P., Piispanen J., Poikolainen J. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V. 521. — P. 137–142.
69. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // *Методы и объекты химического анализа*. 2006. Т. 1. № 1. — С. 27–34.
70. Кубракова И.В., Торопченова Е.С. Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 5. — С. 3–14.
71. Smith F., Cousins B. The acid dissolution of sulfide mineral samples under pressure in a microwave oven // *Analytica Chimica Acta*. 1985. V. 177. — P. 243–245.
72. Кингстон Г.М., Джерси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. — М.: Мир, 1991. — 336 с.
73. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
74. Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Разложение проб отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе в аналитических автоклавах с резистивным нагревом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 2. — С. 24–27.
75. Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. № 6. — С. 3–7.
76. Еськина В.В. Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2018.
77. Дьячкова А.В. Химическая пробоподготовка в атомно-эмиссионном анализе вторичного сырья платиновых металлов: диссертация канд. техн. наук. — М., 2012.
78. Burkhard R., Hoeffner W., Eschenbach R.C. Recycling of metals from waste with thermal plasma // *Resour. Conserv. Recycl.* 1994. 10 (2). 11–16.
79. Wang Y.H., Wu X.F., Tong W.F., J Zhao.C., Zan L.H., Fan X.X., Li B.Y., Li N. A method for extraction of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst by mineral phase reconstruction. Chinese Patent, 200910094112.7, 2009.
80. Kim B.-S., Lee J.-Ch., Jeong J., Yang D.-H., Shin D., Lee K.-I. A Novel Process for Extracting Precious Metals from Spent Mobile Phone PCBs and Automobile Catalysts // *Materials Transactions*. 2013. Vol. 54. No. 6. — P. 1045–1048.
81. Park H.S. A study on recovery of Platinum Group Metals (PGMs) from spent automobile catalyst by melting technology // *Journal of The Korean Institute of Resources Recycling*. 2011. V. 20. № 2. — P. 74–81.
82. Сергеев А.Н., Кириченко А.С. Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2013. № 7–1. — С. 67–71.

83. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю.А. Золотова / Отв. ред. Л.К. Шпигун, Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. — М.: Наука, 2007. — 391 с.
84. Afonin M.V., Simanova S.A., Burmistrova N.M., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A., Dal'nova Yu.S., Panina N.S. Extraction of iridium (III) and iridium (IV) chloride complexes by new sorbent containing sulfur and nitrogen // *Inorganic materials*. 2009. Vol. 45. № 14. — P. 1543–1548.
85. Afonin M.V., Simanova S.A., Burmistrova N.M., Panina N.S., Dal'nova O.A. Recovery of palladium (II) and rhodium (III) chloride complexes with a complexing S,N-containing sorbent // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 85. I. 5. — P. 705–710.
86. Filatova D.G., Doronina M.S., Dal'nova O.A., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A. Determination of arsenic, selenium, and antimony by inductively coupled plasma mass spectrometry preceded by group sorption isolation // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. I. 14. — P. 1417–1420.
87. Doronina M.S., Shiryayeva O.A., Filatova D.G., Petrov A.M., Dal'nova O.A., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A. Sorption atomic emission determination of As, Bi, Sb, Se, and Te in recyclable metal-containing raw material // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. I. 14. — P. 1426–1430.
88. Dalnova O.A., Dmitrieva A.P., Karpov Yu.A. Determination of Antimony and Bismuth in Technogenic raw materials // *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51. No. 14. — P. 1424–1427.
89. Petrov A.M., Klimova O.I., Dal'nova O.A., Karpov Yu.A. Determination of gold and platinum metals in second-hand and technogenic materials with the use of the sorption atomic emission method with a multichannel emission spectra analyzer // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No 14. P. 1387–1391.

2.4. Аффинированные благородные металлы

Богданов В.И., Кнышев С.Э., Лисиенко М.Д., Беляева Т.И.

2.4.1. Пионеры производства и стандартизации благородных металлов. Технический комитет по стандартизации ТК 304

Исторически сложилось так, что Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов (в 1916 году — Екатеринбургский аффинажный завод) стал родоначальником платинового производства в России. За сравнительно короткий период времени была признана его ведущая роль в развитии отечественного производства благородных металлов, сплавов и изделий из них (БМСИ). Одним из значимых направлений этой деятельности стали разработки в области стандартизации.

Специалисты завода были участниками разработки в 1946 году первых в нашей отрасли государственных общесоюзных стандартов, которые были призваны удовлетворить потребности бурно развивающейся после войны отрасли производства минеральных удобрений: ГОСТ 3193-46 «Сетки катализаторные из платиновых сплавов» и ГОСТ 3194-46 «Сетки катализаторные из платиновых сплавов. Методы химического анализа».



Технический комитет

В настоящее время членами ТК 304 являются более 20 предприятий и организаций, связанных с производством и использованием благородных металлов, сплавов и изделий из них. Деятельность технического комитета осуществляется в соответствии с Положением о техническом комитете по стандартизации ТК 304.

В рамках Технического комитета создана система из более чем 90 государственных (национальных, межгосударственных) стандартов, определяющих потребительские свойства и другие требования к БМСИ. Система состоит из блока

стандартов на аффинированные БМ и на методы анализа их химического состава, блока стандартов на нормативы химического состава сплавов на основе БМ и на их методы анализа, а также блока стандартов на изделия из БМ и сплавов. Работа по обновлению стандартов проводится в соответствии с Программой национальной стандартизации, ежегодно актуализируемой Росстандартом.

За последние 10 лет почти на 90 % обновлен фонд закрепленных за ТК 304 стандартов, регламентирующих химический состав драгоценных металлов и сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Обозначение	Наименование стандарта
ГОСТ 3193-2015	Сетки катализаторные из платиновых металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 6563-2016	Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 6835-2002	Золото и сплавы на его основе. Марки
ГОСТ 6836-2002	Серебро и сплавы на его основе. Марки
ГОСТ 6902-2018	Золото и серебро сусальное. Технические условия
ГОСТ 7221-2014	Полосы из золота, серебра и сплавов на их основе. Технические условия
ГОСТ 7222-2014	Проволока из золота, серебра и сплавов на их основе. Технические условия
ГОСТ 10821-2007	Проволока из платины и платинородиевых сплавов для термоэлектрических преобразователей. Технические условия
ГОСТ 13098-2006	Родий. Марки
ГОСТ 13099-2006	Иридий. Марки
ГОСТ 13462-2010	Палладий и сплавы на его основе. Марки
ГОСТ 13498-2010	Платина и сплавы на ее основе. Марки
ГОСТ 18389-2014	Проволока из платины и сплавов на ее основе. Технические условия
ГОСТ 18390-2014	Проволока из палладия и сплавов на его основе. Технические условия
ГОСТ 19351-2006	Проволока из иридия и родия. Технические условия
ГОСТ 19738-2015	Припои серебряные. Марки
ГОСТ 19739-2015	Полосы из припоев серебряных. Технические условия
ГОСТ 19746-2015	Проволока из припоев серебряных. Технические условия
ГОСТ 21007-2014	Проволока из платины для термопреобразователей сопротивления. Технические условия
ГОСТ 24353-2014	Фольга листовая из платины, палладия и их сплавов. Технические условия
ГОСТ 24552-2014	Фольга из золота, серебра и их сплавов. Технические условия
ГОСТ 24718-2014	Полосы из платины, палладия и их сплавов. Технические условия
ГОСТ 25474-2015	Аноды серебряные. Технические условия
ГОСТ 25475-2015	Аноды золотые. Технические условия
ГОСТ 28058-2015	Золото в слитках. Технические условия
ГОСТ 28595-2015	Серебро в слитках. Технические условия
ГОСТ 30649-99	Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки

Обновление нормативных документов, регламентирующих химический состав благородных металлов и сплавов, идет опережающими темпами.

В области разработки ГОСТов на методы анализа химического состава достигнуты следующие результаты:

- Благодаря совместным усилиям лучших специалистов в области химического анализа драгоценных металлов разработаны шесть новых национальных стандартов:

- ГОСТ Р 52599-2006 Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа (разработчик – АО «Иргиредмет»),
- ГОСТ Р 53372-2009 Золото. Методы анализа (разработчик – АО ГНЦ «Гиредмет»),
- комплекс стандартов на методы анализа серебра – коллективный труд специалистов АО ГНЦ «Гиредмет», АО «ПЗЦМ», АО «Иргиредмет», ОАО «Красцветмет», ФГУП «МЗСС», АО «Уралэлектромедь», АО «ЕЗ ОЦМ»:
 - ✓ ГОСТ 28353.1-2017 Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра,
 - ✓ ГОСТ 28353.2-2017 Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой,
 - ✓ ГОСТ 28353.3-2017 Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа,
 - ✓ ГОСТ 34369-2017 Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением.

Таким образом, проведена модернизация стандартов на методы анализа золота и серебра в направлении их гармонизации с современными требованиями метрологического обеспечения – ГОСТ 8.563 и ГОСТ Р ИСО 5725.(1-6); предусмотрено применение новых приборов.

- Проводятся работы по отмене устаревших межгосударственных стандартов на методы анализа – ГОСТ 22864-83 Благородные металлы и сплавы. Общие требования к методам анализа, ГОСТ 27973.0-88 Золото. Общие требования к методам анализа, ГОСТ 27973.1-88 Золото. Методы атомно-эмиссионного анализа, ГОСТ 27973.2-88 Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с индукционной плазмой, тем более что действуют заменяющие их национальные стандарты.
- На сегодняшний день остро назрела необходимость обеспечения требований к продукции из золота с массовой долей 99,9 и 99,5 % новыми нормативными документами на методы анализа в ранге ГОСТ или ГОСТ Р. Не имеют современного арбитражного аналитического обеспечения пять марок золота по новому межгосударственному стандарту ГОСТ 28058-2015 и изменению № 1 ГОСТ Р 51572-2000.

На Совещании представителей аналитических служб отрасли драгоценных металлов в рамках XXI Международной конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов и золота принято решение о разработке проекта национального стандарта на методы анализа аффинированного золота марки 995.

Система менеджмента качества

Улучшение качества, повышение технического уровня и конкурентоспособности продукции – одно из основных направлений деятельности ЕЗ ОЦМ. В 1971 году завод получил первый Знак качества, который был присвоен катализаторной сетке из платиновых сплавов. Далее около 70 % выпускаемой продукции были удостоены этой награды.

В 1978 году отраслевая комиссия с участием Уральского центра стандартизации и метрологии приняла разработанную и внедренную на заводе Комплексную систему управления качеством продукции (КСУКП).



Рис. 2. Сертификат соответствия системы обеспечения качества ISO 9002: 1990



Рис. 3. Сертификат соответствия системы менеджмента качества ISO 9001: 2015

В 1992 году ЕЗ ОЦМ стал первым отечественным металлургическим предприятием, которому сертификационная компания мирового уровня ТЮФ Берлин-Бранденбург выдала сертификат соответствия системы качества международному стандарту ISO 9002.

Внедренная система качества (с 2004 года — система менеджмента качества, СМК) основана на процессном подходе и ориентирована на постоянное улучшение собственной результативности. Модель системы, изложенная в Атласе процессов, показывает связь между процессами и отводит значительную роль потребителям при определении входных данных системы. Процессы периодически измеряются и анализируются для достижения запланированных результатов и постоянного совершенствования.

В 1999 году ЕЗ ОЦМ достиг нового успеха в области качества. Лондонская ассоциация участников рынка драгоценных металлов (LBMA) и Лондонская ассоциация металлов платиновой группы (LPPM) — самые авторитетные отраслевые организации в мире — присвоили слиткам ЕЗ ОЦМ из золота, серебра, платины и палладия статус Good Delivery («хорошие поставки»). Этот статус фактически дает приоритетное право продавать слитки на мировом рынке. Процесс его получения состоял из ряда испытаний, проводимых британскими экспертами. Особые требования предъявлялись к достоверности результатов анализа примесей в металлах, а также к уровню квалификации аналитиков. Спектральная лаборатория завода отлично справилась с задачей. Конечно, статус Good Delivery не дается навечно — его нужно постоянно подтверждать в рамках программ проактивного (упреждающего) мониторинга.

В 2011 году завод был отмечен премией ГК «Ренова» за достижения в области ответственной деловой практики и вклад в повышение конкурентоспособности продукции в рамках реализации проекта «Производство слитков платины и палладия по стандартам Good Delivery».

В октябре 2015 года на заводе была утверждена Политика по ответственному отношению к цепочкам поставок золота, согласующаяся с Руководством по ответственным поставкам золота LBMA.

Аккредитованные лаборатории и метрологическая служба

Метрологическая служба АО «ЕЗ ОЦМ» года успешно прошла процедуру аккредитации на право поверки средств измерений. В соответствии с областью аккредитации служба может проводить поверку термоэлектрических преобразователей типа ТПП (S), (R) и ТПП (B), а также стеклянных мер вместимости. Также она аккредитована на право проведения работ по аттестации методик измерений, метрологической экспертизы нормативных, конструкторских, технологических, научно-технических и других документов по номенклатуре АО «ЕЗ ОЦМ», в том числе документов на разработку стандартных образцов предприятия и аттестованных смесей.

В 1994 году аналитическая лаборатория завода была впервые аккредитована Росстандартом на техническую компетентность, а в 2014 году успешно прошла процедуру аккредитации в Национальном органе «Росаккредитация». Лаборатория демонстрирует возможность обеспечить высокую точность испытаний при прохождении процедур проактивного мониторинга, организуемых LBMA и LPPM. Кроме выполнения испытаний, в лаборатории разрабатывают стандартные образцы состава и организуют проверки квалификации испытательных лабораторий. Компетентность в указанных видах деятельности также подтверждена аккредитацией. В 2015 году лаборатория признана лучшей лабораторией года и награждена премией «Серебряный моль» российской Ассоциации аналитических центров «АНАЛИТИКА».

Кроме этого, аналитическая служба АО «ЕЗ ОЦМ» за последние годы значительно усовершенствовала применяемые методы анализа для объектов, входящих в сферу деятельности ТК 304. Результаты этих работ приведены в табл. 2.

Резюме

ТК 304 считает важным направлением своей деятельности актуализацию действующей и разработку новой нормативной документации в области анализа благородных металлов. Аналитический контроль производства благородных металлов и сплавов является важной составляющей в промышленности драгметаллов. Для обращения и учета драгоценных металлов необходимы точные методики определения как количественного, так и экспресс-анализа по всей технологической цепочке: при геологоразведочных, горнорудных работах и обогащении, при переработке самородных металлов, концентратов и вторичного сырья, при аттестации продуктов переработки, включая готовую продукцию, множество промежуточных продуктов и отходы производственной деятельности предприятий горнодобывающего и металлургического комплекса при добыче, обогащении, аффинаже и металлообработке благородных металлов и сплавов.

Таблица 2

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
1.	Аффинированные драгоценные металлы и сплавы на их основе	Примеси	Атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением и фотографической регистрацией спектра	<ul style="list-style-type: none"> Анализ длительный и трудоемкий — 1–2 смены; ручной труд и значительное влияние субъективного фактора на результаты анализа (в основном при построении градуировочных характеристик); необходимость градуировки при анализе каждой партии проб и, как следствие, значительный расход дорогостоящих стандартных образцов; возможность одновременного анализа ограниченной партии проб (фотоластинка). превышение норматива повторяемости для пробы либо грубый промах влечет за собой необходимость повторной съемки фотоластинки и, соответственно, всего комплекта градуировочных образцов 	Атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением и фотоэлектронной регистрацией спектра с применением многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) (в лаборатории разработано и аттестовано 17 МКХА)	<ul style="list-style-type: none"> Экспрессность — анализ пробы готовой продукции, занимает не более одного часа; нет ограничений по количеству проб в партии; удешевление анализа за счет отсутствия необходимости в дорогостоящих фотопластинках; полная автоматизация измерений аналитического сигнала — минимальное влияние оператора на результат анализа; экономию стандартных образцов за счет работы по методу постоянного графика и с переградуировкой; высокая информативность метода; документальность метода (возможна обработка спектральной информации по зарегистрированным ранее спектрам); возможность оценки результата и выполнения корректирующих действий непосредственно во время получения измерений
2.	Материалы, содержащие драгоценные металлы	Все элементы от кислорода до урана	Отсутствовал	Отсутствие сведений о химическом составе анализируемого объекта у аналитиков и технологов завода — «работа вслепую»	Рентгеноспектральный флуоресцентный метод (РСФА), в варианте приближенного количественного анализа, бесстандартный, на основе метода фундаментальных параметров	<ul style="list-style-type: none"> Оперативное получение сведений об исследуемом объекте позволило аналитикам выбирать корректную схему проведения количественного анализа драгоценных металлов, а технологам осуществлять переработку мест, не дожидаясь выхода результатов количественного анализа. Уменьшение времени пролеживания сырья и отходов; повышение достоверности количественного химического анализа, исключение возможных ошибок путем сопоставления результатов КХА и ПКА РСФА; исключение повторного выполнения анализа по причине неправильного выбранного метода определения



Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
3.	Сплавы золото-серебряные	Золото Серебро	Гравиметрический (восстановление золота из раствора азотистокислым натрием); Потенциометрическое титрование серебра иодиодом калия	<ul style="list-style-type: none"> Длительное растворение пробы при содержании серебра в сплаве свыше 25%; Трудоемкий анализ, требующий наличия у исполнителя специфических навыков; Высокая себестоимость анализа (дорогие материалы, посуда, реактивы, значительный расход СО (4 грамма на порцию)) 	<p>РСФА в варианте количественного анализа с градуировкой по стандартным образцам и учетом влияния сопутствующих железа, меди и никеля.</p> <p>Анализируемая проба — четыре диска диаметром 20 мм толщиной 2 мм</p> <p>Диапазон определения: золота 50,00% — 92,00%; серебра 8,00% — 50,00%</p>	<ul style="list-style-type: none"> Экспрессность; высокая точность; низкая трудоемкость; экологичность; экономию СО (не расходуются); возможность оценки результатов и выполнения корректирующих действий непосредственно во время получения измерений; для завода — ускорение закрытия давальческих актов
4.	Сплавы серебро-медные	Серебро	Потенциометрическое титрование серебра хлоридом натрия с блоком автоматического титрования	<ul style="list-style-type: none"> Ручная обработка полученных данных; Низкая производительность 	<p>Потенциометрическое титрование серебра с хлоридом натрия с использованием автоматических титраторов</p>	<ul style="list-style-type: none"> Снижение трудозатрат; сокращение времени выполнения анализа; уменьшение погрешности и вероятности ошибок
5.	Сплавы палладий-ево-вольфрамовые	Палладий Вольфрам	Палладий — обратное комплексометрическое титрование. Вольфрам — отсутствовала методика определения.	Размытый переход окраски раствора из оранжево-красной в малиново-красную в точке эквивалентности. Сложность установления момента конца титрования	<p>РСФА в варианте количественного анализа с градуировкой по стандартным образцам.</p> <p>Анализируемая проба — два диска диаметром 20 мм толщиной 2 мм.</p> <p>Диапазон определения: палладия 78,00—97,00%; вольфрама 3,00—22,00%</p>	<ul style="list-style-type: none"> Экспрессность; высокая точность; низкая трудоемкость; экологичность; экономию СО (не расходуются); для завода — ускорение выпуска готовой продукции

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
6.	Сплавы на основе палладия, содержащие хром и никель	Хром Никель	Комплексометрическое титрование	<ul style="list-style-type: none"> Высокая трудоемкость; Субъективность фиксации конечной точки титрования; Длительное время подготовки к выполнению анализа 	Обратное комплексометрическое титрование палладия при помощи автоматического титратора с фиксацией точки эквивалентности при помощи фототрода	<ul style="list-style-type: none"> Отсутствует влияние субъективного фактора на оценку конечной точки титрования; Получение достоверного результата не зависит от квалификации исполнителя
7.	Химические соединения металлов платиновой группы (нитраты родия и палладия, ПХВК, ГГПВ, ХИА)	Примеси (перечень регламентирует СТО) Хлорид-ион	Данная группа продукции отсутствовала в номенклатуре предприятия	—	Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Диапазон определяемых примесей 0,0001–0,1%. Разработано 2 РИ, аттестовано 3 МКХА	<ul style="list-style-type: none"> Высокая производительность; Низкие пределы обнаружения, за счет разбавления проб матричное влияние основы не значимо; Возможность использования многоэлементных растворов для градуировки и контроля точности анализа, что важно при фактически полном отсутствии стандартных образцов адекватного химического состава
				—	Определение хлорид-ионов проводят методом argentометрического титрования из маточного раствора после восстановления МПГ - основы раствором гидразин-гидрата. Диапазон измерения массовой доли хлорид-иона от 0,0010% до 0,600%	<ul style="list-style-type: none"> Использование автоматического титратора; Объективность фиксации конечной точки титрования; Низкие ПО



Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
8.	Полуфабрикаты и концентраты, содержащие ДМ	ДМ	Определение ДМ выполняли атомно-абсорбционным методом	<ul style="list-style-type: none"> Большая трудоемкость и длительность выполнения анализа, возможность ошибок при расчете результата определения или разбавлении пробы; применение в составе буферных растворов солей кадмия, меди, лантана 	<p>Анализ проб начинается с одновременного определения всех ДМ методом ИСП-ОЭС, которое при необходимости дополняется определением ИСП-ОЭС с дополнительным разбавлением, атомно-абсорбционным или гравиметрическим методом</p>	<ul style="list-style-type: none"> Существенное сокращение трудозатрат и уменьшение вероятности случайных ошибок за счет сравнения результатов окончательного и предварительного определения ДМ. метод ИСП-ОЭС не требует применения реактивов, содержащих вредные вещества
9.	Отходы, содержащие ДМ	ДМ	Вскрытие ДМ в нерастворимом остатке, оставшемся после растворения пробы, выполняли методом сплавления с никелем в индукционной печи. Определение ДМ в никелевых королях выполняли методом АЭСА, позже — методом ИСП-ОЭС из растворов.	<ul style="list-style-type: none"> Влияние состава пробы на результат определения ДМ методами АЭСА и ИСП-ОЭС из-за сложного матричного состава никелевого короля; высокие пределы обнаружения ДМ 	<p>Вскрытие ДМ в нерастворимом остатке, оставшемся после растворения пробы, выполняется не только путем сплавления с никелем, но и путем спекания с пероксидами натрия и бария, в зависимости от объема. Определение ДМ в нерастворимых остатках выполняется методом ИСП-МС, при высоких концентрациях ДМ — в комбинации с методом ИСП-ОЭС с методом атомно-абсорбционным</p>	<ul style="list-style-type: none"> существенно улучшены пределы обнаружения

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
10.	Бедные отходы, содержащие ДМ	ДМ	Определение ДМ в отходах выполняли атомно-абсорбционным методом, позже — методом ИСП-ОЭС	<ul style="list-style-type: none"> Высокие пределы обнаружения ДМ; большое количество повторов из-за неоднородности пробы; загрязнение пробы в процессе анализа, выполняемого в лаборатории, анализирующей «богатые» продукты 	<p>Определение ДМ в отходах выполняется пробирным методом путем плавки на никелевый штейн с ИСП-МС / ИСП-ОЭС определением ДМ из раствора</p>	<ul style="list-style-type: none"> Пределы обнаружения снизились на два — три порядка; снижена погрешность определения за счет устранения влияний основы и неоднородности пробы на результат определения ДМ
11.	Автокатализаторы на керамической основе	Платина Палладий Родий	Объект отсутствовал в номенклатуре предприятия	—	<p>Определение ДМ в отходах выполняется пробирным методом путем плавки на свинцовый веркблей с ИСП-ОЭС определением ДМ из раствора</p>	<ul style="list-style-type: none"> Сокращение времени выполнения анализа; определение МПГ из простой матрицы, отсутствие спектральных наложений на определяемые элементы; уменьшение погрешности определения
12.	Отработанные платиновые каталлизаторы нефтехимии	Платина Рений	Спектрофотометрический метод (СФМ)	<ul style="list-style-type: none"> Метод не универсален, подходит для анализа не всех типов каталлизаторов; имеет ряд ограничений по содержанию сопутствующих примесей — в частности углерода, кремния, рения, олова, кадмия, молибдена, железа; для достоверной оценки возможности использования метода СФМ требуется проведение предварительного анализа, например РСФА, а также обязательное определение массовой доли рения для корректного учета его влияния при определении массовой доли платины; перед измерением оптической плотности необходимо обязательное центрифугирование растворов 	<p>Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). К недостаткам метода относятся высокая стоимость аналитического оборудования, высокие требования к квалификации персонала, обязательный контроль стабильности параметров спектрометра в процессе измерений</p>	<ul style="list-style-type: none"> Метод универсален; позволяет анализировать различные марки каталлизаторов, их смесей и отходов; за счет дополнительного разбавления проб матричное влияние основы не значимо; отсутствует влияние сопутствующих элементов-примесей и взвешенных частиц

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	Объект анализа	Определяемые элементы	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ до 2000 года	Недостатки метода	Метод анализа, применяемый в ЕЗ ОЦМ в настоящее время	Преимущества для ЕЗ ОЦМ и отрасли
<i>Задачи, над которыми лаборатория работает в настоящее время</i>						
13.	Сплавы платино-родиевые, платино-палладиево-родиевые	Платина	Расчетный способ: разность 100% и суммы массовой доли родия и определяемых примесей	При фактическом наличии в материале исследуемого объекта примеси, не входящей в номенклатуру марки и не обнаруженной методом атомно-эмиссионного спектрального анализа, получение завышенного результата расчета массовой доли платины	РСФА в варианте количественного анализа с градуировкой по стандартным образцам. Анализируемая проба — два диска диаметром 20 мм толщиной 2 мм. Диапазон определения платины ~ 60,00-95,00%	<ul style="list-style-type: none"> • Все преимущества РСФА; • предотвращение финансовых рисков завода при работе с давальческими материалами
14.	Сплавы иридиево-родиевые	Иридий Родий	Отсутствует. Химический состав рассчитывают по шихтовым материалам	Отсутствие данных о фактическом химическом составе сплава и отходов производства	РСФА в варианте количественного анализа с градуировкой по стандартным образцам. Анализируемая проба — квадратная пластина толщиной 2 мм и стороной 25 мм. Диапазон определения: иридия от 64% до 72%; родия от 28% до 36%. В настоящее время разрабатываются стандартные образцы	<ul style="list-style-type: none"> • Все преимущества РСФА; • обеспечение производства фактическими данными о химическом составе сплава; • изготовление продукции с использованием оборотного сплава; • устранение финансовых рисков при расчётах с заказчиками

Смелянский М.П., Лосева М.П., Рабчун Д.И.¹

2.4.2. Национальные стандарты по методам анализа платиновых металлов, разработанные техническим комитетом ТК-102 за 2016–2018 годы

Технический комитет ТК 102 «Платиновые металлы» организует свою деятельность в соответствии с приказом Федерального Агентства по техническому регулированию и метрологии от 16.06.2017 № 1328.

В состав ТК 102 входят 15 организаций: ОАО «Красцветмет», ФГУП «ВНИИ СМТ», Институт общей неорганической химии «ИОНХ РАН», АО «Гиредмет», ГОХРАН РОССИИ, ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод», АО «Новосибирский аффинажный завод», АО «ЕЗОЦМ», ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Полюс», АО «ПЗЦМ», ФКУ «Пробирная палата России», АО «НПК «Суперметалл», АО «Кольская ГМК», ООО «Институт Гипроникель».

Функции по ведению секретариата возложены на ОАО «Красцветмет».

Платина и металлы платиновой группы – стратегический материал и важный предмет экспорта России и стран СНГ, поэтому стандартизация методов определения указанных элементов необходима на государственном уровне. Одной из задач ТК 102 является разработка и пересмотр российских национальных и межгосударственных стандартов в области платиновых металлов, в том числе стандартов по методам анализа.

В 2016 году ТК 102 были подготовлены следующие межгосударственные стандарты:

- ГОСТ 33731-2016. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра;
- ГОСТ 33728-2016. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра;
- ГОСТ 33730-2016. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой;
- ГОСТ 33729-2016. Платина. Метод определения потери массы при прокаливании.

С целью повышения технического уровня межгосударственных стандартов, повышения конкурентоспособности отечественных товаров на мировом, региональном и внутреннем рынках, улучшения информационного обеспечения разработки, производства и потребления продукции из благородных металлов, сплавов, промышленных изделий из них, а также в соответствии с планами ТК 102 по стандартизации в 2018 году подготовлены проекты следующих межгосударственных стандартов:

1. ГОСТ «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра» разработан на базе действующего национального стандарта ГОСТ Р 54335-2011 «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым

¹ Открытое акционерное общество «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет»). 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1. E-mail: analit@knfmp.ru.



возбуждением спектра». Действующий на территории стран СНГ ГОСТ 12225-80 «Палладий. Методы анализа» содержит атомно-эмиссионный метод с искровым возбуждением спектра, который не соответствует современным требованиям по количеству и уровню содержания примесей. В частности, по требованиям ГОСТ 31291-2005 «Палладий аффинированный. Технические условия» нормируются 20 элементов-примесей, причем многие примеси необходимо определять на уровне 0,0010% и ниже. В подготовленном ГОСТ изменены нижние пределы определения массовых долей примесей у 10 элементов в сторону уменьшения, добавлены значения 7 спектральных линий элементов-примесей. Текст проекта переработан и изложен в соответствии с современными требованиями.

2. ГОСТ «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра». Действующий ГОСТ 12225-80 содержит атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением и фотографической регистрацией спектра, который не соответствует современным требованиям к стандартам на методы анализа, а по требованиям ГОСТ 31291-2005 «Палладий аффинированный. Технические условия» нормируются 20 элементов-примесей, причем многие примеси необходимо определять на уровне 0,0010% и ниже. Кроме того, в настоящее время лаборатории используют два варианта атомно-эмиссионного метода с дуговым возбуждением спектра:

- спектрографический (с фотографической регистрацией спектра);
- спектрометрический (с фотоэлектрической регистрацией спектра).

На спектрометрическом варианте основаны все современные спектрометры с дуговым возбуждением спектра, этот метод в настоящее время широко используется в аналитических лабораториях и постепенно вытесняет спектрографический вариант, поэтому необходимость его стандартизации не вызывает сомнений.

3. ГОСТ «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой». Действующий на территории стран СНГ ГОСТ 12225-80 «Палладий. Методы анализа» не содержит метода атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой, но поскольку большинство аналитических лабораторий оснащены современными ИСП-спектрометрами, широко используемыми и за рубежом, представляется целесообразным использовать многоэлементный высокопроизводительный атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой для определения содержания примесей в палладии.

4. ГОСТ «Палладий. Метод определения потери массы при прокаливании». Действующий на территории СНГ ГОСТ 12225-80 содержит методику определения потери массы при прокаливании палладия в порошке. Методика используется на всех предприятиях, производящих палладий в порошке, но содержание стандарта и имеющиеся показатели точности не соответствует современным требованиям к государственным стандартам на методы анализа. Текст проекта переработан и изложен в соответствии с современными требованиями.

Аффинированными принято считать драгоценные металлы в слитках или в порошке с массовой долей основного компонента не менее 99,8%. Уровень массовых долей элементов-примесей составляет от 10^{-4} до $10^{-5}\%$. Содержание основного компонента рассчитывается как разность между 100% и суммой определяемых с максимально возможной точностью примесей (минимально определяемые содер-

жания элементов, как правило, входят в данную сумму). В том случае, если металл находится в виде порошка, то определяются еще и летучие примеси — потери при прокаливании.

Методов определения примесей в аффинированных металлах достаточно много, стандартизованы те из них, применение которых возможно и целесообразно в большинстве производственных лабораторий.

Атомно-эмиссионный метод с искровым разрядом основан на возбуждении атомов пробы в искровом разряде с последующей регистрацией спектра и измерением интенсивности аналитических спектральных линий определяемых элементов. Связь интенсивностей линий с содержанием элементов в пробе устанавливают с помощью градуировочных характеристик.

В зависимости от материала и вида пробы непосредственно перед выполнением анализа проводится пробоподготовка, которая может включать в себя различные операции: проваривание, фрезерование, прессование и т.д. В данном методе особое внимание уделяется к поверхности пробы, на которой не должно быть раковин, царапин, трещин и включений.

Отсутствие химической обработки материала является основным преимуществом данного метода и позволяет в кратчайшие сроки с минимальными трудозатратами и ресурсозатратами получить точный анализ. Исключение постоянной калибровки позволяет сократить затраты на использование дорогостоящих стандартных образцов, а стабильность искрового разряда и отсутствие фона помогает добиться высокой точности результатов анализа.

Данный метод является предпочтительным для анализа готовой продукции аффинированных металлов платины, палладия, золота и серебра.

К основным недостаткам метода можно отнести использование большой массы навески пробы, что критично в условиях отсутствия достаточного количества материала.

Атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением спектра основан на испарении и возбуждении атомов пробы в дуговом разряде, фотографической (измерение плотности почернений аналитических спектральных линий) или фотоэлектрической (измерение интенсивности аналитических спектральных линий) регистрацией спектра и последующим определением массовых долей примесей по градуировочным характеристикам.

После проведения процедуры пробоподготовки материал вещества погружают в кратер нижнего электрода (стружка, порошки), либо нижним электродом служит сама проба (стержни). Контрэлектродом служит графитовый стержень, заточенный на полусферу или усеченный конус, либо проба, в соответствии с методом анализа.

Из-за непрерывного перемещения дуги в межэлектродном пространстве, сильных колебаний температуры и различной скорости испарения разных компонентов пробы дуга дает нестабильные во времени значения аналитического сигнала. Из-за свечения электродов в дуговом спектре присутствует сплошной фон, что приводит к меньшей точности анализа по сравнению с искровым разрядом.

При фотографической регистрации спектры каждого стандартного образца и анализируемой пробы фотографируют в одинаковых условиях. Фотопластинки проявляют и с помощью микроденситометра измеряют почернение аналитических

линий определяемых элементов и фона вблизи аналитической линии. Далее, на масштабной-координатной бумаге, используя значения логарифмической зависимости разницы почернения аналитической линии и фона от содержания примеси, полученные для стандартных образцов, строят градуировочный график. По градуировочному графику находят результаты параллельных определений массовой доли каждого элемента-примеси в анализируемой пробе. Метод не исключает человеческого фактора и является трудозатратным, так как все операции проводят вручную, происходит большой расход стандартных образцов и дорогостоящих фотопластинок.

При фотоэлектрической регистрации спектра, используя стандартные образцы, получают градуировочные зависимости для каждого элемента-примеси по алгоритму, заложенному в программном обеспечении спектрометра, при этом градуировочные характеристики сохраняются в файле данных градуировки и затем используют для последующих анализов. Во время действия дугового разряда при анализе проб автоматически измеряется интенсивность аналитической линии каждого из определяемых элементов, линии сравнения и фона под максимумом пика на соответствующих длинах волн. Вычисление содержания элемента происходит автоматически с помощью программного обеспечения и выводом информации на монитор. Постоянно совершенствуемое аналитическое оборудование и программное обеспечение помогает сглаживать недостатки метода и получать приемлемые по точности результаты.

Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой основан на возбуждении атомов пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности аналитической линии определяемого элемента при распылении предварительно переведенной в раствор пробы в плазму. Связь интенсивности линии с концентрацией элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

Навеска анализируемого металла в виде порошка или стружки растворяется в смеси кислот, раствор доводится до точного объема в мерной колбе и далее определение элементов-примесей проводится с помощью ИСП-спектрометра. Все элементы анализируются одновременно, из одного раствора. Измерения проводятся относительно элемента основы или внутреннего стандарта, введенного в раствор во время приготовления.

Необходимость перевода аффинированного драгоценного металла в раствор перед анализом является как преимуществом, так и недостатком данного метода.

Преимущество заключается в том, что после растворения получается однородный раствор анализируемого материала, а в качестве градуировочных можно использовать смоделированные на основе элемента-матрицы растворы с известным содержанием элементов-примесей и не зависеть от наличия стандартных образцов.

Основным недостатком в этом случае является тот факт, что из всех драгоценных металлов только платину, палладий и золото можно одностадийно перевести в кислотный раствор. Металлы-спутники требуют сложных многостадийных операций щелочного сплавления (иридий, рутений) или спекания (родий) перед растворением, что приводит к заражению растворов и, соответственно, к высоким (превышение в разы минимально определяемых) содержаниям элементов-примесей в контрольном опыте.

Анализ серебра также является достаточно сложной задачей: при азотнокислом растворении серебра не все примеси переходят в раствор, при царско-водочном

растворении образуется осадок хлорида серебра и происходят сложные процессы соосаждения.

Данный метод предложен и применяется в основном в качестве альтернативного спектральным методам анализа, а также при создании и аттестации стандартных образцов состава аффинированных металлов.

Метод определения потери массы при прокаливании основан на определении разности массы анализируемой пробы до и после прокаливания. Платину прокаливают при температуре от 800 до 900 °С, палладий прокаливают при температуре от 850 до 950 °С с последующим восстановлением в токе водорода, металлы-спутники (родий, иридий, рутений) прокаливают при температуре от 900 до 1000 °С в токе водорода с последующим охлаждением в токе диоксида углерода.

Лаборатории принимают решение о выборе метода анализа аффинированного металла, исходя из собственной оснащенности приборного парка, наличия специалистов, требований к точности и срокам анализа.

Литература

1. ГОСТ 33731-2016. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра.
2. ГОСТ 33728-2016. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра.
3. ГОСТ 33730-2016. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
4. ГОСТ 33729-2016. Платина. Метод определения потери массы при прокаливании.
5. ГОСТ 12225-80. Палладий. Методы анализа.
6. ГОСТ 31291-2005. Палладий аффинированный. Технические условия.
7. ГОСТ Р 54335-2011. Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра.
8. ГОСТ Р 52951-2008. Палладий. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра.
9. ГОСТ Р 54313-2011. Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
10. ГОСТ Р 52950-2008. Палладий. Метод определения потери массы при прокаливании.

Сёмочкин В.Е., Житенко Л.П.

2.4.3. Искровая и лазерная абляция в методах анализа чистых благородных металлов

Термин «абляция» впервые появился в аэрокосмической науке, он означает унос массы с поверхности космических аппаратов, подвергающихся аэродинамическому нагреву при входе в атмосферу в результате оплавления, испарения, разложения и химической эрозии материала. В аналитической практике этим термином называют процесс прямого удаления материала с образца с целью последующего анализа химического состава [1].

Искровая и лазерная абляция, используемые в атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии в качестве методов отбора пробы от твердого материала, дают возможность определять примесный состав чистых благородных металлов (далее – БМ) без предварительного растворения проб БМ. Исключение этапа растворения пробы позволяет резко сократить время анализа, повысить его точность и снизить пределы обнаружения ряда элементов, поскольку:

- отсутствует стадия подготовки пробы к анализу;
- уменьшается возможность загрязнения образца;
- исключаются спектральные интерференции ионов растворителя;
- предотвращается потеря летучих компонентов.

Методы атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и искровой абляцией (АЭС-ИСП-ИА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (МС-ИСП-ЛА) могут использоваться для неразрушающего контроля химического состава чистых БМ (Au, Ag, Pt, Pd), которые производятся в виде стандартных и мерных слитков, а также в виде проката, гранул, слитков неправильной формы и т.д. Другие аффинированные БМ (Ru, Rh, Ir, Os) производятся в виде порошка или крошки, поэтому методы АЭС-ИСП-ИА, МС-ИСП-ЛА к этим металлам в настоящее время не применяются, хотя существуют приемы, позволяющие проводить анализ металлических порошков этими методами.

Сущность метода АЭС-ИСП-ИА заключается в распылении небольшого количества анализируемого материала при воздействии высоковольтного искрового разряда непосредственно на поверхностный слой слитка или пластины БМ, переноса полученного материала потоком аргона в плазму и измерении интенсивности аналитических спектральных линий элементов-примесей при возбуждении атомов полученного аэрозоля в индуктивно связанной плазме. Связь интенсивности линии с содержанием соответствующего элемента-примеси в золоте устанавливают с помощью градуировочной зависимости по стандартным образцам состава.

Метод МС-ИСП-ЛА основан на испарении пробы с поверхности образца под воздействием луча лазера, переносе отобранного материала потоком аргона в плазму и ионизации атомов полученного аэрозоля в индуктивно-связанной плазме и измерении интенсивности сигнала различных изотопов определяемых элементов. Сфокусированный луч лазера способен плавить и испарять практически любые твердые материалы. Связь интенсивности сигнала с содержанием элемента в образце тоже устанавливают с помощью градуировочной зависимости по стандартным образцам.

Было показано [2, 3], что указанные методы можно отнести к условно неразрушающим методам анализа, т.к. масса образца БМ после проведения анализа практически не меняется: убыль массы не превышает нескольких мг, при этом масса стандартного слитка золота в соответствии с ГОСТ 28058-2015 [4] составляет 11–13,3 кг и учитывается с точностью до 0,1 г (т.е. учетная масса слитка не меняется). Небольшое углубление на нижней или боковой поверхности слитка, оставляемое искрой или лазером, не снижает качества стандартного слитка. При анализе мерных слитков (массой от 1 до 1000 г) данные методы нельзя в полной мере отнести к неразрушающим, т.к. след, остающийся на поверхности, портит товарный вид слитка.

Поверхность образца БМ обычно не является представительной, т.к. содержание многих элементов-примесей на поверхности выше, чем в объеме образца. Для обе-

спечения представительности пробы в методс АЭС-ИСП-ИА применяют предварительное обыскивание образца, которое позволяет отбирать пробу для анализа не с поверхности, а с некоторой глубины образца. В методе МС-ИСП-ЛА с той же целью используют предварительное травление участка поверхности образца лазерным лучом.

Поскольку отбор пробы от образца высоковольтной искрой или лучом лазера осуществляется с небольшого участка поверхности образца, показатели точности результатов анализа при использовании этих методов абляции существенно зависят от однородности анализируемого образца БМ и от качества аттестации используемых стандартных образцов состава.

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики методов АЭС-ИСП-ИА и МС-ИСП-ЛА, полученные в работе [3] при анализе слитков золота аффинированного.

Таблица 1. Сравнительные характеристики методов АЭС-ИСП-ИА и МС-ИСП-ЛА при анализе золота аффинированного [3]

Показатель	МС-ИСП-ЛА	АЭС-ИСП-ИА
Пределы определения примесей (в зависимости от элемента), ppm	0,004–6	0,1–5
Диаметр следа на поверхности образца, мм	0,5–1	3–10
Убыль массы образца в результате анализа, мг	0,1	6
Время анализа (на 1 образец), мин	2	7
Внутренний стандарт	Au	AuAg ⁺
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	5–20	3 – 20
Требования к поверхности образца	Нет особых требований	Плоская

По данным, приведенным в табл. 1, можно отметить следующие особенности методов.

- 1) Масса пробы, отбираемой лазерным лучом, гораздо меньше массы, отбираемой искрой. Поэтому лазер, как способ отбора пробы при определении примесей в чистых металлах, желательно использовать только в сочетании с высокочувствительным методом измерения, таким как масс-спектрометрия.
- 2) Метод МС-ИСП-ЛА в целом более чувствительный (как правило, имеет более низкие пределы определения элементов-примесей), но для ряда элементов-примесей пределы определения достаточно высокие для обоих методов.
- 3) В методе МС-ИСП-ЛА, в отличие от АЭС-ИСП-ИА, отсутствуют требования к качеству поверхности образца, однако существуют серьезные ограничения по его размерам.

АЭС-ИСП-ИА

Метод АЭС-ИСП-ИА довольно широко используется для определения примесей в аффинированных БМ, особенно в золоте и серебре. Метод включен в российский национальный стандарт на методы анализа золота аффинированного [5], в который включены также методы АЭС с искровым и дуговым источниками возбуждения, метод атомно-абсорбционной спектроскопии и метод АЭС-ИСП с растворением пробы в кислотах.



Для анализа небольших образцов БМ используются спектрометры АЭС-ИСП-ИА со встроенной искровой камерой небольшого размера. Для анализа больших слитков изготавливаются отдельные искровые блоки (приставки) с камерой открытого типа или с искровой камерой достаточно большого размера, в которую могут поместиться целиком стандартные слитки золота (11–13,3 кг) или серебра (29–33 кг). В искровом блоке с помощью переменного высоковольтного разряда, возникающего между электродом и поверхностью слитка или пластины в аргонной среде, производится распыление небольшого количества материала слитка. Интенсивность распыления и стабильность сигнала экспериментально подбираются путем изменения частоты, длительности и силы тока подаваемого импульса. Аэрозоль полученный в замкнутом объеме камеры или искрового стенда потоком аргона переносится в плазму. Измерения обычно проводятся методом внутреннего стандарта с коррекцией фона. В качестве внутреннего стандарта используется матричный элемент (для образцов золота – линия золота Au 201,20 нм). Для очистки поверхности и обеспечения представительности пробы проводится предварительное обыскивание образца, длительность предварительного обыскивания определяется экспериментально как время стабилизации интенсивности аналитического сигнала.

В [2] предложена методика АЭС-ИСП-ИА для определения примесей в золоте аффинированном. Эта разработка была положена в основу одной из методик упомянутого выше национального стандарта ГОСТ Р 53372-2009 (разд. 6.5 «Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой и искровым отбором пробы (искровой абляцией)»). В [2] определили оптимальные условия проведения измерений на однородных стандартных образцах; исследовали влияние геометрических размеров и массы анализируемого объекта на результаты анализа; провели оценку представительности проб, полученных методом искровой абляции. Измерения выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICAP-61E SSEA. Спектрометр снабжался отдельным искровым блоком с камерой достаточно большого размера, в которую помещались стандартные слитки золота и серебра. Определяли все элементы-примеси, которые необходимо контролировать в золоте аффинированном в соответствии с требованиями стандартов ГОСТ 28058 [4] и ASTM B562 [6]. Для получения градуировочных зависимостей использовали комплект ГСО состава золота аффинированного (9 образцов, аттестованных на 28 элементов-примесей: Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Ga, Ge, In, Ir, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Se, Sb, Si, Sn, Te, Ti, Zn. Измерения проводили методом внутреннего стандарта с коррекцией фона. В качестве внутреннего стандарта использовали матрицу образца – золото (линия AuI 201,00). Коррекцию фона проводили путем вычитания сигнала фона из суммарного аналитического сигнала на линии эмиссии определяемого элемента. Измерения с внутренним стандартом и коррекцией фона позволяли получать более стабильные градуировочные зависимости, которые существенно не менялись в течение нескольких недель.

Исследования [2] показали, что масса и размеры (главным образом, толщина) образца золота не влияют значительно на результаты анализа, поэтому при анализе больших слитков можно использовать для градуировки тонкие пластины стан-

дартных образцов. Однако при толщине пластины стандартного образца менее 0,5 мм велика вероятность ее сквозного прожига до окончания процедуры измерения, что приводит к получению неверных результатов анализа из-за потери части пробы. Особое внимание в работе [2] уделено оценке представительности пробы. Для обеспечения представительности применяли предварительное обесквивание образца в течение 60 с, что позволило проводить анализ металла не с поверхности, а с некоторой глубины слитка. Для оценки правильности полученные результаты методики АЭС-ИСП-ИА сравнивали с результатами анализа тех же образцов золота при использовании стандартизированной методики АЭС-ИСП после отсверливания пробы от слитка и ее растворения в смеси кислот по ГОСТ Р 53372-2009 [5, разд. 6.4]. Таким образом было исследовано более 20 слитков золота. Результаты показали, что слитки золота аффинированного имеют достаточно однородный примесный состав, поэтому метод АЭС-ИСП-ИА может быть применен для их анализа, систематическая погрешность результатов незначима [2].

Анализ других БМ (слитков серебра, платины, палладия) методом АЭС-ИСП-ИА проводится в ряде производственных лабораторий России и за рубежом, но соответствующие методики не опубликованы в открытой печати.

МС-ИСП-ЛА

Метод МС-ИСП-ЛА используется для определения примесей в аффинированных БМ не так широко, как АЭС-ИСП-ИА, но число публикаций на эту тему существенно выше. Этот метод, как и метод МС-ИСП, пока не включен в национальные стандарты на методы анализа БМ. В [1] сделан краткий обзор современного состояния методов, использующих лазерную абляцию.

Для проведения анализа масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой соединяется с лазерным дозатором, в камеру отбора пробы которого помещается анализируемый образец. В настоящее время камеры лазерных дозаторов имеют небольшой размер, пригодный для анализа небольших слитков, например, мерных слитков массой 1–50 г или небольших образцов произвольной формы (гранул, пластин и т.п.).

В работе [3] анализ золота методом МС-ИСП-ЛА проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-6000 (Perkin-Elmer) и лазерным дозатором LS-330 с эксимерным лазером (KrF), работающим на длине волны 248 нм. Измерения проводили с использованием внутреннего стандарта, в качестве которого использовали двухатомные ионы AuAg^+ . Выбор AuAg^+ , а не золота связан с тем, что Au имеет только один изотоп и поэтому дает слишком интенсивный сигнал в условиях определения примесных элементов. В то же время образование иона AuAg^+ стабильно и соотношение Au/AuAg^+ практически не меняется в процессе измерения. Проводили предварительное травление образца лазерным лучом в течение 60 с для обеспечения представительности пробы. Из измеренной интенсивности сигнала элемента вычитали фоновый сигнал и по градуировочной зависимости определяли содержание элемента в образце. Фоновый сигнал измеряли на массе определяемого изотопа при продувке всей системы аргоном (лазерный пробоотбор при этом не проводили). За результат

анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений в двух разных точках поверхности образца. В табл. 2 приведены полученные в [3] пределы определения, оцененные по 3σ -критерию.

Таблица 2. Пределы определения элементов-примесей в золоте [3] и платине [11] методом МС-ИСП-ЛА

Элемент	Пределы определения, ppm	
	Золото	Платина
Ag	0,12	0,002
Al	0,13	Не опр.
As	0,2	Не опр
Bi	0,005	Не опр
Ca	4	Не опр
Cd	0,2	Не опр
Co	0,08	0,05
Cr	0,4	Не опр.
Cu	0,2	0,04
Fe	1,0	Не опр.
Ga	0,15	Не опр.
Ge	0,15	Не опр.
In	0,009	0,03
Ir	0,04	0,001
Pd	Не опр.	0,003
Pb	Не опр.	0,003
Ru	Не опр.	0,04
Rh	Не опр.	0,003

Метод МС-ИСП-ЛА является основой так называемой «методики отпечатков пальцев» (fingerprinting technique), использование которой позволяет отнести образец золота неизвестного происхождения к определенному месторождению или к определенной партии (или даже слитку) аффинированного золота [7, 8]. Основным инструментом этой методики является масс-спектр образца золота, полученный методом МС-ИСП-ЛА, содержащий линии элементов-примесей и обработанный с использованием особой статистической модели. В результате получается уникальный для данного источника золота масс-спектр, который подобно «отпечатку пальца» сопровождает золото от месторождения. При наличии базы данных, содержащей такие обработанные масс-спектры золота из различных месторождений, можно путем сравнения спектра неизвестного образца со спектрами из базы данных с большой вероятностью идентифицировать золото неизвестного происхождения. Авторы [8] довели эти разработки до коммерческого предложения методики идентификации происхождения золота (включая базу данных) для месторождений Африки и Южной Америки.

МС-ИСП-ЛА является одним из наиболее подходящих для определения примесей в древнем золоте по мнению авторов [9]. Были исследованы золотые монеты

VIII–XIX веков. Определены пределы определения многих примесных элементов, оценены показатели точности метода. Использовали внутренний стандарт AuAg^+ , время предварительного травления 40 с, диаметр лазерного луча 100 мк. Пределы определения большинства элементов составили 0,01–0,1 ppm. Воспроизводимость результатов в виде относительного стандартного отклонения, оцененная в течение нескольких месяцев, для большинства элементов находилась в интервале 4–7%. Результаты анализа стандартного образца золотого сплава показали, что относительная систематическая погрешность для большинства элементов не превышала 6%. Основной проблемой являлась высокая погрешность при определении примесей Ir, Os, Ru, что авторы объясняют неравномерным распределением этих элементов в образцах золота [9].

Поскольку проблема отсутствия или недостаточной номенклатуры адекватных стандартных образцов состава стоит очень остро, проводятся исследования по разработке методик МС-ИСП-ЛА, не требующих стандартных образцов или использующих незначительное их количество. Например, в [10] было показано, что при анализе высокочистых золота и серебра, а также сплавов Au-Ag, методом МС-ИСП-ЛА результаты определения примесей Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt, Pb, Bi не зависят существенно от того, какие стандартные образцы использовались для градуировки: на основе золота или на основе серебра. Это позволяет проводить определение примесей методом МС-ИСП-ЛА в чистом золоте и серебре, используя один и тот же комплект стандартных образцов состава [10].

При отсутствии адекватных стандартных образцов состава для определения примесей в высокочистой платине предложен метод МС-ИСП-ЛА с использованием растворов для градуировки [11]. Анализ проводили методом добавок, использовали лазер Nd:YAG (266 нм) и ультразвуковой распылитель, подключенные последовательно. Были определены поправочные коэффициенты для значения концентраций стандартных растворов, полученных при использовании лазерной абляции. Многоэлементные стандартные растворы (с различными концентрациями аналитов) распыляли в плазму и одновременно проводили абляцию анализируемого образца высокочистой платины. Относительное стандартное отклонение повторяемости составило 5% [11].

Таким образом, методы АЭС-ИСП-ИА и МС-ИСП-ЛА являются надежным и удобным инструментом для определения примесей в БМ, а имеющиеся трудности в их применении могут быть решены с помощью выбора подходящего оборудования и комбинации таких известных приемов, как использование внутреннего стандарта, метода добавок, поправочных коэффициентов и адекватных стандартных образцов.

Литература

1. Gonzalez J.J. Laser Ablation-Based Chemical Analysis Techniques: A Short Review // Spectroscopy. 2017 V. 32. № 6. – P. 28–34.
2. Житенко Л.П., Талдонов Ю.В., Озерова Л.Е., Обрезумов В.П. Определение примесей в золоте методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и искровой абляцией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 6. – С. 22–24.



3. Талдонов Ю.В., Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Озерова Л.Е. Неразрушающие методы анализа химического состава стандартных и мерных слитков золота // Цветные металлы. 2011. № 2. — С. 9–12.
4. ГОСТ 28058-2015. Золото в слитках. Технические условия.
5. ГОСТ Р 53372-2009. Золото. Методы анализа.
6. ASTM Standard B 562-95(2017). Standard Specification for Refined Gold. — Annual Book of ASTM Standards. V. 02.04.
7. Watling J.R., Herbert H.K., Delev D., Abell I.D. Gold fingerprinting by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1994. V. 49. № 2. — P. 205–219.
8. Grigorova B., Anderson S., de Bruyn J., Smith W., Stülpner K., Barzev A. The AARL gold fingerprinting technology // Gold Bull. 1998. V. 31. № 1. — P. 26–29.
9. Dussubieux L., van Zelst L. LA-ICP-MS analysis of platinum-group elements and other elements of interest in ancient gold // Appl. Phys. A. 2004. V. 79. — P. 353–356.
10. Kogan V.V., Hinds M. W., Ramendik G.I. The direct determination of trace metals in gold and silver materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without matrix matched standards // Spectrochim. Acta Part B. 1994. V. 49. № 4. — P. 333–343.
11. Becker J.S., Pickhardt C., Dietze H.-J. Determination of trace elements in high-purity platinum by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using solution calibration // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. № 6. — P. 603–606.

Бухбиндер Г.Л.

2.4.4. Анализ аффинированных благородных металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) обладает высокой чувствительностью и точностью при анализе аффинированных металлов. Лаборатории предприятий и организаций, связанных с производством, оборотом, реализацией, хранением благородных металлов (БМ), оснащены спектрометрами для реализации метода АЭС-ИСП.

Метод в основном предназначен для анализа растворов, отличается комплексом достоинств, среди которых, применительно к анализу БМ, выделяют:

- одновременный многоэлементный анализ;
- пределы обнаружения элементов в растворах на уровне мкг/дм³ и ниже;
- линейность градуировочных графиков в пределах 6 порядков величины;
- хорошую повторяемость измерений, относительное СКО выходного сигнала на уровне 0,5%.

Дополнительным аргументом для использования спектрометров с ИСП является возможность анализа чистых аффинированных металлов и большого количества промежуточных продуктов, отходов производства на одних и тех же приборах.

Методики с применением АЭС-ИСП для анализа золота, серебра, палладия и платины доступны в виде национальных и международных стандартов [1–8].

Они, в разной степени, соответствуют современным возможностям АЭС-ИСП, оборудованию для его реализации.

Основными проблемами, которые решают при разработке методик анализа с использованием АЭС-ИСП, являются:

- учет матричных влияний, вызванных присутствием значительных количеств элемента основы в анализируемых растворах;
- выбор аналитических линий, свободных от спектральных наложений;
- выбор эффективного способа растворения анализируемых материалов.

Выделяют 5 вариантов учета или подавления матричных влияний:

- выравнивание растворов по матричному составу: в градуировочные растворы добавляют такое же количество элементов основы, которое находится в анализируемых растворах;
- градуировка методом добавок;
- отделение примесей от основы;
- применение плазмы с повышенной мощностью и уменьшенным расходом распылительного потока;
- использование внутреннего стандарта.

В 80-е годы прошлого века — период освоения и внедрения метода АЭС-ИСП — использовали первый, наиболее понятный и логичный, способ учета матричных влияний. Недостатком этого способа является приготовление и большой расход растворов с высокой концентрацией БМ и неизбежное загрязнение примесями распространенных элементов.

Градуировка спектрометра методом добавок при анализе БМ — разумная альтернатива способу выравнивания растворов проб и градуировочных растворов по матричному составу.

Отделение матричного элемента от примесей в настоящее время используется редко, так как возможности метода АЭС-ИСП значительно выросли за счет аксиального обзора плазмы и полупроводниковых детекторов для регистрации спектров. Отделение матрицы экстракцией и/или осаждением занимает много времени и не подходит для определения Al, Fe, Mg и других распространенных элементов из-за высокого уровня холостой пробы.

Плазменный разряд с повышенной мощностью и/или пониженным расходом распылительного потока приводит к значительному ухудшению отношения сигнал/фон, увеличению спектральных наложений от матричного элемента и, в конечном итоге, к ухудшению пределов обнаружения.

Применение внутреннего стандарта, в сочетании с понижением мощности плазменного разряда, является более эффективным способом учета матричных влияний и позволяет анализировать БМ с градуировкой по водным растворам без матричного элемента.

Анализ растворов, содержащих высокие концентрации БМ, лучше выполнять, используя следующие параметры плазменного разряда: мощность, подводимая к плазме, — 800 Вт, скорость охлаждающего потока — 12 л/мин, вспомогательного — 0,5 л/мин, распылительного — 0,65 л/мин; скорость подачи раствора — 2 см³/мин. Обзор плазмы — аксиальный. Время измерения — 20 с.

Выбор аналитических линий, свободных от спектральных наложений, значительно упрощается при регистрации спектра полупроводниковыми СИД детекторами, которые позволяют получать полные спектры — регистрировать одновременно все линии, попадающие на детектор. Можно использовать следующий алгоритм действий.

- 1) Получить полные спектры самого чистого образца исследуемой матрицы
- 2) Получить полные спектры матрицы, содержащей определяемые элементы.
- 3) Включить в методику несколько линий определяемого элемента и провести полуколичественный анализ.
- 4) Оценить аналитические линии по следующим критериям:
 - отсутствию спектральных наложений;
 - отношению сигнал/фон;
 - абсолютной величине сигнала.

Полные спектры могут быть применены также для выполнения качественного и полуколичественного анализа образцов.

Растворение образцов БМ проводят в смесях кислот квалификации не ниже х.ч. и деионизованной воды. Растворение в закрытых пробирках в системе HotBlock производства Environmental Express (США) ведет к значительному снижению расходов реактивов. Выпускаемая в настоящее время модификация HotBlock 200 имеет максимальную температуру более 200 °С и является разумной, простой и экономичной альтернативой микроволновым системам разложения. HotBlock 200 позволяет работать с полипропиленовыми пробирками при температурах до 130 °С, с тефлоновыми пробирками — до 150 °С, с автоклавами — около 200 °С.

Анализ золота

При анализе золота лучшим внутренним стандартом является скандий, у которого в спектре, кроме интенсивных ионных линий, имеется атомная линия Sc I 391,181 нм с приемлемо высокой интенсивностью. Иттрий — другой популярный в качестве внутреннего стандарта элемент, не имеет интенсивных атомных линий и уступает скандию при определении примесей в золоте и других БМ. Поведение самых чувствительных атомных линий благородных и других металлов отличается от поведения ионных линий иттрия, например линии Y II 371,030 нм, при изменении условий возбуждения в плазме.

Атомные линии внутреннего стандарта с длиной волны 300–400 нм необходимы при использовании аналитических линий: Ag I 328,068 нм; Ag I 338,289 нм; Al I 396,152 нм; Co I 345,351 нм; Cr I 357,869 нм; Cr I 360,533 нм; Cu I 324,754 нм; Cu I 327,396 нм; Ga I 417,206 нм; In I 325,609 нм; In I 451,131 нм; Ni I 341,476 нм; Pb I 405,783 нм; Pd I 340,458 нм; Pt I 265,945 нм; Rh I 343,489 нм и других атомных линий с длиной волны более 260–270 нм.

В ГОСТ Р 53372–2009 [2] в качестве внутреннего стандарта использован скандий (ионные линии Sc II 255,237 нм и Sc II 361,384 нм). При градуировке по водным растворам, не содержащим золота, результаты определения примесей Ag, Pd, Pt и Rh систематически завышены. Для исключения систематической погрешности в растворы для градуировки этих элементов вводят золото. Небольшая модификация

этой методики – использование в качестве внутреннего стандарта скандия (ионные линии Sc II 227,312 нм, Sc II 361,384 нм и атомная линия Sc I 391,181 нм) – позволяет отказаться от использования золота в градуировочных растворах. Снижение мощности, подводимой к плазменному разряду, до 800 Вт позволяет улучшить отношение сигнал/фон и анализировать растворы проб, содержащие 40 г/л, с целью снижения пределов обнаружения для анализа золота чистотой 99,999%.

Выбранные по полным спектрам аналитические линии для определения примесей в золоте указаны в табл. 1. При увеличении содержания золота в растворах самыми чувствительными линиями определяемых элементов постепенно становятся не ионные, а атомные линии. Рекомендованное отнесение линий определяемых элементов к линиям внутреннего стандарта приведено в табл. 2.

Таблица 1. Аналитические линии элементов-примесей при анализе золота

Элемент	Аналитические линии, нм					
	Прямой анализ с искровой абляцией		Анализ с растворением			
	ГОСТ Р 53372-2009 [2]	Рекомендуемые	ГОСТ Р 53372-2009 [2], C _{Au} -10 мг/см ³	ISO 15093:2015 [7], C _{Au} -10 мг/см ³	Рекомендуемые	
					C _{Au} - 10 мг/см ³	C _{Au} - 40 мг/см ³
Ag	328,068	328,068	328,068	328,068	328,068	328,068
Al	—	396,152	396,152	—	396,152	396,152
As	189,042	193,759	189,042	—	193,759	197,262
Bi	223,061	223,061	223,061	223,061	223,061	223,061
Ca	—	393,368	—	—	393,368	393,368
Cd	—	214,438	226,502	228,802	214,438	214,438
Co	—	228,616	228,616	228,616	238,892	345,351
Cr	276,654	205,560	205,560	—	357,869	360,533
Cu	324,754	324,754	324,754	324,754	327,396	327,396
Fe	259,940	259,940	259,940	259,940	259,940	259,940
Ga	—	—	—	—	—	417,206
In	—	325,609	—	—	325,609	451,131
Ir	—	183,249	—	—	183,249	215,268
Mg	279,553	279,553	279,553	—	279,553	279,553
Mn	259,373	260,569	257,610	257,610	260,569	260,569
Ni	231,604	221,647	221,647	352,454	221,647	341,476
Pb	220,353	220,353	220,353	168,215	220,353	405,783
Pd	340,458	340,458	340,458	340,458	340,458	340,458
Pt	203,646	214,423	214,423	306,471	214,423	265,945
Rh	343,489	343,489	343,489	343,489	343,489	343,489
Ru	—	240,272	—	240,272	240,272	349,894
Sb	206,833	206,833	217,581	—	217,581	217,581
Se	—	196,090	196,090	—	196,090	196,090
Si	251,611	251,611	251,611	—	251,611	251,611
Sn	189,989	189,989	189,989	189,989	189,989	189,989
Te	—	214,281	214,281	—	214,281	214,281
Ti	334,941	334,941	337,280	334,941	334,941	334,941
Zn	202,548	213,856	213,856	213,856	202,548	213,856

Таблица 2. Отнесение линий примесей к линиям внутреннего стандарта при анализе растворов золота

Аналитические линии с линией внутреннего стандарта Sc II 227,312 нм	As 189,042 нм; As 193,759 нм; As 197,262 нм; Bi 223,061 нм; Ir 183,249 нм; Se 196,090 нм; Sn 189,989 нм; Te 214,281 нм.
Аналитические линии с линией внутреннего стандарта Sc II 361,384 нм	Ca 393,368 нм; Cd 214,438 нм; Cd 226,502 нм; Co 228,616 нм; Co 238,892 нм; Cr 205,560 нм; Fe 259,940 нм; Ir 215,268 нм; Mg 279,553 нм; Mn 257,610 нм; Mn 260,569 нм; Ni 221,647 нм; Pb 220,353 нм; Pt 214,423 нм; Ru 240,272 нм; Sb 217,581 нм; Si 251,611 нм; Ti 334,941 нм; Zn 202,548 нм; Zn 213,856 нм
Аналитические линии с линией внутреннего стандарта Sc I 391,181 нм	Ag 328,068 нм; Al 396,152 нм; Co 345,351 нм; Cr 357,869 нм; Cr 360,533 нм; Cu 324,754 нм; Cu 327,396 нм; Ga 417,206 нм; In 325,606 нм; Ni 341,476 нм; Pb 405,783 нм; Pd 340,458 нм; Pt 265,945 нм; Rh 343,489 нм; Ru 349,894 нм

Анализ золота с использованием системы HotBlock лучше выполнить с использованием приведенной ниже методики.

Методика анализа золота с использованием системы HotBlock. Навеску образца массой 0,5 г помещают в полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см³. Для удаления поверхностных загрязнений добавляют 10 см³ соляной кислоты (1:1), пробирку с образцом помещают в систему HotBlock / HotBlock 200 при температуре 95 °С в течение 5–10 минут. Раствор сливают и промывают образец 6–7 раз водой. В пробирку добавляют 3 см³ HCl и 3 см³ HNO₃, закручивают крышку и помещают в систему HotBlock 200 при температуре 95 °С до полного растворения металла. После охлаждения в пробирку вводят 1 см³ раствора Sc (50 мкг/см³), доводят объем раствора до 50 см³ и перемешивают. Концентрация Au в анализируемых растворах составляет 10 г/дм³.

При анализе золота чистотой 99,999% выполняют аналогичные действия с навеской золота 1 г, вводят аликвотную часть раствора скандия — 0,5 см³, используют конечный объем раствора 25 см³. Концентрация Au в анализируемых растворах составляет 40 г/дм³.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт.

В качестве градуировочных растворов используют многоэлементные растворы с концентрацией определяемых элементов 0–1 мкг/см³ и концентрацией скандия — 1 мкг/см³.

Достижимые в этом случае нижние границы определяемых содержаний (НГОС) существенно ниже, чем указаны в [2], что является результатом снижения мощности, уменьшения расхода кислот, более эффективного использования внутреннего стандарта (табл. 3). Анализ ГСО золота (табл. 4) демонстрирует отсутствие значимой систематической погрешности.

Смесь 3 см³ HCl и 3 см³ HNO₃ — оптимальная для растворения 1 г золота. Уменьшение количества HCl приводит к неполному растворению золота. Снижение количества HNO₃ приводит к нестабильности раствора: через 30–60 минут, после разбавления водой до 25 см³ начинается процесс восстановления золота до металла. Растворы с большими концентрациями золота должны содержать азотную кислоту. В методе АЭС-ИСП кислоты HCl, HNO₃ или их смесь одинаковым образом влияют на свойства плазменного разряда.

Таблица 3. Нижние границы определяемых содержаний элементов-примесей в золоте, мкг/мл

Элемент	НГОС по ГОСТ Р 53372-2009 [2]	НГОС по предлагаемой методике	
		Навеска Au 0,5 г, объем раствора 50 см ³	Навеска Au 1,0 г, объем раствора 25 см ³
Ag	1	0,1	0,03
Al	1	0,1	0,05
As	2	1	0,3
Bi	2	0,3	0,2
Cd	1	0,03	0,02
Co	—	0,03	0,02
Cr	1	0,03	0,02
Cu	1	0,1	0,05
Fe	1	0,1	0,05
Ga	—	—	0,05
In	—	—	0,1
Mg	1	0,03	0,01
Mn	1	0,03	0,02
Ni	1	0,1	0,05
Pb	2	0,5	0,05
Pd	1	0,05	0,02
Pt	1	0,3	0,1
Rh	1	0,1	0,02
Sb	2	0,5	0,2
Se	—	0,5	0,3
Si	1	0,5	0,2
Sn	2	0,2	0,05
Te	2	0,5	0,2
Ti	1	0,03	0,01
Zn	1	0,1	0,05

Таблица 4. Результаты анализа образца Зл4а-2 из комплекта ГСО 10588-2015

Элемент	Аттестовано, г/т $C \pm \Delta$	Найдено, г/т $X \pm \Delta$
Ag	4,1 \pm 0,4	4,1 \pm 0,5
Bi	3,2 \pm 0,2	2,8 \pm 0,4
Cr	2,9 \pm 0,3	2,9 \pm 0,4
Cu	3,1 \pm 0,3	3,1 \pm 0,4
Fe	4,1 \pm 0,2	4,3 \pm 0,5
Mg	3,0 \pm 0,3	2,6 \pm 0,4
Mn	3,0 \pm 0,3	2,9 \pm 0,3
Ni	3,0 \pm 0,3	3,2 \pm 0,4
Pb	3,2 \pm 0,3	3,5 \pm 0,5
Pd	3,0 \pm 0,3	3,0 \pm 0,4
Pt	2,7 \pm 0,4	2,7 \pm 0,5
Rh	2,8 \pm 0,3	2,6 \pm 0,3
Sb	2,9 \pm 0,3	3,0 \pm 0,4
Si	3,5 \pm 0,6	3,5 \pm 0,6
Sn	3,1 \pm 0,2	3,4 \pm 0,5
Zn	3,1 \pm 0,4	3,2 \pm 0,4

Образцы золота могут быть проанализированы без растворения [2, 9] с использованием приставки искрового пробоотбора SSEA. Приставка имеет 10 уровней мощности, изменяемую частоту искрового разряда: 50, 100, 200, 400, 500, 800 и 1000 Гц и регулировку давления потока, транспортирующего металлический аэрозоль с содержанием основного металла 99,9% плазму. Техника работы с образцами похожа на работу на спектрометрах с искровым разрядом.

Стандарт ISO 15093:2015 [7] предлагает определять золото при его массовой доле 99,9% по разности между 100% и суммой примесей. Стандарт разработан для анализа сплавов золота (а также платины и палладия), содержащих 99,9% основного металла, однако такое содержание БМ установлено также и для аффинированных БМ, поэтому стандарт следует рассмотреть в данной статье. Градуировка в [7] осуществляется по 2 точкам: 1) «холостой» раствор – раствор золота чистотой не менее 99,99%; 2) раствор того же золота с добавками растворов элементов-примесей с концентрацией каждой примеси 10 мкг/см³ в конечном растворе. При массовой доле Ag в образце золота 0,10% и конечном объеме раствора 50 см³ концентрация Ag в анализируемом растворе составит 20 мкг/см³. Такое количество серебра можно удержать в растворе HCl (1:4). Поэтому растворение золота лучше произвести следующим образом: 0,5 г золота растворяют при нагревании в закрытых пробирках в 6 см³ смеси HCl и HNO₃ (3:1), добавляют 6 см³ HCl, доводят до метки 50 см³ водой и перемешивают. При использовании рекомендуемой стандартом [7] линии Pt I 306,471 нм следует иметь в виду, что эта линия подвержена спектральным влияниям со стороны тонкой структуры молекулярной полосы OH (306–315 нм). Результатом анализа по данному стандарту является массовая доля золота. Допустимая разница между двумя результатами (предел повторяемости) составляет 0,02% [7].

Более эффективно задача анализа золота чистотой не менее 99,50% решается методом АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций, в основе которого, применительно к золоту, лежат следующие уравнения:

$$C_{Au} + C_{Ag} + C_{Cu} + \dots + C_{Zn} = 100\%; \quad (2.4.4.1)$$

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Au}} + \frac{C_{Cu}}{C_{Au}} + \dots + \frac{C_{Zn}}{C_{Au}} = \frac{100\%}{C_{Au}} - 1, \quad (2.4.4.2)$$

где C_{Au} – массовая доля золота в пробе, %; C_{Ag} , C_{Cu} , ... C_{Zn} , – массовая доля серебра, меди, цинка, других примесей, присутствующих в золоте, %.

В процессе анализа спектрометр определяет значения относительных интенсивностей – отношений интенсивностей линий примесей к интенсивности линий золота, которые, исходя из градуировочных характеристик, пересчитываются в отношения концентраций. Далее эти отношения концентраций подставляются в уравнение 2, и рассчитывается C_{Au} . На основе найденных отношений концентраций и рассчитанной массовой доли золота вычисляются массовые доли серебра и других элементов в пробе.

Методика подготовки проб золота чистотой 99,50–99,99% для анализа с градуировкой по отношениям концентраций. Навеску золота массой 0,1–0,2 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г, помещают в полипропиленовую пробирку вместимостью

50 см³, вводят 2,5 см³ азотной кислоты и 10 см³ соляной кислоты. Пробирку закрывают крышкой, помещают в систему HotBlock или HotBlock 200 при температуре 90 °C и выдерживают до полного растворения металла. Пробирку достают, охлаждают в течение 15 мин, добавляют 2 см³ соляной кислоты. Раствор доводят до метки 50 см³ водой и перемешивают. Растворы для градуировки готовят растворением навесок золота и добавлением стандартных растворов серебра, меди, платины, палладия и других элементов, которые могут присутствовать в пробах. Например, градуировочный образец с содержанием 99,20% Au, 0,50% Ag, 0,1% Cu, 0,1% Pd, 0,1% Pt (в пересчете на исходную навеску) готовят следующим образом. Навеску золота 99,999% массой 0,19840 г, растворяют, как описано выше, вводят по 4 см³ растворов Cu (50 мкг/см³), Pd (50 мкг/см³), Pt (50 мкг/см³), 8 см³ раствора Ag (125 мкг/см³), раствор доводят до метки 50 см³ водой и перемешивают.

Рекомендуется выполнить предварительно качественный и полуколичественный анализ с целью определения перечня элементов-примесей, которые нужно определить. Данные, полученные во время подготовки настоящей статьи, показали, что результаты определения золота в образцах чистотой 99,50–99,99% с градуировкой по отношениям концентраций отличаются достаточно высокой точностью (табл. 5).

Таблица 5. Показатели точности определения золота с градуировкой по отношениям концентраций

Массовая доля золота, %	Показатель точности, $\pm\Delta$, %
99,480–99,800	0,008
99,800–99,900	0,004
99,900–99,990	0,003

В работе [10] предложена методика АЭС-ИСП определения в аффинированном золоте следующих примесей: Ag, Cu, Fe, Pd, Pt, Zn. Использовали 4 комплекта градуировочных растворов: 2 комплекта растворов, содержащих золото (с внутренним стандартом и без внутреннего стандарта) и 2 комплекта растворов, не содержащих золота (с внутренним стандартом и без внутреннего стандарта). В качестве внутреннего стандарта использовали индий (линии In II 230,606 и In I 325,609). Анализ проводили с использованием градуировочных зависимостей, а также методом добавок. Результаты показали, что точность анализа выше при использовании градуировки по растворам, не содержащим золота, или при использовании метода добавок, причем в обоих случаях с применением индия (линия In II 230 нм) в качестве внутреннего стандарта. Относительное стандартное отклонение повторяемости не превышало 5% [10].

Анализ серебра

Все методики АЭС-ИСП анализа чистого серебра включают растворение пробы серебра в азотной кислоте и, поскольку не все элементы-примеси растворяются в HNO₃ (например, Au, Rh), проводится процедура по переводу этих нерастворенных примесей в раствор с помощью смеси кислот HCl + HNO₃. Основная проблема методов анализа серебра — затруднения и/или невозможность одновременного растворения матрицы и примесей, в первую очередь, золота.

Методики АЭС-ИСП определения примесей в серебре включены в межгосударственный ГОСТ 28353.2-2017 [4] и международный ISO 15096:2014 [8] стандарты.

Строго говоря, методика ISO 15096:2014 относится к сплавам серебра с массовой долей серебра 99,9%, но такой металл также относится к аффинированному серебру. Этот стандарт существенно переработан с учетом результатов исследований, согласно которым методика, изложенная в предыдущей редакции стандарта, дает заниженные результаты по ряду элементов-примесей [11, 12]. Изучение поведения элементов-примесей при растворении пробы серебра в азотной кислоте показало [11, 12], что целиком в раствор HNO_3 переходят Al, Bi, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Zn; золото целиком остается в нерастворенном остатке; а между раствором и остатком распределяются As, Cr, Fe, Pd, Pt, Rh, Se, Si. Новый вариант методики включает растворение пробы в азотной кислоте, отделение нерастворенного остатка центрифугированием и растворение его в царской водке и определение всех элементов (кроме серебра) в обоих полученных растворах. Результатом анализа по каждому элементу является сумма содержаний, полученных для данного элемента в обоих растворах. Вариант этой же методики, пригодный для определения примесей в серебре 99,9–99,99 %, предложен в [12].

Для растворения проб серебра лучше использовать смесь HNO_3 и HF, что позволяет полностью перевести в раствор примеси, за исключением золота, если его содержание в пробе превышает 20 ppm. Для исследования различных вариантов растворения проб серебра проводили градуировку спектрометра iCAP 6500 Duo SSEA с приставкой искрового пробоотбора одновременно по градуировочным растворам, содержащим серебро, и по металлическим стандартным образцам состава серебра. При таком способе градуировки должны соблюдаться следующие правила [13]:

- элемент основы должен быть выбран в качестве внутреннего стандарта;
- концентрация основного элемента в градуировочных растворах (серебра) должна быть выбрана так, чтобы интенсивность линии основы при анализе водных растворов примерно совпадала с интенсивностью линии основы при анализе твердых образцов.

Анализ образцов серебра с применением SSEA показал, что для совпадения интенсивностей линий основы необходимо иметь градуировочные растворы с содержанием Ag 20 мг/см³.

Построение совместных графиков по растворам, содержащим одновременно 20 мг/см³ Ag и примеси на уровне 0,1–5 мкг/см³, не представляет проблем для всех элементов-примесей, за исключением Au, в связи с тем, что исходные растворы Au содержат HCl, их нельзя смешивать с растворами серебра из-за выпадения осадка AgCl. Для удаления хлоридов из градуировочных растворов можно использовать упаривание с HClO_4 .

Методика приготовления градуировочных растворов БМ. Аликвотную часть солянокислого раствора Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru (концентрация каждого элемента – 100 мкг/см³) объемом 10 см³ помещают в кварцевый стакан, упаривают до минимального объема, добавляют 10 см³ HClO_4 и упаривают трижды до паров хлорной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Полученный раствор, с концентрацией Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru – по 10 мкг/см³, можно смешивать с растворами, полученными после рас-

творения навески 1 г серебра в смеси 5 см³ HNO₃ (1:1) и 1 см³ HF, без выпадения осадка.

Растворы на фоне хлорной кислоты делают возможным:

- определять элементы после растворения образцов серебра методом добавок;
- совмещать на одном графике градуировочные растворы, в которые добавлено серебро, и металлические ГСО состава серебра;
- анализировать металлические образцы по градуировочным графикам, построенным по водным растворам, содержащим серебро.

АЭС-ИСП с использованием приставки искрового пробоотбора SSEA позволяет анализировать образцы серебра без растворения. В настоящей работе использовали уровень мощности 4 и частоту разряда 800 Гц.

Аналитические линии определяемых примесей и НГОС в серебре приведены в табл. 6.

Оптимальными вариантами анализа серебра являются:

- растворение серебра в смеси HNO₃ (1:1) и HF и использование пониженной мощности в сочетании с использованием внутреннего стандарта – скандия;
- использование приставки искрового пробоотбора SSEA для прямого анализа металлических образцов серебра.

Таблица 6. Аналитические линии и НГОС примесей при анализе серебра различными методиками АЭС-ИСП

Элемент	ГОСТ [4]		Приготовление градуировочных растворов по указанной выше методике		Анализ с искровой абляцией	
	Линия, нм	НГОС, г/т	Линия, нм	НГОС, г/т	Линия, нм	НГОС, г/т
Al	396,152	1	396,152	0,1	396,152	0,1
As	193,759	5	189,042	0,3	189,042	0,3
Au	242,795	1	267,595	0,1	267,595	0,1
Bi	223,061	1	223,061	0,3	223,061	0,3
Cd	228,802	1	214,438	0,03	228,802	0,1
Co	228,616	2	228,616	0,03	228,616	0,1
Cr	267,716	1	205,560	0,03	205,560	0,1
Cu	324,754	1	213,598	0,1	213,598	0,3
Fe	238,204	1	259,940	0,05	259,940	0,3
Mg	279,553	5	279,553	0,03	280,270	0,1
Mn	257,610	1	259,373	0,03	259,373	0,03
Ni	231,604	1	221,647	0,05	221,647	0,3
Pb	220,353	1	283,306	0,1	283,306	0,1
Pd	340,458	1	360,955	0,1	360,955	0,3
Pt	265,945	1	265,945	0,1	265,945	0,3
Rh	343,489	2	343,489	0,05	343,489	0,1
Sb	206,833	5	206,833	0,1	206,833	0,1
Se	203,985	5	196,090	0,3	196,090	0,5
Si	251,611	5	251,611	0,3	251,611	0,5
Sn	189,989	5	189,989	0,1	189,989	0,3
Te	214,275	1	214,275	0,1	214,275	0,3
Ti	334,941	1	323,452	0,03	323,452	0,03
Zn	213,856	1	202,548	0,05	202,548	0,3

При анализе образцов серебра с содержанием золота более 20 ppm предпочтительнее использовать способ отделения осадка от раствора, предложенный в [11].

Методика АЭС-ИСП анализа серебра [11]. Навеску серебра массой 1 г растворяют в смеси 5 см³ HNO₃ (1:1) и 1 см³ HF в полипропиленовой пробирке с конусным дном при температуре около 95° С. В раствор добавляют 5 или 10 см³ воды, перемешивают и центрифугируют. С помощью дозатора отбирают раствор над осадком в отдельную пробирку, вводят 0,5 см³ раствора скандия (50 мкг/см³), доводят объем раствора до 25 см³ и перемешивают. К оставшемуся в первой пробирке материалу добавляют 1 см³ HNO₃ и 7 см³ HCl, чтобы растворить золото и удержать в растворе серебро, оставшееся в пробирке. Раствор нагревают до полного растворения осадка, охлаждают, вводят 0,5 см³ раствора скандия (50 мкг/см³), доводят объем раствора до 25 см³ и перемешивают. Измеряют содержания всех элементов в обоих растворах. Содержание каждой примеси, полученное по результатам измерений первого и второго растворов, суммируют, чтобы получить окончательный результат анализа.

Для анализа серебра чистотой менее 99,99% лучшим вариантом является использование приставки искрового пробоотбора и градуировки по отношениям концентраций.

Анализ палладия

Методики АЭС-ИСП анализа чистого палладия включены в ГОСТ Р 54313-2018 [5] и международный стандарт ISO 15093:2015 [8].

Стандартизованная методика анализа палладия [5] обладает безусловными достоинствами, среди которых: использование скандия в качестве внутреннего стандарта и градуировка по водным растворам.

Небольшая модификация этой методики, приведенная ниже, с растворением образцов в системе HotBlock позволяет улучшить ее характеристики (табл. 7).

Методика анализа аффинированного палладия. Навеску палладия массой 1 г помещают в тefлоновую пробирку вместимостью 50 см³, добавляют 4 см³ HCl и 1 см³ HNO₃, закручивают крышку и помещают в систему HotBlock 200 при температуре 140 °С до полного растворения металла. После охлаждения в пробирку вводят 1 см³ раствора Sc (50 мкг/см³), доводят объем раствора до 50 см³ и перемешивают. Анализ выполняют с использованием линий, указанных в табл. 7.

Таблица 7. Аналитические линии и НГОС примесей при анализе палладия

Элемент	Методика по ГОСТ Р 54313-2018 [5]		Модифицированная методика	
	Линия, нм	НГОС, г/г	Линия, нм	НГОС, г/г
Ag	338,289	5	338,289	0,1
Al	396,152	5	396,152	0,1
As	—	—	200,334	1
Au	267,595	5	267,595	0,1
Ba	455,403	3	455,403	0,005
Bi	—	—	223,061	0,5
Ca	396,847	5	393,368	0,1
Cd	228,802	10	228,802	0,03
Co	228,616	5	230,786	0,1

Таблица 7 (окончание)

Элемент	Методика по ГОСТ Р 54313-2018 [5]		Модифицированная методика	
	Линия, нм	НГОС, г/т	Линия, нм	НГОС, г/т
Cr	283,563	5	425,435	0,01
Cu	327,396	5	324,754	0,1
Fe	259,940	5	238,204	0,3
Ga	—	—	417,201	0,1
In	—	—	451,131	0,05
Ir	205,222	10	212,681	0,1
Mg	279,553	5	279,553	0,03
Mn	260,569	5	257,610	0,03
Mo	203,844	3	203,844	0,3
Ni	221,647	5	352,454	0,1
P	—	—	213,618	0,3
Pb	216,999	5	405,783	0,1
Pt	214,423	5	265,945	0,3
Rh	352,802	5	343,489	0,3
Ru	240,272	5	349,894	0,1
S	—	—	182,034	0,3
Sb	217,581	5	217,581	0,1
Se	—	—	185,520	1
Si	251,611	5	251,611	0,3
Sn	175,790	5	270,651	0,1
Sr	—	—	407,771	0,001
Te	—	—	182,215	1
Ti	338,376	5	334,941	0,01
W	—	—	209,475	0,3
Y	—	—	360,073	0,001
Zn	213,856	5	213,856	0,03
Zr	—	—	339,198	0.10

Результаты анализа стандартных образцов палладия по изложенной выше модифицированной методике демонстрируют достаточно высокую чувствительность и точность методики (табл. 8).

Таблица 8. Результаты анализа ГСО палладия, г/т

	Пд1-1		Пд1-2		Пд1-3	
	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано
Ag	1,5±0,2	2,0±0,4	4,0±0,4	4,1±0,4	14±1	11±1
Al	1,2±0,1	1,2±0,2	2,2±0,2	2,2±0,2	4,8±0,5	4,9±0,6
As	1,5±0,2	2,2±0,4	4,9±0,5	5,0±0,8	14±1	14±2
Au	0,15±0,03	1,1±0,2	2,7±0,3	3,1±0,6	11±1	11±1
Be	0,79±0,08	—	8,6±0,7	—	12±1	—
Bi	1,0±0,1	1,1±0,2	2,0±0,2	2,9±0,4	9,2±0,9	9,6±1,1
Ca	1,6±0,2	2,5±0,3	2,0±0,3	2,7±0,3	9,6±1,0	8,5±0,8
Cd	1,1±0,1	1,0±0,2	2,5±0,2	2,4±0,3	9,4±0,9	9,3±0,3
Co	1,0±0,1	1,1±0,2	3,3±0,3	3,3±0,3	13±1	12±1

Таблица 8 (окончание)

	Пд1-1		Пд1-2		Пд1-3	
	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано
Cr	1,8±0,2	2,2±0,3	3,0±0,3	3,2±0,3	10±1	9,7±0,7
Cu	1,9±0,2	2,2±0,4	8,6±0,9	8,6±1,4	12±1	11±1
Fe	7,5±0,7	6,8±0,9	11±1	10±2	30±3	25±3
Ir	3,4±0,4	3,5±0,6	12±1	11±2	42±4	40±5
Mg	1,1±0,1	1,0±0,1	4,2±0,4	4,0±0,3	14±1	13±1
Mn	2,5±0,2	2,0±0,4	3,3±0,3	3,0±0,6	9,2±0,9	8,8±0,5
Mo	1,0±0,1	1,0±0,2	4,0±0,4	3,8±0,5	9,8±1,0	10±2
Ni	2,1±0,2	1,8±0,4	3,4±0,3	3,0±0,5	10±1	10±2
Pb	3,1±0,3	3,7±0,6	9,6±1,0	11±2	36±4	41±3
Pt	2,1±0,2	2,1±0,2	23±2	22±3	42±4	41±4
Rh	6,0±0,6	5,4±0,8	10±1	9,7±1,5	25±2	24±3
Ru	1,2±0,2	1,1±0,3	2,6±0,3	2,5±0,4	8,8±0,9	8,7±0,9
Sb	0,32±0,10	—	3,2±0,3	3,8±0,5	9,9±1,0	10±1
Si	1,2±0,2	3,1±0,6	24±3	33±3	4,3±0,5	6,5±0,9
Sn	0,32±0,10	1,2±0,3	2,1±0,2	3,0±0,5	9,2±0,9	9,3±1,2
Ti	0,55±0,11	1,1±0,2	2,0±0,2	2,0±0,5	3,5±0,4	3,6±0,5
W	1,4±0,2	—	6,2±0,6	5,2±1,0	0,78±0,15	—
Zn	0,82±0,09	1,1±0,2	3,4±0,3	3,2±0,5	12±1	11±1
Zr	0,10±0,03	—	3,1±0,3	3,0±0,3	0,82±0,15	0,8±0,1

Анализ платины

Методики АЭС-ИСП анализа чистой платины включены в ГОСТ 33730-2016 [6] и международный стандарт ISO 15093:2015 [8].

ГОСТ 33730-2016 [6] устанавливает методику АЭС-ИСП анализа платины с массовой долей платины не менее 99,8%. В методике предусмотрено растворение пробы платины в смеси HCl и HNO₃ (3:1) определение элементов-примесей в полученном растворе методом АЭС-ИСП с использованием градуировочных зависимостей. Данная методика имеет ряд недостатков, а именно:

- 1) большой расход реактивов и длительная процедура подготовки образцов платины вследствие их растворения на плите в негерметичных сосудах при невысокой температуре;
- 2) в градуировочные растворы нужно вводить платину, для этого рекомендуется использовать раствор, содержащий 100 г/дм³ Pt. При этом стандарт устанавливает короткие сроки хранения градуировочных растворов — 5 дней, что приводит к неприемлемо большому расходу платины;
- 3) не описана процедура учета спектральных наложений линий Cu II 224,261 нм и Cr II 284,000 нм на линии Ir II 224,268 нм и Sn I 283,999 нм соответственно;
- 4) неудачен выбор линии Bi 306,770 нм, которая подвержена сильному влиянию со стороны молекулярной полосы OH (306-315 нм).

Указанные недостатки могут привести к значительным систематическим погрешностям определения ряда элементов-примесей.

Использование методики, аналогичной описанным выше методикам анализа золота (растворение в закрытых пробирках с небольшим расходом кислот, пониженная мощность при измерении растворов, градуировка по водным растворам с использованием внутреннего стандарта скандия или градуировка методом добавок, более тщательный выбор аналитических линий), позволяет существенно сократить время анализа, снизить нижнюю границу определения элементов-примесей и повысить точность анализа (табл. 9).

Таблица 9. Аналитические линии и НГОС примесей при анализе платины методом АЭС-ИСП

	ГОСТ 33730-2016 [6]		Предлагаемая методика	
	Линия, нм	НГОС, мкг/мл	Линия, нм	НГОС, мкг/мл
Ag	328,068	5	338,289	0,3
Al	396,152	8	396,152	0,3
As	234,984	10	197,262	1
Au	267,595	5	267,595	1
Bi	306,772	15	222,822	1
Ca	393,368	8	393,368	0,3
Cd	226,502	5	226,502	0,5
Co	—	—	345,351	0,1
Cr	357,869	5	357,869	0,05
Cu	324,754	5	327,396	0,05
Fe	259,940	5	371,994	0,3
Ga	—	—	417,206	0,1
In	—	—	410,172	0,05
Ir	224,268	10	224,268 212,681	0,1 0,3
Mg	279,553	5	279,553	0,03
Mn	257,610	5	259,373	0,03
Mo	281,615	5	379,825	0,3
Ni	231,604	5	352,454	0,5
P	—	—	178,766	1
Pb	283,306	10	405,783	0,5
Pd	340,458	5	340,458	0,3
Rh	343,489	7	343,489	0,1
Ru	349,894	5	349,894	0,1
Sb	217,581	10	217,581	1
Se	—	—	196,090	1
Si	251,611	7	288,158	0,3
Sn	283,999	10	283,999 286,333	0,1 0,5
Sr	—	—	407,771	0,005
Te	214,281	25	214,281	1
Ti	—	—	336,121	0,05
Zn	213,856	5	213,856	0,05
Zr	339,138	5	343,823	0,3

Анализ родия, рутения и иридия

Пока не опубликованы методики анализа родия, рутения и иридия с использованием АЭС-ИСП. Эти металлы непросто растворить в смесях кислот. В основном их переводят в раствор через сплавление с пероксидом бария с последующим растворением в соляной кислоте. При этом полученный раствор сильно загрязняется используемыми реагентами, что не позволяет надежно определить элементы-примеси в анализируемом образце платинового металла.

Перспективным методом анализа указанных БМ может быть АЭС-ИСП с искровой абляцией. Для этого необходимо решить проблему изготовления плоской пластины образца из порошка Ru, Rh, Ir (поскольку эти металлы производятся в виде порошка или крошки) и обеспечить анализ адекватными стандартными образцами.

Рекомендуемые аналитические линии элементов-примесей при анализе аффинированного рутения приведены в табл. 10.

Таблица 10. Аналитические линии при определении примесей в рутении

Элемент	Линия, нм	Элемент	Линия, нм	Элемент	Линия, нм
Ag	328,068	Cu	324,754	Rh	369,236
Al	396,152	Fe	233,280	Sb	206,833
As	189,042	Ir	212,681	Se	196,090
Au	242,795	Mg	279,553	Si	185,067
Ba	493,409	Mn	403,307	Sn	189,989
Bi	222,822	Mo	284,823	Te	225,902
Ca	393,368	Ni	221,647	Ti	334,941
Cd	228,802	Os	228,226	Zn	202,548
Co	238,892	Pb	168,215	—	—
Cr	283,563	Pd	360,955	—	—

Выполнен обзор национальных и международных стандартов методов анализа благородных металлов (БМ) с использованием АЭС-ИСП. Оптимальным вариантом анализа аффинированных БМ является использование внутреннего стандарта в сочетании с понижением мощности плазменного разряда. Растворение образцов в закрытых пробирках позволяет значительно сократить расход кислот. Альтернативным вариантом может быть анализ БМ с использованием приставки искрового пробоотбора. При содержаниях БМ в образцах менее 99,99% максимальная точность анализа достигается при использовании градуировки по отношениям концентраций. Описаны способы приготовления растворов золота и других элементов на фоне хлорной кислоты для смешивания с растворами серебра и растворения серебра в смеси HNO_3 и HF . Представлены аналитические линии для определения примесей в золоте, серебре, платине, палладии и рутении.

Литература

1. ГОСТ 28973.0-89 — ГОСТ 28973.3-89. Золото. Методы анализа.
2. ГОСТ Р 53372-2009. Золото. Методы анализа.
3. ГОСТ 28353.0-89 — ГОСТ 28353.3-89. Серебро. Методы анализа.

4. ГОСТ 28353.2-2017. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
5. ГОСТ Р 54313-2018. Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
6. ГОСТ 33730-2016. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
7. ISO 15093:2015. Jewellery – Determination of precious metals in 999 ‰ gold, platinum and palladium jewellery alloys – Difference method using ICP-OES.
8. ISO 15096:2014. Jewellery – Determination of silver in 999 ‰ silver jewellery alloys – Difference method using ICP-OES.
9. Житенко Л.П., Талдонов Ю.В., Озерова Л.Е., Обрезумов В.П. Определение примесей в золоте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и искровой аблацией // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 6. – С. 22–24.
10. Steharnik M., Todorović M., Manojlović D., Stanković D., Mutić J., Trujić V. Determination of trace elements in refined gold samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Serb. Chem. Soc. 2013. V. 78. № 4. – P. 565–577.
11. Jodry J.J. From analysis of Reference Materials to a new ISO Standard // Alchemist. 2011. V. 62. – P. 3–6.
12. Житенко Л.П., Талдонов Ю.В., Пахомова С.Б. и др. Определение примесей в серебре методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 6. – С. 16–20.
13. Гаврилюков Н.Н., Самопляс В.Н., Мандрыгин В.В., Сапрыкин А.И. Использование градуировки по водным растворам для ИСП-АЭС анализа металлических образцов с искровой аблацией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 3. – С. 3–12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая коллективная монография, по существу, является логичным продолжением предыдущей монографии, посвященной различным аспектам аналитической химии платиновых металлов. За прошедшие годы появилась новая актуальная информация по данной проблеме, представляющая интерес для работников исследовательских и производственных аналитических лабораторий, которая представлена в данной книге. В число объектов анализа вошли наряду с платиновыми металлами другие благородные металлы — золото и серебро. Следует отметить, что исследования в области анализа веществ и материалов, содержащих благородные металлы, продолжаются и будут продолжаться в дальнейшем. Поэтому с уверенностью можно прогнозировать, что вслед за настоящей монографией возникнет потребность в написании и издании новой аналогичной книги, отражающей достигнутый к определенному периоду уровень. Таким образом, можно надеяться на появление серии коллективных монографий по аналитической химии благородных металлов.

Ю.А. Карпов

Аналитика

www.j-analytics.ru
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издатель – АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА»

Журнал «АНАЛИТИКА» — научно-технический журнал о диагностике веществ и материалов, включающей анализ состава, исследование структуры и свойств, о применении методов аналитического контроля веществ и материалов - от фундаментальных исследований до внедрения в производство. Журнал посвящен инновационным междисциплинарным решениям и методам в химии и материаловедении.

Журнал посвящен инновационным междисциплинарным решениям и технологиям в химии и нефтехимии, науках о жизни, материаловедении, нанотехнологиях. Особое внимание в журнале уделяется новым технологиям и решениям в области аналитической химии. Основная цель журнала — формирование единого информационного пространства для взаимодействия науки, бизнеса и государства в целях создания и модернизации высокотехнологичных импортонезависимых отечественных производств и решении вопросов инновационного развития экономики России.

Периодичность — 6 номеров в год



ЖУРНАЛ «АНАЛИТИКА» ВКЛЮЧЕН

в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ); в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук ВАК.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ЖУРНАЛА «АНАЛИТИКА»:

Барановская Василиса Борисовна, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Заведующая Центром коллективного пользования, ведущий научный сотрудник



АНАЛИТ

SHIMADZU
Excellence in Science

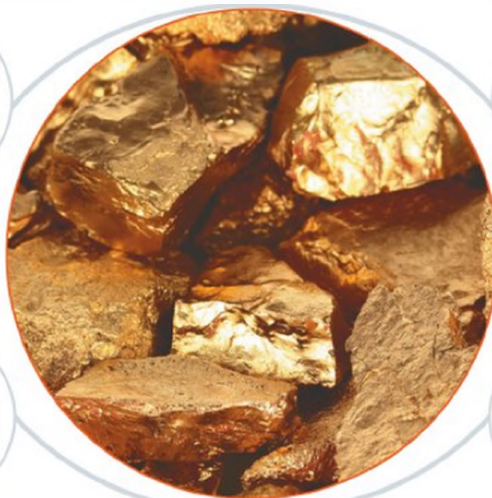
РЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



ИСП-АЭС:
ICPRE-9800



ИСП-МС:
ICPMS-2030



AAC:
AA-7000



РФА:
EDX-7000P/
8000P/8100P,
XRF-1800

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СЛЕДОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Чистое рабочее место (ЧРМ) — разработка компании АНАЛИТ — комплексное решение для подготовки проб, приготовления калибровочных растворов, реактивов и посуды при проведении спектрального анализа



система
концентрирования
методом упаривания
без кипячения



система очистки
лабораторной посуды
пропариванием

системы
глубокой очистки кислот
методом перегонки без кипячения



ANALIT-SPB.RU

О группе компаний «АНАЛИТ»



Группа компаний «АНАЛИТ» основана в 1992 году и ориентирована на оказание комплексных услуг в области инструментальных методов исследования состава и свойств веществ, материалов, экологических, биологических, медицинских и других объектов. «АНАЛИТ» зарекомендовал себя на российском рынке как квалифицированный и надежный поставщик аналитического, испытательного и лабораторного оборудования ведущих мировых производителей. «АНАЛИТ» известен прежде всего как крупнейший в РФ генеральный дистрибьютор компании Shimadzu (Япония) — ведущего мирового производителя аналитического и испытательного оборудования. Кроме того, «АНАЛИТ» — партнер и дистрибьютор ряда других компаний-производителей аналитического и лабораторного оборудования, дополняющего линейку приборов Shimadzu, оборудования для пробоподготовки, лабораторной мебели, расходных материалов, реагентов и т.п. «АНАЛИТ» **обеспечивает высокий уровень сервисного обслуживания:** осуществляет проведение пусконаладочных работ, диагностику, техническое обслуживание и ремонт оборудования разных производителей. Специалисты сервисной службы сертифицированы партнерами «АНАЛИТ» — производителями оборудования. **Представительства и сервисные центры** группы компаний «АНАЛИТ» находятся в Санкт-Петербурге, Москве, Нижнем Новгороде, Уфе и Казани.





Рис. 1. Аттестат аккредитации лаборатории «АНАЛИТ»

«АНАЛИТ» располагает собственной лабораторией, прошедшей сертификацию в Федеральной службе по аккредитации (рис. 1). Лаборатория оснащена самым современным отечественным и импортным оборудованием, укомплектована высококвалифицированным персоналом — выпускниками ведущих российских университетов. Лаборатория проводит исследования и разработки для широкого круга областей применения (рис. 2). Это экология, фармацевтика, пищевая промышленность, научные исследования, биология и биомедицина, химическая и нефтехимическая промышленность, машиностроение, металлургия, горнодобывающая промышленность. В лаборатории анализируют объекты окружающей среды (воздух, воду, почву), нефтепродук-



Рис. 2. Лаборатория «Аналит»



Рис. 3. «Чистое рабочее место» с ICPE-9820 Shimadzu

ты, продукты питания, лекарственные средства, биологические объекты, косметику, алкоголь, удобрения, корма и комбикорма, природный и технологические газы, драгоценные металлы и сплавы, стройматериалы, руды и горные породы, средства бытовой химии, полимеры и многое другое.

На базе лаборатории ведется разработка нового оборудования, в том числе создан ряд специализированных хроматографических комплексов для нефтяной и металлургической отрасли. Эти приборы успешно используются на крупных предприятиях и в контролирующих организациях.

В 2015 году компания «АНАЛИТ» начала производство собственной линейки вспомогательного оборудования для следового спектрального анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Мы предлагаем комплексное решение для предотвращения загрязнения пробы в процессе хранения и пробоподготовки фоновыми элементами, присутствующими в атмосфере лаборатории. Это решение включает в себя «Чистое рабочее место (ЧРМ)» — передвижной пластиковый бокс с системой фильтрации воздуха, обеспечивающий обеспыленную атмосферу в зоне пробоподготовки, а также устройство для очистки посуды пропариванием и установку

На базе лаборатории «АНАЛИТ» проводятся специализированные мастер-классы по наиболее востребованным направлениям инструментального химического анализа. Относительно недавно в лаборатории АНАЛИТ было установлено мощное сетевое программное обеспечение Shimadzu класса LabSolutionCS.



Это программное обеспечение способно полностью контролировать и осуществлять сбор и обработку данных большого числа разнотипных приборов Shimadzu и некоторых других производителей: газовых и жидкостных хроматографов, хроматомасс-спектрометров, ИК-спектрометров и других спектральных приборов, весов, ТОС-анализаторов и др. При этом количество приборов и численность работающего с ними персонала практически не ограничены. Лаборатория осуществляет методическую поддержку предприятий, разрабатывает аттестованные методики выполнения измерений, проводит коммерческие анализы. В настоящее время компания предлагает методики и методические указания для спектральных и хроматографических методов анализа.



Рис. 4а. Теоретические занятия по технике инструментальных методов аналитической химии в учебном центре «АНАЛИТ»



Рис. 4б. Практическая стажировка в лаборатории «АНАЛИТ»



Рис. 4в. Мастер-класс в учебном центре «АНАЛИТ»



Рис. 4г. Мастер-класс в лаборатории «АНАЛИТ»

Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл»: быстро, надежно и достоверно

*Пухова О.Е., Васекина Т.Ф., Ровинская Н.В., Борягина И.В.
АО «НПК «Суперметалл», г. Москва
pukhova.o@yandex.ru*

Введение

В статье представлена деятельность Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» (ИЛ), рассмотрены методы анализа, применяемые для определения состава платиновых металлов, их сплавов и примесных элементов, дано краткое описание основных методик, используемых лабораторией.

Ключевые слова: металлы платиновой группы, примеси, химический состав, анализ.

Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. Е.И. Рывина более 55 лет занимается переработкой сырья драгоценных металлов, производством материалов, изделий и оборудования на основе платиновых сплавов, например стеклоплавильных аппаратов и каталитических систем [1]. Основную долю сырья для производства новой продукции составляют лом и отходы изделий из платиновых металлов, что существенно сокращает расход драгоценных металлов и способствует уменьшению безвозвратных потерь.

Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл» аккредитована в международном органе по аккредитации ААЦ «Аналитика» и выполняет все требования и рекомендации ГОСТ-17025 «Общие требования к компетентности испытательной лаборатории». Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл» обеспечивает оперативный и достоверный контроль химического состава драгоценных металлов и их сплавов, содержания основных, легирующих и примесных элементов на всех этапах производства, подтверждая свою компетентность успешным прохождением межлабораторных сличительных испытаний [2]. Лаборатория располагает современными отечественными и зарубежными средствами измерения, испытательным оборудованием, стандартными образцами, что позволяет осуществлять все необходимые испытания и проводить научно-исследовательские работы по совершенствованию анализа благородных металлов и сопровождать разработки новых технологических и производственных процессов и решений. Испытания осуществляются высококвалифицированными сотрудниками лаборатории, имеющими специальное образование и большой опыт работы с объектами из драгоценных металлов.

Неотъемлемой частью контроля поступающих на переработку сырья и материалов является отбор представительных проб, состав которых характеризует весь объект. Этот процесс реализуется с помощью разработанного в лаборатории стандарта предприятия отбора образцов (СТП). Погрешность (неопределенность) пробоотбора пренебрежимо мала по сравнению с метрологическими характеристиками аттестованных методик.

**AsNa-LoToCa****Ассоциация аналитических центров "Аналитика"****Орган по аккредитации лабораторий
Полноправный член и участник Соглашений
о взаимном признании ILAC и APLAC****Аттестат аккредитации****№ AAC.A.00329****Действителен до
26 июля 2021 г.****Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» удостоверяет, что
Испытательная лаборатория Акционерного
общества «Научно-производственный комплекс
«Суперметалл» имени Е.И. Рывтина»****Юридический адрес: 115184, г. Москва, Озерковская набережная,
дом 22/24, корпус 2****Фактический адрес: 141551, Московская область, Солнечногорский
район, поселок Андреевка****аккредитован(а) в соответствии с требованиями
Международного стандарта****ИСО/МЭК 17025:2005****(ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009).****Аккредитация подтверждает техническую компетентность
в заявленной области аккредитации и функционирование системы
менеджмента качества лаборатории****(см. Официальное заявление ISO-ILAC-IAF от апреля 2017 года).****Область аккредитации приведена в Приложении, являющимся
неотъемлемой частью настоящего аттестата.****Управляющий
органом по аккредитации****И.В. Болдырев
26 июля 2017 г.****119049, Москва, Ленинский проспект д.1/2, корп. 1, офис 1320
+7 (495) 959-93-43, 959-93-33, 959-93-17****Учетная копия № 7**



A*NaLiTiCa

Association of the Analytical Centers "Analitica"
Accreditation Body
Full Member and Signatory to ILAC and APLAC
Mutual Recognition Arrangements
Accreditation certificate

№ AAC.A.00329

Valid till
July 26, 2021

Accreditation Body AAC "Analitica" certifies, that
Testing laboratory of the Joint Stock Company Rytvin

Research and Production Complex Supermetal

Legal address: Ozerkovskaya nab., 22/24, bild.2, Moscow, Russia, 115184

**Actual address: Andreevka, Solnechnogorsky district, Moscow region,
Russia, 141551**

**was accredited in accordance with
the requirements of International Standard**

ISO/IEC 17025:2005

(GOST ISO/IEC 17025 - 2009).

**This accreditation demonstrates technical competence
in the defined scope and operation of
the laboratory quality management system**

(ref. to Joint ISO-ILAC-IAF Communiqué dated April 2017).

**The scope of the laboratory (center) accreditation is described in the
Appendix, which is an integral part of this Certificate.**

**Head of
Accreditation body**



I. Boldyrev
July 26, 2017

**119049, Moscow, Lenninsky prospekt, 1, 2, korp. 1, apt. 1320
+7 (495) 959-93-43, 959-93-20, 959-93-17**

Именная копия № 7



Атомно-абсорбционный (ААА) спектрометр «novAA-330» с пламенным атоизатором (производство Analytik Jena, Германия)

Контроль металлов и сплавов на содержание примесей осуществляется атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционными методами анализа с использованием ГСО и собственных аттестованных методик, не уступающих по метрологическим характеристикам существующим стандартным методикам, а по количеству определяемых примесных элементов иногда и превосходящих их.

Для анализа атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением спектра платинородиевых сплавов, не соответствующих имеющимся ГСО, в испытательной лаборатории разработана унифицированная методика определения примесей, которая учитывает влияние матричных эффектов, а также различие между стандартными образцами, используемыми для построения градуировочных характеристик и реальными образцами. В результате проведенных исследований [3, 4] определению примесей в приготовленных смесях по градуировочным графикам, построенным по стандартным образцам, были определены диапазоны, в которых содержание родия не влияет на определение примесей. Так, сплавы с содержанием родия от 0,1 % масс. до 5 % масс. включительно анализируются по градуировочным графикам, построенным по ГСО Пл, от 5 % масс. до 15 % масс. – по градуировочным графикам, построенным на СОП ПлРд90-10, и от 15 % масс. до 35 % масс. – по градуировочным графикам, построенным по ГСО ПлРд80-20. Таким образом, условия анализа сплавов, составы которых находятся в выбранных диапазонах, оказываются близки к тем, при которых строятся градуировочные характеристики с использованием стандартных образцов.

Контроль примесных элементов, содержание которых выходит за пределы диапазона определения по атомно-эмиссионным методикам, проводится атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией пробы [5, 6]. Массовая концентрация элементов определяется по градуировочным графикам или по методу ограничивающих растворов, комбинируемому с методом добавок, который заключается в установлении содержания определяемого элемента в исследуемой пробе по линейной зависимости абсорбции растворов с добавками меньшего и большего фиксированного количества определяемого компонента. Данный метод применяется также при вероятности нарушения стабильности измерения и в случае анализа сплавов сложного или нестандартного состава.

Вскрытие проб проводится в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1:3) («царской водке») при нагревании. Для сокращения времени проведения испытаний и максимального перевода анализируемых элементов в раствор в случае анализа керамических материалов и сплавов с содержанием родия более 20% масс. вскрытие пробы проводится в аналитических автоклавах. После растворения образцов отгоняются оксиды азота с помощью концентрированной соляной кислоты. Все испытания проводятся с использованием государственных стандартных образцов утвержденного типа с установленными метрологическими характеристиками.



Атомно-эмиссионный спектрометр СПАС-01 с дуговым возбуждением спектра. В качестве источника возбуждения спектров использовался генератор дуги постоянного или переменного тока с силой до 15 А

Платиновые металлы не мешают определению неблагородных элементов, поэтому влияние матричного раствора (раствора платиноидов) учитывается в случае анализа металлов платиновой группы. Испытательной лабораторией разработана и внедрена методика определения массовой доли платины в диапазоне от 0,01 до 3% масс., родия в диапазоне от 0,001 до 0,3% масс. и палладия в диапазоне от 0,0005 до 0,15% масс. в шамотно-керамических материалах [7].

В случае анализа нестандартных сплавов для определения массовой концентрации основных компонентов от 1 до 10% масс. также применяется метод ограничивающих растворов, комбинированный с методом добавок. Содержание платины от 20 до 90% масс. и палладия от 10 до 90% масс. определяется по разработанным в испытательной лаборатории гравиметрическим методикам, комбинированным с атомно-абсорбционным методом. Платина осаждается с помощью хлористого аммония. Получившаяся после прокаливании гексахлороплатината аммония губка растворяется в царской водке. Из полученного раствора отгоняются оксиды азота, и атомно-абсорбционным методом определяется содержание соосадившихся вместе с платиной палладия и родия, а также концентрация платины, оставшаяся в фильтратах после осаждения. Гравиметрическое определение палладия состоит в осаждении его диметилглиоксимом и последующим измерением содержания палладия в маточных растворах [8]. Разработанные методы позволяют значительно сократить время выполнения анализа без потери точности определения макрокомпонентов.



Энергодисперсионный спектрометр «Спектроскан «МАКС-G» (производство ООО «НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург)

Определение основных компонентов в ПлРд-сплавах проводится с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре. Сканирующий кристалл-дифракционный канал позволяет измерять интенсивность излучения определенной длины волны (энергии). Рабочий диапазон длин волн сканирующего канала обеспечивает измерение интенсивностей спектральных линий химических элементов в диапазоне от кальция (20Ca) до урана (92U) от 0,01 до 100% масс. Метод позволяет быстро и без потерь платиновых металлов определить состав анализируемых сплавов.

Используя способ внешнего стандарта, концентрация элемента в пробе рассчитывается прямым сопоставлением интенсивностей аналитических линий, зарегистрированных от пробы и образца сравнения, или с предварительным построением градуировочных графиков. В качестве образцов сравнения используются аттестованные стандартные образцы (ГСО), состав которых соответствует составу большинства анализируемых сплавов ПлРд. Образцы неизвестного или сложного состава анализируются с помощью программы метода фундаментальных параметров, позволяющем проводить количественный анализ без использования стандартных образцов сравнения или с использованием всего одного стандартного образца для каждого типа анализируемого сплава. В качестве стандартного образца в данном случае используются пробы с установленным другими способами составом или специально полученный материал нужного состава.

Для определения золота от 33,0 до 99,5% масс. в лаборатории реализован метод купелирования [9]. На основании этого метода в 2018 году испытательная лаборатория принимала участие в аттестации стандартного образца состава 99,5% масс. золота.

В лаборатории также разработаны спектрофотометрические методы для определения окисленной и неокисленной форм циркония в платине и платинородиевых сплавах, родия в платинородиевых сплавах, платины и палладия в тройных сплавах ПлРдПд.

Сотрудники испытательной лаборатории стремятся к увеличению точности и скорости анализа драгоценных металлов, разрабатывают новые или улучшают старые методы анализа, анализируют различные нестандартные продукты, проводят работы по метрологическому обеспечению качества аналитических процессов. Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл» в своей деятельности ориентируется на потребности производства и решение задач аналитического сопровождения разработок новых технологических процессов и новых материалов.

Литература

1. Васекин В. В., Морозова Л. Э., Ястребов В. А. Достижения ОАО «НПК «Суперметалл» в области разработки и производства продукции из драгоценных металлов // Цветные металлы. 2012. № 5. — С. 31–36.
2. Ровинская Н. В., Лузан С. В. «Аналитическая лаборатория ОАО «НПК «Суперметалл» // Цветные металлы. 2012. № 5. — С. 36–39.
3. Пухова О. Е., Васекина Т. Ф. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 4. — С. 22–26.

4. МВИ СМ-010-2017 «Определение массовых долей примесей в пробах платино-родисвых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии». — М., 2015. — 12 с.
5. МВИ СМ-001-2015 «Определение массовых долей неблагородных металлов, серебра и золота в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом». — М., 2015. — 23 с.
6. МВИ СМ-007-2015 «Определение массовых долей родия, палладия и платины в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом». — М., 2015. — 23 с.
7. МВИ СМ-009-2015 «Методика измерений массовых долей платины, родия и палладия в шамотно-керамических материалах атомно-абсорбционным методом». — М., 2015. — 12 с.
8. Васекина Т.Ф., Борягина И.В., Пятахина Е.С., Ровинская Н.В. Особенности гравиметрического определения палладия в палладийсодержащих объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 1. — С. 15–18.
9. ISO 11426:2014. Ювелирное дело. Определение содержания золота в золотых ювелирных сплавах. Метод купелирования (пробирный анализ). — М., 2014. — 14 с.

VIII Конференция ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов (Лондон, 17–20 марта 2019 г.)

Мальцев А.В., Сёмочкин В.Е., Гохран России

Введение

Торговля драгоценными металлами (в первую очередь, золотом) имеет долгую историю. В течение сотен лет важный центр мировой торговли находился в Лондоне. Поскольку стоимость золота в расчете на массу достаточно велика, торговые операции сопряжены со значительными рисками, в том числе рисками некачественной поставки; полноценная же проверка качества каждого купленного золотого слитка — дело достаточно затратное. Для снижения торговых издержек и повышения доверия к контрагентам было принято решение о создании так называемого Списка «Гуд Деливери» (Good Delivery — «надежная поставка») для включения в него аффинажных заводов, выпускающих слитки золота гарантированного качества. Первый аффинажный завод был включен в Список в 1754 году.

В разные годы за различные аспекты торговли золотом в Лондоне (в том числе и за ведение Списка «Гуд Деливери») отвечали разные организации. В 1987 году Банком Англии была учреждена Лондонская ассоциация рынка драгоценных металлов (ЛБМА, London Bullion Market Association) [1], к которой и перешли полномочия по ведению, обновлению и поддержанию Списков «Гуд Деливери» по золоту и серебру.

В своей деятельности ЛБМА устанавливает требования к аффинажным предприятиям, которые входят в Списки «Гуд Деливери» или намерены в них войти, а также контролирует выполнение этих требований. Требования излагаются в Правилах Системы «Гуд Деливери», они включают в себя:

1. Достаточную историю предприятия (не менее 5 лет);
2. Необходимую стоимость материальных активов (не менее £10 млн);
3. Минимальный объем выпуска продукции (10 тонн/год для золота; 50 тонн/год для серебра);
4. Регулярную (раз в 3 года) проверку компетентности при анализе готовой продукции.

С 2012 года также введены дополнительные требования по так называемому ответственному обращению с золотом, связанные с ужесточением законодательства в части противодействия отмыванию денег и недопущению финансирования терроризма.

Слитки золота и серебра, выпускаемые аффинажными предприятиями из Списка «Гуд Деливери», свободно обращаются на межбанковском рынке драгоценных металлов. Обычно они не подлежат контролю разрушающими методами, и это является конкурентным преимуществом таких предприятий.

Со своей стороны, ЛБМА оказывает аффинажным предприятиям поддержку по нескольким направлениям:

1. Производство и продажа стандартных образцов;
2. Организация межлабораторных сличительных испытаний (МСИ), в сотрудничестве с аккредитованным провайдером (FAPAS);

3. Организация регулярных конференций: ежегодно — «Глобальные конференции ЛБМА по драгоценным металлам»; раз в 2 года — «Конференции ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов» (последние представляют особый интерес для работников аффинажных заводов и аналитических лабораторий).

Общие сведения

8-я Конференция ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов проходила с 17 по 20 марта 2019 года. На ней присутствовали около 200 делегатов из разных стран мира, в основном — руководство и технические специалисты аффинажных заводов.

Следует отметить высокий технический уровень конференции. Каждый докладчик имел обратную связь с аудиторией в режиме реального времени. Обратная связь была организована онлайн через веб-сайт конференции (с доступом через личные смартфоны и планшеты делегатов), при этом проводилось множество голосований и имелась возможность задавать вопросы и поддерживать уже заданные, в том числе весьма острые. Вопросы, набравшие наибольшее количество голосов, озвучивались и обсуждались. Для удобства слушателей им были заранее предоставлены все доклады в электронном виде.

Лекции читались в разбивке по секциям. Секции работали последовательно. Ниже приводится перечень избранных лекций и краткое их содержание.

Секция 1. Вводная часть и работа ЛБМА

1) Вступительное слово (Руфь Кроуэлл, ЛБМА)

Исполнительный директор ЛБМА в открывающей лекции затронула несколько интересных моментов. В частности, она рассказала о том, что Европейский союз разработал регламент по «конфликтным минералам», который относится и к аффинажным предприятиям, и к импортерам золота в ЕС. Согласно данному регламенту, публичные отчеты о «конфликтных минералах» должны в обязательном порядке предоставляться с 1 января 2021 года. В части импортеров, это затрагивает всех, кто импортирует в ЕС свыше 100 кг золота (включая сплав доре, слитки и монеты) — включая аффинажные заводы, монетные дворы, банки, трейдеров, и так далее). Впрочем, входящие в Список «Гуд Деливери» аффинажные заводы уже имеют действующую систему ответственного обращения с золотом, поэтому для выполнения требований ЕС предпринимать какие-либо дополнительные действия им не потребуется.

Также Руфь Кроуэлл коснулась темы отслеживания золотых слитков. В настоящее время прорабатывается инициатива («Gold Bar Integrity») по использованию технологии блокчейна для прослеживаемости цепочки поставок и минимизации рисков мошенничества. На начальном этапе данная инициатива затрагивает только стандартные и килограммовые мерные слитки. Технология поможет снизить риски, возникающие в жизненном цикле слитков, и сможет безопасно сохранять конкретные данные по слитку (бренд, место производства, хранителя и место хранения) на надежной платформе. Разрабатываются как явные, так и неявные контрольные метки. Более подробно данная тема разбиралась позже, в Секции 4.

2) Система «Гуд Деливери» ЛБМА – последние новости (Варша Пейрис, ЛБМА)

Принята 16-я редакция Правил «Гуд Деливери» по золоту и серебру, вступившая в силу в январе 2019 года. Новыми правилами регламентируется, в частности, возможность маркировки пробности основного металла с точностью от 3 до 5 значащих цифр (ранее было жестко регламентировано лишь 4), а также необходимость маркировки месяца выпуска данного слитка (в качестве альтернативы аффинажным заводам доступна опция ежемесячного отчета по электронной почте, с указанием серийного номера последнего выпущенного в конкретном месяце слитка).

Еще одно важное нововведение – обязательное соблюдение разработанного в 2017 году Регламента по ответственному обращению с серебром.

В целом, новая редакция Правил «Гуд Деливери» подлежит тщательному изучению, особенно в свете продолжающегося пересмотра национальных и международных ГОСТ на слитки золота и серебра.

Также стоит отметить, что ЛБМА очень серьезно относится к требованиям по своевременному предоставлению информации от аффинажных заводов. Отмечено, что на данный момент все 100% аффинажных заводов предоставляют необходимую информацию вовремя.

3) Проверка мастерства (Нейл Харби, ЛБМА)

ЛБМА в сотрудничестве с FAPAS ежегодно проводит масштабные МСИ, которые называются «Проверка мастерства» (Proficiency Testing). По золоту они проводятся с 2012 года, по серебру – с 2018-го.

Лаборатории группируются на входящие в Список «Гуд Деливери» (лаборатории аффинажных заводов) и не входящие – в т. ч. пробирные инспекции, правительственные и другие. Участие анонимное, каждой лаборатории ежегодно присваивается свой номер; ЛБМА не имеет информации о том, какая лаборатория под каким номером участвует. В разные годы в МСИ принимали участие от 40 до 63 лабораторий.

Материалы для МСИ готовит компания «Мсталор» (Швейцария). Это золото и серебро пробностью выше 995. Участники проводят анализ на основной компонент и получают оценку (z-score) от 0 и выше. Чем ниже z-score, тем лучше результат.

Таблица 1. Сводные итоги МСИ «Проверка мастерства» ЛБМА/FAPAS в долях от единицы

Au	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
<i>N</i>	40	40	41	49	63	60	49	42
$z < 2$	0,85	0,95	0,88	0,92	0,79	0,58	0,96	0,92
$2 < z < 3$	0,13	0,03	0,10	0,04	0,05	0,13	0,02	0,06
$z > 3$	0,03	0,03	0,02	0,04	0,16	0,28	0,02	0,02
Ag							2018	2019
<i>N</i>							44	41
$z < 2$							0,82	0,85
$2 < z < 3$							0,00	0,05
$z > 3$							0,18	0,10

N – общее число участников.

$z = |(x - x_o)/\sigma_p|$, где x – результат участника, x_o – аттестованное значение основного компонента, σ_p – стандартное отклонение МСИ.

Стоит отметить, что в разные годы перед участниками МСИ ставили достаточно каверзные задачи. В частности, в 2016 году в образец золота был введен цирконий; в 2017 году – индий. Данные примеси не являются типичными для аффинированного золота, и при анализе атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (определение золота по разности 100% и суммы примесей) многие участники не определили наличие данных элементов, что привело к существенной ошибке в результатах. Впоследствии участники учли недостатки в своей работе и в 2018–2019 годах больше их не допускали.

В целом, участие в этих МСИ является очень важным и полезным мероприятием. Помимо обучающего аспекта, оно позволяет лабораториям наглядно оценивать свои компетентность и технические возможности в сравнении с другими лабораториями того же профиля.

Секция 2. Анализ драгоценных металлов

1) Проект по анализу драгоценных металлов (Ю. Заитсу, Монетный двор Японии)

Вдохновившись успехом «Проверки мастерства» со стороны ЛБМА/FAPAS, Монетный двор Японии запустил МСИ по пробирному методу, в качестве объекта анализа выбрано золото с пробностью выше 995. Всего участвовали 11 лабораторий японских аффинажных заводов из списка «Гуд Деливери», результаты оценивались аналогично МСИ «Проверка мастерства». Отдельно учитывался опыт исполнителей. Показано, что результаты последующих МСИ лучше результатов предыдущих, что еще раз доказывает пользу такой аналитической работы.

2) Определение серебра, палладия и платины в необработанном золотом сырье (доре) методом РФА (Майк Хиндс, Королевский монетный двор Канады)

Определение серебра в золото-серебряных сплавах, в общем, является достаточно сложной задачей. Для ее решения требуется комбинировать пробирный метод (купелирование) и атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). В качестве альтернативы предлагается использовать рентгенофлуоресцентный метод (РФА) для прямого определения Ag, Pd, Pt.

Показано, что оптимально использовать волно-дисперсионный РФА с апертурой 12 мм. Состав используемых стандартных образцов при этом необходимо определять с помощью ICP-OES.

В данной работе серебро определяли в диапазоне от 0 до 40%, платину – от 0 до 15%, палладий – от 0 до 11% (при времени интегрирования от 20 до 200 с). Приводятся пределы обнаружения (Ag 0,0065%; Pt 0,0017%; Pd 0,0020%) и пределы количественного определения (Ag 0,2000%; Pt 0,0270%; Pd 0,0330%) для использованной аппаратуры. Калибровочные кривые и сопоставление с результатами альтернативных методов удовлетворительны.

Любопытно, что данный метод был использован для определения платины в золотых монетах Римской империи, с целью отслеживания источника золота для этого государства. Концентрация платины может достигать 0,15%, но в этой работе есть свои сложности, связанные с рельефом самих монет. Предполагается продолжение работы – измерение хорошо известных монет для выявления трендов.

3) *Отбор проб и определение Au и Ag купелированием, в присутствии Fe и Ni (Asahi Refining)*

Описана проблема отбора проб и оценки содержания золота и серебра в сырье, также содержащем железо и никель. Проблема заключается в том, что серебро и железо (или серебро и никель) абсолютно не сплавляются; в расплавленном состоянии их можно смешать, но при застывании металлы разделяются на фазы. При этом, чем больше времени отводится на застывание, тем сильнее разделяются фазы. Соответственно, для наиболее качественного отбора пробы необходимо, чтобы она застывала как можно быстрее. Как вариант, предлагается отбирать пробу из расплава с помощью стеклянной запаянной ампулы — «вакуумной трубки»; но и в ней разделение на фазы все равно происходит.

Показано, что пробирный анализ неоднородной пробы может приводить к разбросу результатов по золоту, достигающему 2,5% (при содержании серебра 12,7% и железа 8,5%). При меньших содержаниях железа или серебра разброс результатов по золоту заметно снижается, то есть можно существенно повысить точность анализа и свести соответствующие финансовые риски к минимуму.

Предложен ряд подходов для удаления железа и никеля из таких материалов.

4) *Техника отбора проб от слитков — «вакуумные трубки» против обычного вычерпывания (Сандра Ратсома, Ранд)*

В лекции проводилось сопоставление результатов отбора проб с помощью «вакуумных трубок» из боросиликатного стекла и черпаков. От расплава золота проба отбиралась обычным методом (зачерпыванием) и «вакуумными трубками». Анализ проб показал, что обычное зачерпывание обеспечивает слегка лучшую прецизионность, а правильность результатов для обоих методов сопоставима. Таким образом, традиционный способ отбора проб оказался лучше инновационного.

Секция 3. Плавка

1) *Аналитические услуги (Белен Моралес, Пробирная инспекция Шеффилда)*

Доклад был посвящен работе пробирной инспекции Шеффилда, куда еженедельно сдаются на переработку десятки килограммов золотого лома, в том числе множество золотых зубов. В результате приходится проводить по 20–40 плавков и анализов в неделю.

Плавку проводят с помощью индукционных печей в графитовых или циркониевых тиглях, с применением таких флюсов, как бура, фторид кальция и смесь меди и оксида меди. В качестве аналитических методов применяют купелирование (при содержании Au > 10%), ICPOES (для Pd, Pt, Au < 10%) и потенциометрию/РФА для определения серебра (> 1%).

Секция 4. Безопасность

1) *Прослеживаемость слитков золота: блокчейн и меры безопасности (Нейл Харби, ЛБМА)*

Было рассказано о текущем состоянии безопасности слитков золота в плане предупреждения мошенничества и оборота фальшивых слитков. На данный момент покупатели могут отчасти гарантировать подлинность слитков работой со знакомыми контрагентами и слитками известных брендов, с проверкой соот-

ветствующих заводов через веб-сайт ЛБМА. Со своей стороны, ЛБМА проводит упреждающий контроль и обеспечивает соблюдение заводами требований, в том числе в отношении ответственного обращения.

Также на подходе новые технические решения: реализация прослеживаемости с помощью технологии блокчейн; регистрации каждого слитка с тем он мог быть впоследствии идентифицирован с высокой степенью уверенности.

На начальном этапе речь идет о стандартных слитках (в первую очередь) и мерных 1000-граммовых. Предполагается оформление стандартов безопасности в 3-м квартале 2019 года, а до введения стандартов будут предварительно определены правила и уполномоченные органы.

Применительно к 1000-граммовым слиткам, сейчас речь идет о создании базы данных по ним, которая впоследствии сможет быть перенесена в блокчейн.

Это весьма интересная и важная тема, за развитием которой следует внимательно следить. **Вполне вероятно, что в перспективе продажа драгметаллов на мировом рынке станет вообще невозможной без привязки слитков к облачной базе данных.**

2) *Прослеживаемость слитков золота: взгляд со стороны аффинажного завода (Алессандро Руффони, Хереус)*

Лекция была посвящена истории выпуска фальшивых монет (с 600 года до н. э.) и слитков, эволюции методов борьбы с фальшивками и способов обойти эти методы. Приведены способы обнаружения вставок из недрагоценных металлов в слитки.

Указано, что наиболее часто подделываются 1000-граммовые слитки.

Что касается борьбы с подделками, одним из перспективных способов является прослеживание конкретного слитка к его производителю – аффинажному заводу.

Аффинажные заводы могут разрабатывать собственные методы предупреждения подделок своих слитков – с помощью серийных номеров, видимых меток, невидимых и скрытых меток, «отпечатков», защиты от фальшивых ссылок на веб-сайты, прослеживания цепочек продаж. Тайная идентификация выпускаемых слитков самим заводом может снять большинство сомнений и вопросов.

Было показано множество фотографий подделок, в том числе слитков со вставками из вольфрама.

Секция 5. Нормативная документация

1) *Физические стандарты слитков золота на Шанхайской золотой бирже (Гу Веньшун, ШЗБ)*

Вице-президент ШЗБ рассказал о самой бирже, открытой в 2002 году. В 2018 году обороты золота составили на ней 67500 т, серебра 834100 т. Принятые биржей физические стандарты на слитки золота состоят из трех элементов: стандарт на само золото, сертификация системы менеджмента аффинажных заводов и гарантия качества. Стандарты распространяются на весь диапазон слитков, включая самые популярные: 1 кг, 3 кг, 12 кг. Действуют нормативы на следующие примеси: Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Sb (критичные для ювелиров).

Заявляется о политике «нулевой терпимости» к нарушениям стандартов, долгосрочном отслеживании качества и проверке импортируемого золота.

Вопрос о перспективах создания в Китае альтернативы Системе «Гуд Деливери» затронут не был.

2) *Стандарты ИСО и обзор деятельности ТК 174 (Крис Валне, Пробирная инспекция компании «Голдсмитс»)*

В презентации перечислялись международные стандарты, разработанные и пересмотренные рабочей группой Технического комитета 174; а также дополнительные международные стандарты, которые разрабатываются или пересматриваются в настоящее время. В частности, разрабатываются ИСО 24018 «Общие требования к 1-килограммовым мерным слиткам золота», ИСО 23345 «Неразрушающее определение пробности энергодисперсионными РФА-анализаторами», ИСО 11596 «Отбор проб от сплавов драгоценных металлов в ювелирной и связанной с ней продукции», ИСО 10713 «Золотые покрытия ювелирных изделий».

Также ТК 174 провел МСИ по определению содержания основного компонента в аффинированной платине пробностью выше 99,9% по стандарту ИСО 15093, для оценки практичности данного стандарта. В презентации представлены некоторые нюансы, полезные для проведения химического анализа.

Отдельно лектор остановился на новом проекте по неразрушающему определению пробности с помощью РФА. Приведены возможные минимальные требования к РФА-анализаторам, которые для этого применяются. Проведено сопоставление результатов пробирного анализа и РФА; показано, что РФА слегка занижает результаты. В перспективе — продолжение таких сравнительных анализов, уже на другом оборудовании.

Секция 6. Стандартные образцы

1) *Последние новости по стандартным образцам 2019 (Майк Хиндс, Королевский монетный двор Канады)*

Стандартные образцы ЛБМА используются для построения градуировочных графиков или для контроля точности при решении сложных аналитических задач. Такими задачами для лабораторий аффинажных заводов является, в частности, прохождение упреждающего контроля со стороны ЛБМА или МСИ «Проверка мастерства».

Выпущенные ЛБМА стандартные образцы AuRM(1-2) и AgRM(1-2) с содержанием основного компонента свыше 99,9% пользовались огромным спросом со стороны лабораторий, работающих на рынке драгоценных металлов, и полностью распроданы. В наличии пока остается небольшое количество образца AuRM3 с содержанием золота около 99,5%.

В настоящее время завершается изготовление и подготовка документов на новые образцы золота AuRM(4-5) (Красцветмет, Россия) и серебра AgRM(4-5) (Танака, Япония). Начало продаж стандартных образцов намечено на середину 2019 года.

В презентации был приведен полный химический состав стандартных образцов золота и серебра. Проверена однородность стандартных образцов, результаты удовлетворительные (по большинству элементов однородность оказалась не хуже, чем в старых образцах).

Отдельно в лекции была затронута совершенно неожиданная тема. Со школьной скамьи все помнят определение килограмма: масса цилиндра из платино-иридиевого сплава, который хранится в Парижском Бюро мер и весов. Очередная Генеральная конференция по мерам и весам в ноябре 2018 года одобрила новое определение килограмма. С 20 мая 2019 года килограмм определяется из точно за-

фиксированного значения постоянной Планка с помощью достаточно сложного устройства — весов Киббла. На данный момент в мире имеется всего 5 действующих экземпляров весов Киббла: во Франции (2 шт.), в Швейцарии, в Канаде и в США.

Особых последствий для индустрии и рынка драгоценных металлов изменение определения килограмма иметь не будет. Однако это изменение будет иметь последствия для обеспечения прослеживаемости измерений, в части создания или верификации национальных эталонов массы.

2) Допирование стандартных материалов в форме порошка примесями через растворы и производство супер-чистого исходного материала платины (Константин Шатных, Александра Гаврилова, Красцветмет)

Речь шла о стандартных образцах платины, разрабатываемых для Лондонского рынка платины и палладия, LPPM: PtRM(1-4). Примеси вводились с помощью растворов, в зависимости от конкретного элемента — некоторые из солянокислых, некоторые из азотнокислых, а несколько элементов (сурьма, кремний и теллур) вводились в платину в виде порошка. Показано, что данный метод приготовления обеспечивает необходимые однородность и концентрации примесей и является пригодным для производства стандартных образцов.

Секция 7. Общие вопросы

1) Использование бескислотной технологии разделения в аффинаже (Джованни Фаоро, ИКОИ)

Лекция была посвящена вакуумной перегонке сплавов драгоценных металлов, которая получила промышленное применение 4 года назад. Сейчас ее применяют на многих аффинажных заводах, и уже получено достаточно данных по техническим характеристикам и возможностям метода на сырье различного типа.

В презентации было приведено очень много конкретных данных по сопоставлению расхода электричества, воды и кислоты для различных исходных сплавов, подлежащих аффинажу. Заявляется об общей эффективности данного способа аффинажа, о снижении потерь и лучшем контроле процесса по сравнению с традиционным аффинажом.

2) Золото и технологии в 2019 году и далее (Тревор Кил, Всемирный совет по золоту)

Презентация была посвящена промышленному использованию золота в мире. Использование этого металла остается актуальным в электронике. Нарастает использование золота в катализаторах и нанотехнологиях (особенно в здравоохранении).

Выводы и итоги

- 1) 8-ю Конференцию ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов можно считать образцовой в плане организации обратной связи докладчиков и слушателей.
- 2) Происходит ужесточение регулирования торговли драгоценными металлами во всем мире (принятие Регламента ЕС, введение требований по ответственному обращению с серебром, разработка методов контроля и прослеживаемости конкретных слитков). Новая инициатива по прослеживаемости стандартных и 1000-граммовых золотых слитков получит документальное оформление в 3-м квартале 2019 года и может вызвать серьезные последствия для рынка драгоценных металлов.

- 3) В январе 2019 года вступила в силу новая редакция Правил системы «Гуд Деливери» ЛБМА. Правила подлежат внимательному изучению.
- 4) Программа МСИ «Проверка мастерства» ЛБМА/FAPAS получила заслуженную популярность и стала примером для аналогичного проекта в Японии. Участие в МСИ полезно не только с точки зрения обучения, но и для проверки своей компетенции.
- 5) Продажу новых комплектов стандартных образцов золота и серебра ЛБМА планирует открыть летом 2019 года.
- 6) С 20 мая 2019 года мы живем с новым определением килограмма.
- 7) В рамках Конференции прочитаны десятки интересных докладов. На момент публикации данной статьи в «Заводской лаборатории» все доклады Конференции в формате *.pdf доступны для скачивания по ссылке [2].
- 8) Следующая конференция пройдет в Лондоне в марте 2021 года.

Ссылки

1. <http://lbma.org.uk>
2. http://www.lbma.org.uk/_blog/lbma_media_centre/post/lbma-assaying-and-refining-conference2019/



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ТЕХНОСФЕРА»

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

по почте: 125319, Москва, а/я 91

по факсу: (495) 956-3346

по e-mail: knigi@technosphere.ru

Как издать свою книгу

Издать книгу – это просто!

Если Вы хотите издать свою книгу или же только задумываетесь над тем, чтобы стать автором, мы поможем воплотить в реальность Ваши идеи.

Издание собственной книги позволит Вам:

- Защитить авторские права на рукопись.
- Отправить ее в Книжную палату Российской Федерации и основные государственные библиотеки.
- Подарить свою книгу друзьям и знакомым, использовать в качестве презентационных материалов.
- Реализовать Вашу книгу в книжных магазинах.

Издательство «Техносфера» – это простой и эффективный ответ на вопрос «Где издать книгу»

- «Техносфера» более 15 лет занимается издательской деятельностью. На нашем счету сотни успешно реализованных проектов по изданию книг различной тематики.
- Издательство «Техносфера» – это профессионалы, превращающие авторский текст в книгу. Мы знаем, как издать книгу, и поможем Вам в этом.
- Мы имеем многолетний опыт сотрудничества с крупнейшими книготорговыми компаниями. Это упрощает реализацию тиража.
- Мы предлагаем нашим авторам гибкие условия сотрудничества.

Издание книги – достаточно сложный процесс, но Вам нужно лишь сделать первый шаг – принести к нам Вашу рукопись. Все остальное сделают специалисты издательства «Техносфера».

Мы предоставим Вам полный пакет библиографических индексов (ББК, УДК, ISBN), который позволит распространить книгу на официальных условиях, попасть в библиотечные каталоги.

Вторичные мишени в энергодисперсионных рентгено-флуоресцентных спектрометрах (Genius IF производства Xepemetrix, Израиль)

*Каменщиков А.Е., Лавренов И.В., Фомин В.Е., «НКЦ «ЛАБТЕСТ», Москва
alexkam@lab-test.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из лучших аналитических методов элементного анализа самых различных проб — твердых веществ, жидкостей и порошков. Описан принцип работы аппаратуры для энергодисперсионного (ЭД) РФА. Обсуждаются способы увеличения чувствительности путем улучшения эффективности регистрации сигнала рентгеновской люминесценции с помощью применения фильтров и вторичных мишеней. Проведены эксперименты при прямом возбуждении образца, а также с применением фильтров и вторичных мишеней. Продемонстрированы примеры практического применения, в которых наблюдается значительное увеличение соотношения сигнал/шум при использовании вторичных мишеней во всем спектральном диапазоне при соответствующем выборе материала мишени. Экспериментально показано влияние материала мишени на интенсивность линий аналитов.

Введение

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭД-РФА) является быстрым, достаточно точным и во многих случаях неразрушающим методом многоэлементного спектрального анализа образцов самой различной природы. Исследуемый материал может быть представлен в виде порошка, спрессованного либо сплавленного диска, жидкости или твердого образца, в целом ряде применений пробоподготовка минимальна. Рентгенофлуоресцентные спектрометры нашли применение в различных областях: экология и охрана окружающей среды (определение тяжелых металлов в почвах, осадках, воде, аэрозолях и др.), геология и минералогия (качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород и др.), металлургия и химическая промышленность (контроль качества сырья, производственного процесса и готовой продукции), ювелирное производство (определение содержания ценных металлов), нефтяная индустрия (определение загрязнений нефти и топлива), пищевая промышленность (определение токсичных металлов в пищевых ингредиентах), сельское хозяйство (анализ микроэлементов в почвах и сельскохозяйственных продуктах), археология (определение элементного состава и датирование археологических находок), искусство (экспертиза), космические исследования (изучение элементного состава небесных тел и др.). ЭД-РФА также широко используется при проведении различных научных исследований.

Методом ЭД-РФА можно определять концентрации элементов от долей ppm в диапазоне атомных масс от Na(11) до U(92), а применение сверхтонких пленок для окошка детектора расширяет диапазон в сторону более легких элементов,

вплоть до F(9). Классический способ добиться увеличения чувствительности при анализе конкретных элементов в тех или иных матрицах состоит в использовании фильтров, изготовленных из различных, заранее подобранных материалов. Однако этого может быть недостаточно для выделения узкой области возбуждения с целью определения наиболее проблематичных элементов в исследуемом образце. Решить возникающие проблемы при анализе различных типов образцов можно с помощью вторичных мишеней. Работу по исследованию свойств и возможностей вторичных мишеней проводили инженеры «НКЦ «ЛАБТЕСТ» в демонстрационной лаборатории компании на спектрометре Genius IF производства Xepemetrix, Израиль [1].

Принцип работы метода

Сегодня в РФА-спектрометрах чаще всего в качестве источников излучения используются рентгеновские трубки (рис. 1). Взаимодействуя с веществом образца, рентгеновское излучение частично поглощается и частично рассеивается. Поглощенный фотон выбивает из внутренней электронной оболочки атома электрон, а на освободившееся место переходит электрон с более высокого энергетического уровня, испуская фотон характеристического излучения, свойственного конкретному химическому элементу (рис. 2). Кванты высокоэнергетического излучения, попадая на энергодисперсионный детектор (см. рис. 1), вызывают в нем пропорциональные их энергиям короткие импульсы напряжения. Эти импульсы затем оцифровываются и суммируются в спектр с помощью многоканального анализатора. В технологии ЭД-РФА не применяются прецизионные оптические системы, что выгодно отличает этот метод от волнодисперсного РФА. Поэтому ЭД-РФА-спектрометры компактны и надежны в эксплуатации.

Программное обеспечение AnalytiX спектрометра Genius IF позволяет автоматически создавать различные процедуры калибровки по стандартным образцам с известными концентрациями. Также в нем реализована возможность определения концентраций без стандартных образцов с помощью метода фундаментальных параметров, в котором расчет содержания элементов производится по встроенным теоретическим зависимостям [2].

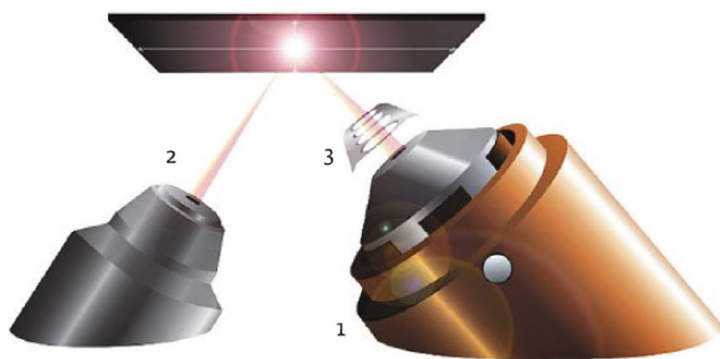


Рис. 1. Принцип работы метода. 1 — рентгеновская трубка; 2 — ЭД-детектор; 3 — набор фильтров

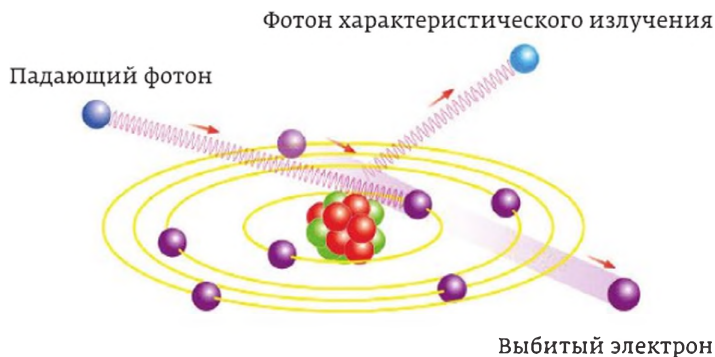


Рис. 2. Возникновение характеристического излучения

В ЭД-РФА очень важным фактором является загрузка детектора. ЭД-детектор способен воспринять ограниченное количество квантов без потери линейности и разрешения, поэтому необходимо максимально уменьшать рассеянное излучение трубки, создающее сплошной фоновый сигнал. Обычно применяют специальные фильтры, которые размещаются на пути рентгеновского пучка, между рентгеновской трубкой и образцом (см. рис. 1). Фильтр поглощает часть излучения в определенном небольшом спектральном интервале, понизив фон там, где расположены пики интересующих нас элементов. Однако в остальных участках спектра фон сохраняется, ухудшая отношение сигнал/шум и загружая детектор. Использование набора вторичных мишеней позволяет значительно улучшить эффективность работы детектора, сохраняя низкий фоновый сигнал во всем диапазоне спектра [3, 4].

Принцип работы вторичных мишеней

Вторичная мишень облучается источником и испускает свое собственное характеристическое излучение аналогично аноду в рентгеновской трубке. На рис. 3 видно, что мишень выступает в качестве источника, излучение от которого попадает на образец.

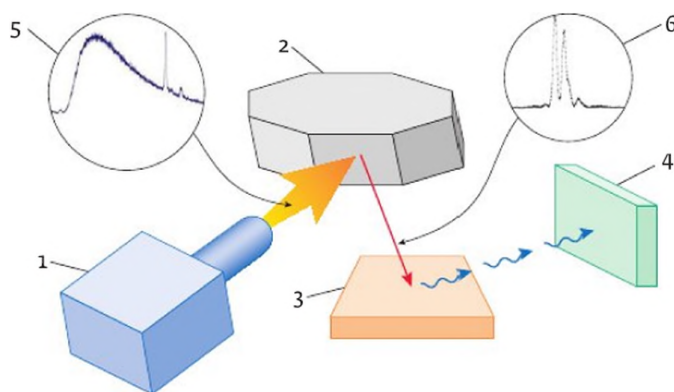


Рис. 3. Принцип работы вторичных мишеней. 1 – рентгеновская трубка; 2 – вторичная мишень; 3 – образец; 4 – SDD-детектор; 5 – первичный спектр излучения трубки; 6 – вторичный спектр излучения материала мишени

Конечно, вторичная мишень рассеивает часть падающего на нее излучения, однако энергия его невелика, поскольку мишени изготавливают преимущественно из тяжелых материалов, в которых преобладает Рэлеевское рассеяние. Необходимое условие работы с вторичными мишенями состоит в том, чтобы энергия рентгеновского излучения от вторичной мишени была выше энергии связи электронов в атомах образца, т. е. энергии возбуждения интересующей нас характеристической линии.

Сравнение спектров излучения, полученных при разных способах возбуждения образца

В качестве исследуемого образца использовали стандартный раствор 100 ppm Mn, Fe, Cu, Zn, As в 2% HNO_3 . Образец помещали в кювету и накрывали защитной пленкой толщиной 4 мкм из ультралена (ultralene), которую фиксировали прижимным кольцом (рис. 4).



Рис. 4. Кювета с образцом

Все измерения проводили на ЭД-РФА-спектрометре Genius IF производства Xepnetrix, Израиль (рис. 5а), в котором реализовано возбуждение образца с восемью программно-управляемыми фильтрами и восемью вторичными мишенями. Управление прибором происходит с помощью встроенного компьютера. Спектрометр оборудован рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт и каруселью на 8 ячеек для образцов (рис. 5б), технические характеристики представлены в табл. 1.



а)



б)

Рис. 5. Спектрометр Genius IF (а); карусель для образцов (б)

Таблица 1. Технологические характеристики исследовательского оборудования

Наименование спектрометра	Genius IF
Диапазон обнаружения элементов	Na(11)–U(92)
Диапазон концентраций	От долей ppm до 100%
Рентгеновские трубки	Rh/Ag/Mo/W/Pd-аноды
Рентгеновская трубка	50 кВ, 50 Вт
Стабильность источника	0,1%
Тип окошка детектора	Be
Карусель	8 позиций
Рабочая среда	Воздух/Вакуум/Гелий
Количество фильтров	8
Вторичные мишени	Si, Ti, Fe, Zn, Ge, Zr, Mo, Sn
Сменный коллиматор	0,3–3,0 мм
Питание	110–230 V AC 50/60 Hz
Размеры камеры	22×22 см, глубина 5 см
Программное обеспечение	Analytix advanced package (Microsoft Windows OS)
Габаритные размеры	55×55×32 см
Вес	50 кг



Рис. 6. Интерфейс программного обеспечения Analytix

Данные обрабатываются с помощью программного обеспечения AnalytiX (рис. 6) с автоматической идентификацией пиков элементов в получаемых спектрах и вывода меню в виде таблицы химических элементов с отображением оптимальных фильтров, которые стоит использовать при исследовании содержания конкретных элементов в образце.

Методы получения характеристических спектров элементов

Прямое возбуждение образца

На рис. 7 представлен спектр, полученный в результате прямого возбуждения. Высокий фон делает подобный режим съемки непригодным для определения малых концентраций многих элементов в образце. Такой высокий уровень шумов обусловлен рассеянием на образце излучения, приходящего от рентгеновской трубки.

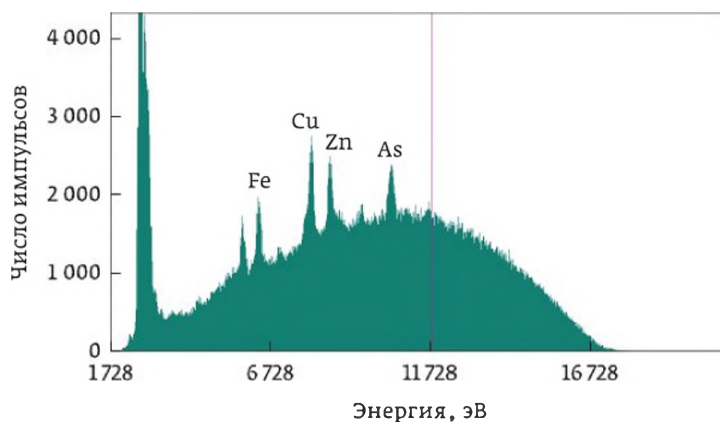


Рис. 7. Рентгеновский спектр, полученный в режиме прямого возбуждения

Из-за высокого фонового сигнала этот режим подходит в качестве обзорного для качественного определения интересующих элементов в образце. Низкое соотношение сигнал/шум снижает чувствительность количественного анализа, и обнаружение некоторых легких элементов становится невозможным.

Съемка с использованием фильтра

На рис. 8 представлен спектр, полученный при съемке с использованием железного фильтра. Фильтр вырезает из спектра люминесценции полосу поглощения материала фильтра (выделена желтым цветом) и понижает фон в этой зоне. В остальных же участках спектра фон сохраняется.

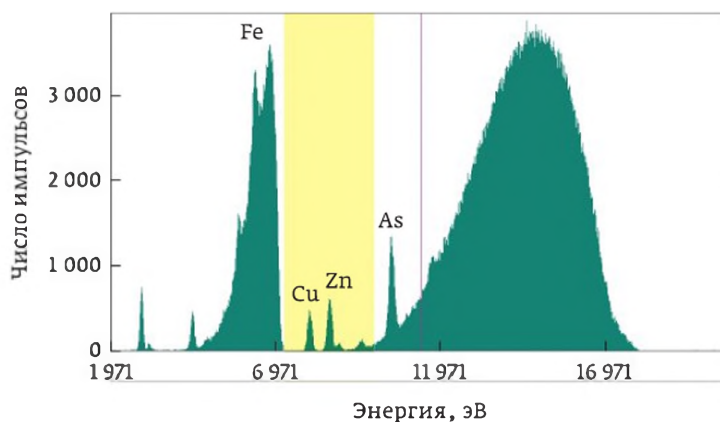


Рис. 8. Рентгеновский спектр, полученный с использованием Fe-фильтра

Этот режим съемки оптимален для элементов атомными номерами в интервале $A = 1,05 - 1,2$ от атомного номера материала фильтра. Недостаток метода — локальное понижение фона в зоне поглощения материала фильтра, в то время как в других частях спектра фоновый сигнал остается прежним, что делает невозможным одновременное наблюдение большого количества элементов.

Съемка с использованием вторичной мишени

На рис. 9 представлен спектр люминесценции, полученный при съемке с циркониевой вторичной мишенью. Вторичная мишень переизлучает спектр трубки в виде узкой характеристической линии. Подобный вид энергетического спектра излучения позволяет обеспечить очень низкий фон практически во всем диапазоне, повышая чувствительность обнаружения большего числа элементов, чем при использовании фильтров (зона выделена желтым).

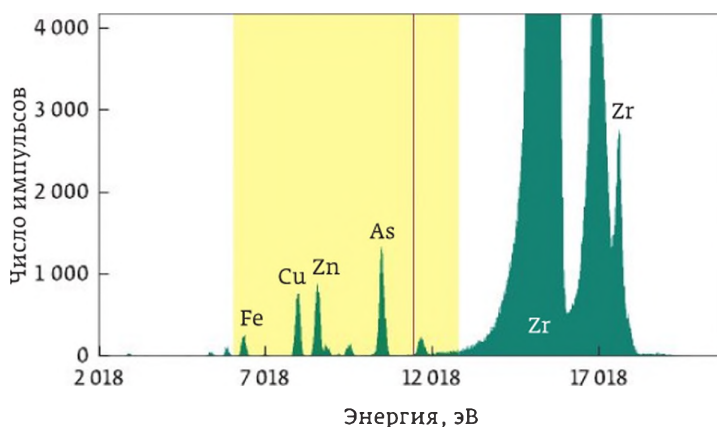


Рис. 9. Спектр люминесценции, полученный с использованием Zr-вторичной мишени

Способ оптимально подходит для съемки элементов с атомными номерами в интервале $A = 0,5-0,95$ от атомного номера материала мишени. Использование вторичных мишеней при анализе обеспечивает очень низкий фон и, соответственно, высокое значение отношения сигнал/шум. Однако атомы с номером $A_i \geq A_{\text{мишени}}$ не будут возбуждаться, поэтому необходим подбор материала мишени для обнаружения интересующих элементов в каждом конкретном измерении.

Влияние материала мишени на интенсивность линий аналитов

Чтобы понизить предел обнаружения и повысить значение соотношения сигнал/шум, необходимо правильно подобрать материал мишени для конкретного измерения. На рис. 10а–е наглядно продемонстрировано влияние атомного номера материала мишени на вид получаемого спектра. Важно отметить, что правильный подбор мишени позволяет увидеть низкие концентрации некоторых элементов в образце, которые невозможно обнаружить при иных режимах съемки. В качестве исследуемого образца был выбран стандартный раствор 100 ppm As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn в 2% HNO_3 .

На приведенных спектрах видно, что чем ниже атомный номер материала мишени, тем выше интенсивность линий для легких элементов. Только после использования германиевой (рис. 10г) мишени можно обнаружить присутствие в растворе низких концентраций Ca, а различить Ti удалось лишь с помощью железной мишени (рис. 10е). Анализ полученных спектров еще раз доказывает необходимость вторичных мишеней для обнаружения низких концентраций легких элементов.

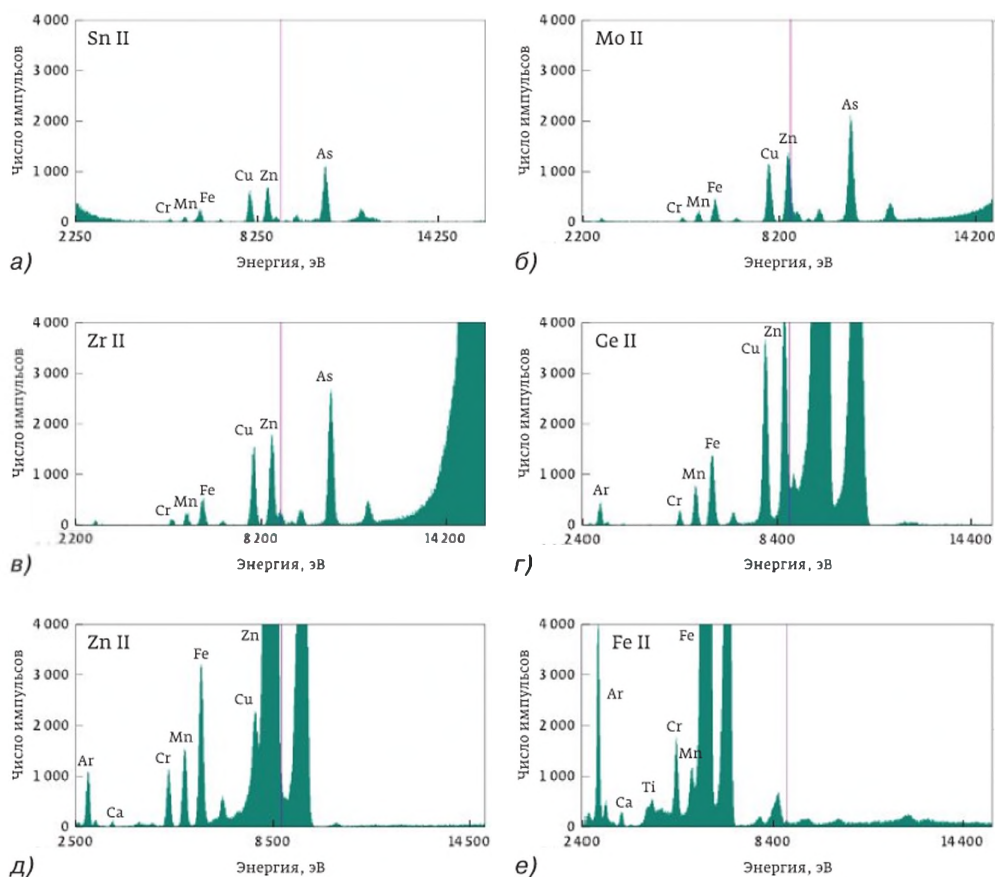


Рис. 10. Спектр с Sn(50)-мишенью (а); спектр с Mo(42)-мишенью (б); спектр с Zr(40)-мишенью (в); спектр с Ge(32)-мишенью (г); спектр с Zn(30)-мишенью (д); спектр с Fe(26)-мишенью (е)

В приборе также встроены мишени из Si(28) и Ti(22) для определения элементов, близких по атомной массе к Na – нижней границе диапазона чувствительности метода ЭД-РФА.

Обратим внимание, что при использовании мишени из материалов с атомным весом легче Zr (рис. 10в–е) появляется пик аргона, который, конечно, не содержится в образце. Его характеристическая линия происходит из находящегося в камере воздуха, который также способен к флуоресцентному излучению. Линия от аргона может снижать чувствительность прибора в области легких элементов, однако эта проблема легко решается вакуумированием рабочей камеры или продувкой ее гелием. Эти функции уже встроены в спектрометр Genius IF, поэтому вместе со спектрометром предусмотрена поставка вакуумного насоса и/или гелиевых баллонов.

Примеры спектров с использованием вторичных мишеней

Продemonстрируем преимущества использования вторичных мишеней на примерах реальных исследовательских образцов.

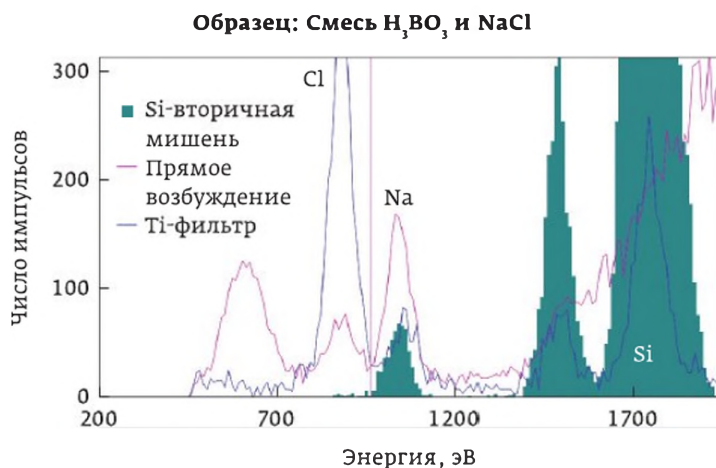


Рис. 11. Спектр смеси H_3BO_3 и NaCl

На рис. 11 видно, что использование кремния в качестве вторичной мишени позволяет значительно повысить значение соотношения сигнал/фон для легких элементов, в частности Na .

Образец: CuSO_4 в водном растворе, одноэлементная матрица

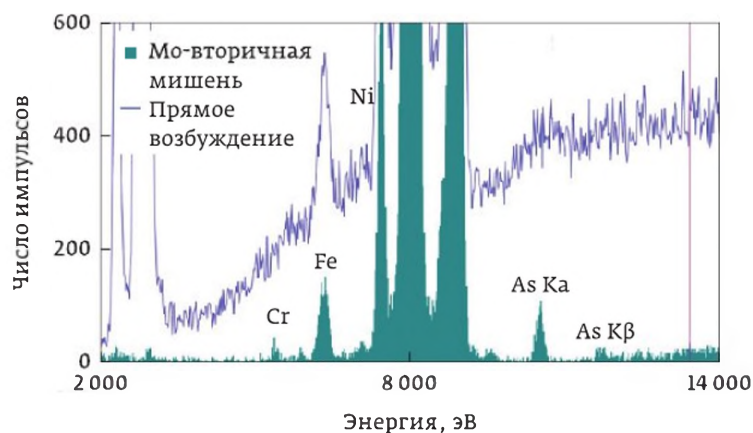


Рис. 12. Спектр CuSO_4 в водном растворе

На рис. 12 видно, что спектр образцов в водном растворе содержит рассеянное излучение трубки, что вызывает высокий уровень фона. Использование Мо-вторичной мишени позволяет устранить фон от рассеянного излучения во всем спектральном диапазоне.

При исследовании образцов, содержащих элементы, чьи характеристические линии находятся очень близко, возникают проблемы в различении этих линий, т. к. часто они накладываются друг на друга. Спектр на рис. 13 показывает, что использование Sn -вторичной мишени позволило выделить пик $\text{As K}\beta$, что дает возможность определять низкие содержания As в присутствии Pb .

Образец: латунь CDA443

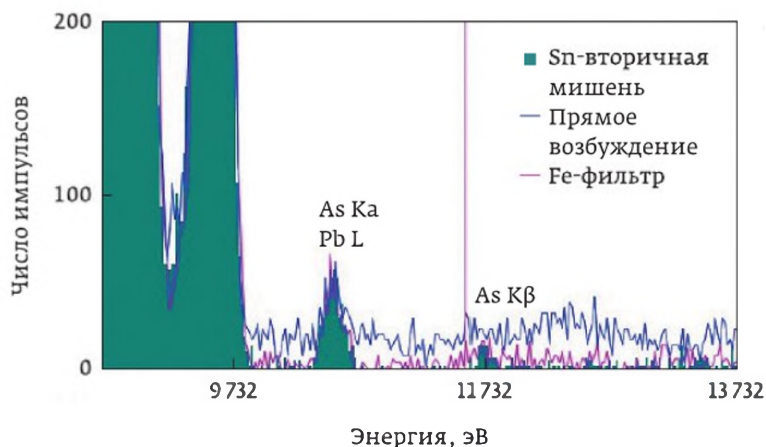


Рис. 13. Спектр латуни CDA443

Образец: геологические пробы

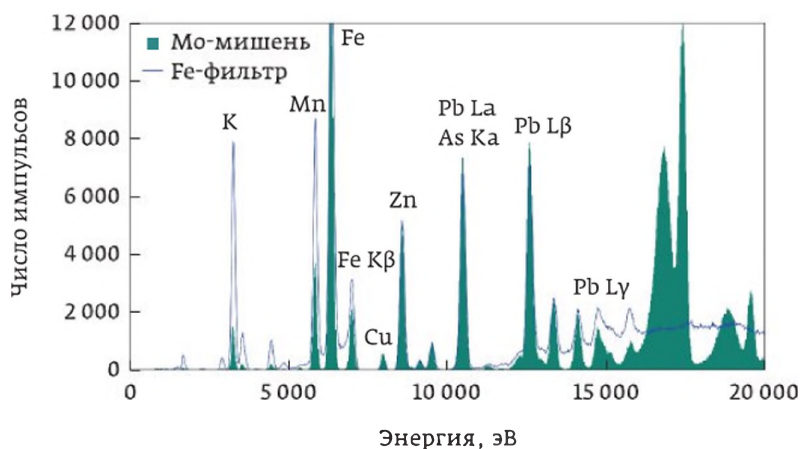


Рис. 14. Спектр геологического образца

На рис. 14 видно, что использование Мо-вторичной мишени позволяет охватить более широкий диапазон спектра и одновременно определять с высокой точностью большее количество элементов, чем использование фильтра, что может быть особенно важно при высокой рабочей загрузке прибора.

Выводы

Использование вторичных мишеней для ЭД РФА является необходимым условием для определения некоторых элементов в образцах. Переизлучение спектра рентгеновской трубки в виде узкой характеристической линии материала позволяет очень сильно понизить фоновый сигнал, что может иметь решающее значение в определении низких концентраций аналитов.

Таким образом, рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ попадает в арсенал методов анализа благородных металлов в части определения их малых содержаний и примесей.

Применение вторичных мишеней позволило расширить пределы обнаружения метода без внедрения принципиальных усложнений конструкций ЭД-спектрометров, что является их большим преимуществом как с точки зрения улучшения аналитических характеристик, так и с позиции экономической выгоды.

Литература

1. Embong Z., Wagiran H. Optimization of a Spectrometry for Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis by X-ray Tube in Combination with Secondary Target for Multielements Determination of Sediment Samples // University Of Technology Malaysia. 2015. — P. 111–118.
2. Bower P. Theory of XRF // PANanalytical BV. 2003. № 3. — P. 1–62.
3. Dr. Rousseau R. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results // The Rigaku Journal. 2001. V. 18. № 2. — P. 33–47.
4. Jenkins R., Gilfrich J.V. Figures-of-merit, their philosophy, design and use // X-Ray Spectrometry. 1992. V. 21. № 6. — P. 263–269.

Производство книг на заказ
Издательство «ТЕХНОСФЕРА»
125319, Москва, а/я 91
тел.: (495) 234-01-10
e-mail: knigi@technosphera.ru

Реклама в книгах:

- модульная
- статьи

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosphera.ru>

Аналитический контроль благородных металлов

коллективная монография
под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко

Подписано в печать 25.10.19
Компьютерная верстка – ИП Автушенко Р.В.
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев
Дизайн – Н.И. Семячкина
Выпускающий редактор – О.Н. Кулешова
Ответственный за выпуск – С.А. Орлов

Формат 70×100/16
Гарнитура «Ньютон»
Печ. л. 25. Тираж 500 экз. Зак. № Т-554
Бумага офсет №1, плотность 80 г/м².

Издательство «ТЕХНОСФЕРА»
Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета
в типографии АО «Т 8 Издательские Технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д.42