Методы и объекты химического анализа, 2008, т. 3, № 1, С. 175–177.

Сорбционно-спектроскопическое определение золота, платины и палладия в пробах вторичного сырья с применением метода атомно–эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой

В. И. Маншилин[1], А. И. Дорошенко[1], Е. К. Винокурова[1], С. А. Капелюшный[2]

[1]Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов пр. Лагутенко, 14, 83086 г. Донецк; e-mail: ifhl@ikm.com.ua
[2]Государственное предприятие "Донецкстандартметрология", ул. Челюскинцев, 289, 83121 г. Донецк; e-mail: standart@csms.dn.ua

Поступила: 09 августа 2007 / Принята к опубликованию: 16 января 2008

Предложена методика селективного отделения золота, платины, палладия от матричных элементов сорбцией аналитов на смоле АВ-17 (при pH=1,0–1,5) в виде хлоридных анионных комплексов в пробах вторичного сырья. Разработана и аттестована методика определения массовой доли 0,00010–0,002% золота, платины, палладия атомно-эмиссионным с индукционной плазмой (АЭС с ИнП) методом.

***V.I. Manshilin, A.I. Doroshenko, E.K. Vinokurova, S.A. Kapelushniy. Sorption spectrometric determination of gold, platinum, palladium in secondary raw material samples using ICP atomic emission spectrometry** – It is proposed the method of selective separation of gold, platinum, palladium from matrix elements by the analites sorption on the AB-17 resin (at pH = 1,0–1,5) in the form of chloride anion complexes in the samples of secondary raw materials. The system of determination of mass fraction 0.00010–0.002% of gold, platinum, palladium is developed and certified using Inductively Coupled Plasma (ICP)*

Ключевые слова: *золото · платина · палладий · сорбционно-спектрометрическое определение*
Keywords: *gold · platinum · palladium · sorption spectrometric determination*

Важнейшим источником сырья драгоценных металлов (ДМ) в Украине является вторичное сырье: электронный лом, шлаки, шламы, клинкер и другие отходы. Вторичное сырье, как правило, богаче по содержанию ДМ, чем первичная руда, но оно значительно сложнее и более изменчиво по своему химическому составу. При переработке вторичного сырья также образуются отходы, содержащие ДМ, которые подвергаются дальнейшей переработке. Для контроля эффективности извлечения ДМ ("металлургический баланс") необходимо обеспечить надежными методиками все стадии процесса производства: от входного контроля сырья до контроля качества готовой продукции, а также отходов производства.

Данная работа – это попытка разработать "универсальную" методику определения золота, платины и палладия, пригодную как для входного контроля сырья, так и для анализа полуфабрикатов и отходов производства.

Оборудование и методы исследования

В работе использовали АЭС с ИнП спектрометр "PS-4" (Baird, США), некоторые характеристики которого приведены в таблице 1.

Автоматическая настройка полихроматора осуществляется по излучению ртутной лампы ("центровка полихроматора").

Ход анализа. Навеску пробы вторичного сырья массой 5–10 г предварительно обжигают при температуре 500–600°С при хорошем доступе воздуха, затем растворяют в смеси кислот (HNO_3, HCl). Нерастворимый остаток обрабатывают фтористоводородной кислотой при нагревании до удаления кремния. Объединенный раствор анализируемой пробы упаривают досуха, а затем приливают хлористоводородную кислоту и снова упаривают. Упаривание повторяют трижды. Сухой остаток растворяют при нагревании в 100 $см^3$ хлористоводородной кислоты (0,033 моль/$дм^3$), фильтруют полученный раствор в коническую колбу, контролируют pH фильтрата. В колбу с анализируемым раствором добавляют 0,3–0,5 г анионита АВ-17 и перемешивают на механическом встряхивателе в течение часа. Затем анионит АВ-17 отфильтровывают, промывают, помещают в стакан, добавляют (10–15) $см^3$ раствора тиокарбамида и нагревают на кипящей водяной бане

© В. И. Маншилин, А. И. Дорошенко, Е. К. Винокурова, С. А. Капелюшный

Таблица 1. Рабочие характеристики спектрометра "PS-4" (Baird, США)

Спектральная область полихроматора, нм	170–800
Золото	242,7 нм
Платина	265,9 нм
Палладий	363,4 нм
Рабочая частота генератора, МГц	27,12
Максимальная выходная мощность генератора, кВт	2,5
Оптимальная мощность генератора, кВт	1,25
Тип распылителя	уголковый
Оптимальный расход аргона, $дм^3$/мин:	
охлаждающего	14
плазмообразующего	0,69
транспортирующего аэрозоль	0,84
Расход анализируемого раствора, $см^3$/мин	1,4

в течение 30 минут. После охлаждения полученный раствор (10–25) $см^3$ анализируют методом АЭС с ИнП. Градуировочные растворы проводят через весь ход анализа.

Результаты и их обсуждение

Прямое определение ДМ (без отделения от матричных элементов) часто невозможно из-за сложного, а порой – и неизвестного состава анализируемых объектов. Наиболее простым и эффективным методом отделения и концентрирования ДМ, по нашему мнению, является сорбция. Как следует из анализа данных литературы, золото, платина и палладий при pH от 1,0 до 1,5 [1, 2] находятся в виде прочных хлоридных анионных комплексов типа $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, а родий – в виде смеси аквахлоридных и полиядерных комплексов различного состава [3]. При проведении предварительных исследований в качестве сорбентов для золота, платины, палладия и родия были апробированы аниониты АВ-16ГС, АВ-17, АН-1, АН-2ФН, ЭДЭ-10П. Было установлено, что лучшим сорбентом для одновременного извлечения золота, платины и палладия является анионит АВ-17 (главная функциональная группа – $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$). В статическом режиме сорбционная емкость анионита АВ-17 достаточно высокая: Au и Pt – 80; Pd – 70 мг/г сухой смолы. Анионит АВ-17 давно выпускается промышленностью, доступен и недорог. Родий в этих условиях (pH 1,0–1,5) вышеуказанными анионитами не сорбируется. Сорбция ДМ на АВ-17 из хлоридных растворов осуществляется в статическом режиме при комнатной температуре и механическом перемешивании. Зависимость величины сорбции аналитов от времени перемешивания представлена на рис 1. Как видно из рисунка, золото уже через 30 минут сорбируется практически полностью (на 97%), а для платины и палладия равновесие устанавливается в течение часа: за это время сорбируется 96% платины и 90% палладия. Предварительными опытами показано, что медь, никель, железо, цинк, олово, свинец, кадмий, алюминий, марганец, кремний, щелочные и щелочноземельные элементы в этих условиях практически не сорбируются и не мешают последующему определению аналитов атомно-эмиссионным с индукционной плазмой (АЭС с ИнП) методом при соотношении до 100000:1 (в анализируемом элюенте содержание, как правило, не более 1 мг матричного элемента). Серебро сорбируется на АВ-17, но не мешает определению ДМ методом АЭС с ИнП при его содержании в навеске пробы до 100 мг. При более высоком содержании серебра может образоваться

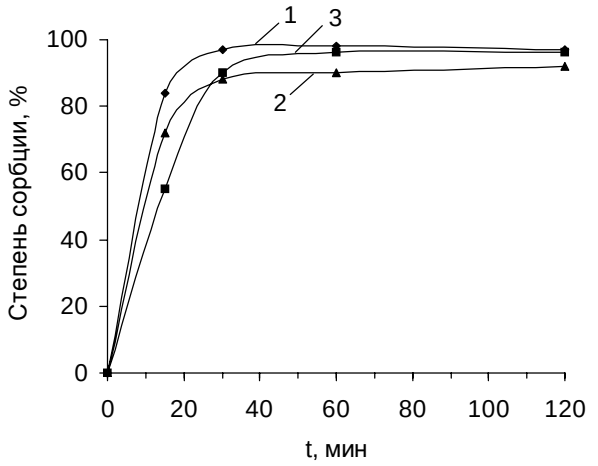

Рис. 1. Зависимость степени сорбции золота (1), палладия (2) и платины (3) от времени контакта с АВ-17.

осадок хлорида серебра, способный частично адсорбировать палладий.

Сорбция серебра на аниоците АВ-17 не мешает сорбции золота, платины и палладия, т.к. они образуют гораздо более прочные соединения с функциональными группами $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$, чем серебро. Переведение ДМ из анионита АВ-17 в анализируемый раствор возможно после термического или "мокрого" озоления смолы. "Мокрое" озоление АВ-17 с помощью смесей кислот (H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$) – процесс очень длительный, а термическое озоление может сопровождаться потерями ДМ [4] и образованием хлопьев золы в конечном объеме (10–25 см^3) анализируемого раствора. Десорбция ДМ с анионита АВ-17 позволяет получать раствор аналитов, практически свободный от матричных элементов (остаются лишь следовые количества железа, свинца и серебра.) Поскольку ДМ образуют прочные комплексы с функциональной группой $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$, в качестве элюента был выбран раствор тиокарбамида. Предварительными опытами установлено, что наиболее эффективным элюентом является водный раствор тиокарбамида с концентрацией 20 г/дм^3. Комплексные соединения платины являются кинетически инертными, поэтому десорбцию проводили в статическом режиме при нагревании на кипящей водяной бане. Десорбция ДМ протекает практически полностью уже через 30 минут: платины – на 96%, золота – на 97%, палладия – на 99% (рис. 2).

Разработанная методика аттестована совместно с ГП "Донецкстандартметрология" (аттестат № 3-05 от 13.12.2005 г.), метрологические характеристики представлены в таблице 2.

Контроль точности результатов анализа был выполнен по синтетическим смесям (два состава) как указано в [5].

Можно обратить внимание на тот факт, что концентрация ДМ в анализируемом элюенте достаточно высока (≥ 1 мкг/см^3), что позволяет значительно расширить диапазон определяемых массовых долей ДМ в случае применения более чувствительных методов. Кроме этого, принципиально возможен анализ и самого концентрата ДМ на АВ-17 в виде суспензии.

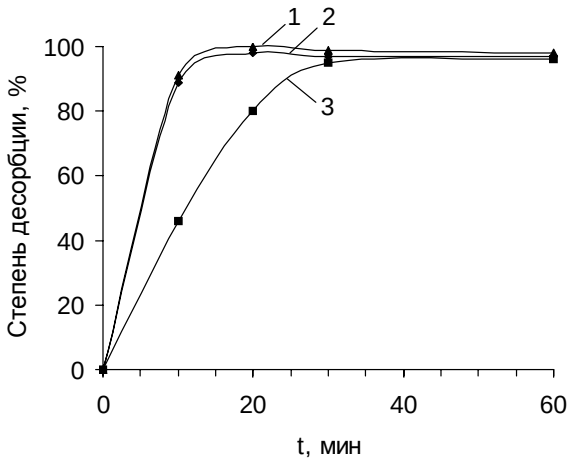

Рис. 2. Зависимость степени десорбции палладия (1), золота (2) и платины (3) от времени контакта с раствором тиокарбамида (20 г/дм^3).

Предлагаемая методика апробирована на реальных объектах и широко применяется на практике при отработке новых технологий извлечения ДМ из нетрадиционных видов сырья. Работа выполнена за счет собственных средств института.

Литература

1. *Пробоотбирание* и анализ благородных металлов. Справочник. Под ред. И.Ф. Барышникова – М.: Металлургия, 1978. – 430 с.
2. *Бимиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. – М.: Мир, 1969. – ч. 1. – 296 с.
3. *Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Тихонова Л.П., Сварковская И.П.* Особенности сорбции хлоридных комплексов платиновых металлов активными углями // Укр. хим. журн. – 2002. – 68, № 6. – С. 79–83.
4. *Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид К.Г., Гребнева О.Н., Золотов Ю.А.* Разложение проб при определении платиновых металлов в углеродистых породах // Журн. аналит. химии. – 1997. – 52, № 2. – С. 150–153.
5. *ГОСТ* 22864 Благородные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа.

Таблица 2. Метрологические характеристики предлагаемой методики (n = 30, P = 0,95)

Диапазон измерений массовой доли элемента, %	Абсолютная погрешность измерений,%	Нормативы точности (d_3),%
0,00010–0,00050	± 0,00005	0,0001
0,0005–0,0020	± 0,0001	0,0002

Примечания: n – число результатов анализа, каждый из которых получен как среднее арифметическое из трех параллельных определений (навесок); d_3– повторяемость (сходимость) трех результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.