

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
2. 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.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
5. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

Поступила 13.04.2012 г.

УДК 544.653.22

ПРИМЕНЕНИЕ In В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛА-АКТИВАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: emg87@mail.ru

Предложен способ определения платины в золотосодержащем сырье методом инверсионной вольтамперометрии. В связи с тем, что платина не окисляется с поверхности графитового электрода, в качестве металла-активатора предложен индий. Показано, что при соотношении содержаний индия и платины 50000:1 на вольтамперной зависимости образуется максимум, который может быть использован в аналитических целях. Ионы золота (III) в растворе оказывают мешающее влияние при определении платины в геологических объектах. Золото, присутствующее в минеральном сырье, восстанавливали, используя ультрафиолетовое облучение.

Ключевые слова:

Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный сплав, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:

Indium, platinum, intermetallic compound, binary alloy, stripping voltammetry.

Введение

Из литературных данных известно, что определение низких содержаний платины (IV) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) возможно только после электровосстановления ее ионов в сплав с электроотрицательным металлом с последующим селективным электроокислением из сплава электроотрицательного компонента. В работе [1] показана возможность ИВ-определения платины после ее электроконцентрирования в сплав со свинцом, кадмием и медью. Более низкие содержания платины в рудах удается определить методом ИВ при электроконцентрировании ионов платины в сплав с ртутью [2, 3]. В работе [4] описана методика ИВ-определения платины в минеральном сырье по максимуму селективного электроокисления ртути из интерметаллических соединений (ИМС) с платиной. Недостатком всех этих методов является появление на вольтамперных зависимостях нескольких максимумов, обусловленных селективным электроокислением электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС с платиной. Ранее [1] для количественного определения платины в водных растворах измеряли площадь под максимумами.

Целью работы было количественное определение платины в золотосодержащем сырье при использовании индия в качестве металла-активатора с измерением высоты максимума тока после электроконцентрирования его в сплав с платиной.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперметрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике [5]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией электрода в течение 60 с при 1,05 В. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 см³. Платину (IV) определяли на фоне 1 М HCl. Основные растворы, используемые для оценки содержания платины в пробе, готовили разбавлением стандартных образцов 1 М HCl. Все реактивы использовали в ходе пробоподготовки марки «х.ч.» или «ос.ч.». Приготовленные растворы осуществлялось с использованием бидистиллированной воды. Измерения проводи-

лись при нормальных условиях. В качестве источника ультрафиолетового облучения (УФО) применяли ртутную лампу низкого давления, мощностью 20 Вт, основной спектр ~ 254 нм, плотность светового потока 6 мВт/см^2 , расстояние от источника излучения до раствора 10 см. Измерения освещенности проводились люксметром AR813A. Для контроля точности результатов анализа использовали стандартные образцы сульфидных медно-никелевых руд ГСО 927-76 (ВП-2) и ГСО 519-88 (СТ-2), ГСО 2532-83 (ШТ-1), ГСО 8772-2006 (СОП 108.1).

Результаты и их обсуждение

Определение платины (II и IV) в растворах с использованием инверсионной вольтамперометрии возможно только с электроотрицательным металлом осажденным на поверхность графитового электрода с последующим селективным электроокислением сплава. В качестве электроотрицательного металла был выбран индий, фоновый электролит – 1 М HCl, потенциал электролиза $E = -1,2$ В, время электролиза $\tau_s = 100$ с, скорость развертки 80 мВ/с . Вольтамперные зависимости электроокисления осадка индия приведены на рис. 1.

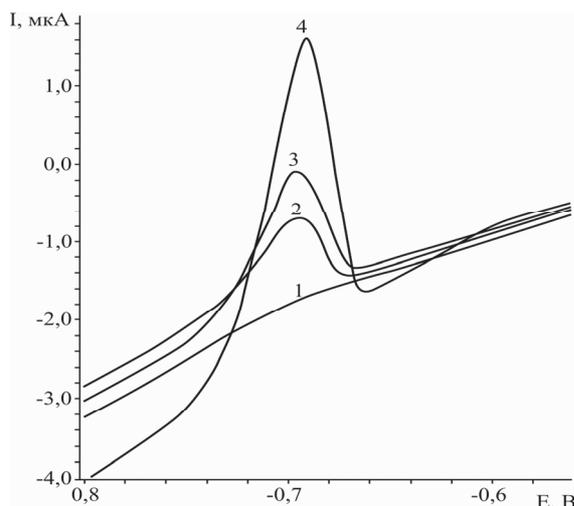


Рис. 1. Вольтамперные зависимости электроокисления индия с поверхности графитового электрода, $C_{\text{In(III)}}$, г/дм³: 1) 0,0; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,5

Как видно из рис. 1, анодный максимум тока индия с поверхности графитового электрода наблюдается при потенциале $-0,7$ В.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала электроконцентрирования от тока анодного максимума индия ($C_{\text{In(III)}} = 0,5 \text{ г/дм}^3$).

Как видно из рисунка наибольшее значение тока анодного максимума индия наблюдается при потенциале $-1,2$ В.

При совместном электроконцентрировании платины с индием на анодной вольтамперной зависимости наблюдаются несколько максимумов [6], зависящих как от концентрации ионов платины (IV) в растворе. Данные максимумы образуются при соотношении концентраций In:Pt в растворе начиная с 5000:1 соответственно.

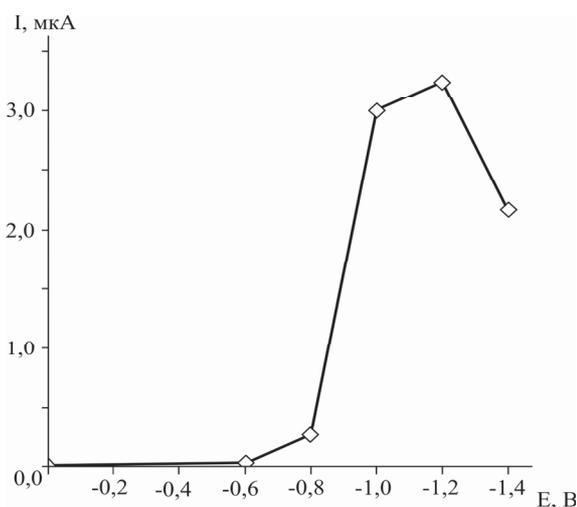


Рис. 2. Зависимость тока электроокисления осадка индия при изменении потенциала электроконцентрирования

При определении содержаний ионов платины в растворе использовать несколько анодных максимумов не удобно, т. к. необходимо проводить измерение площади под всеми максимумами. Замечено, что количество максимумов на анодной вольтамперной зависимости не зависит от потенциала электроконцентрирования, но зависит от соотношения концентраций ионов индия и платины в растворе. При соотношении компонентов в растворе больше, чем $C_{\text{In}}:C_{\text{Pt}} = 50000:1$, на вольтамперных зависимостях наблюдается только один максимум электроокисления индия из ИМС с платиной (рис. 3).

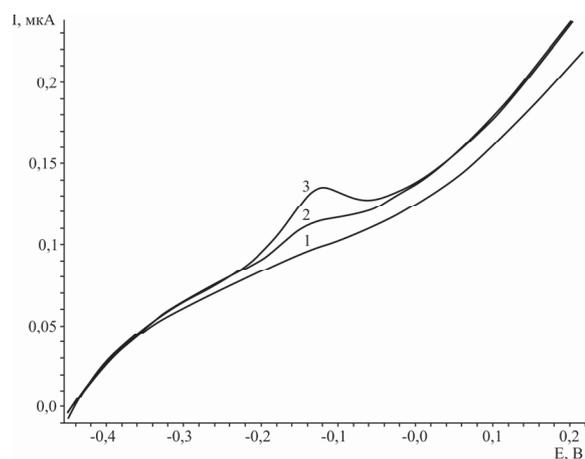


Рис. 3. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка индий-платина с поверхности графитового электрода – $C_{\text{In}}:C_{\text{Pt}} = 50000:1$. Кривая 1 – фон 1 М HCl, кривая 2 – добавка платины (IV) $0,02 \text{ мг/дм}^3$, кривая 3 – добавка платины (IV) $0,04 \text{ мг/дм}^3$

Из рис. 3 видно, что потенциал максимума селективного электроокисления индия из ИМС с платиной равен $-0,14$ В. Все дальнейшие исследования проводились при содержании ионов индия в растворе $0,5 \text{ г/дм}^3$.

В работе [6] показано, что наблюдаемый анодный максимум при потенциале $-0,14$ В отвечает интерметаллическому соединению состава PtIn и процессу селективного электроокисления индия из данного ИМС с платиной.

На рис. 4 представлена зависимость тока селективного электроокисления индия из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

Как видно из рис. 4, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между током анодного максимума и концентрацией ионов платины (IV) в растворе на всем участке изученных концентраций. Полученный линейный диапазон концентраций может быть использован для определения содержания платины в минеральном сырье.

Для перевода платины из минерального сырья в раствор использовали смесь кислот, готовящуюся из 37 % HCl и 100 % HNO₃ в соотношении 3:1. После упаривания раствора до минимального остатка и разбавления дистиллированной водой, полученную смесь фильтровали через фильтр «синяя лента». Затем осаждали мешающие компоненты пробы 3 % раствором NaOH. Осадок отфильтровывали, а раствор выпаривали с добавлением воды для удаления нитрат-ионов. Сухой остаток разбавляли фоном (1 М HCl) и проводили ИВ-определение платины [7].

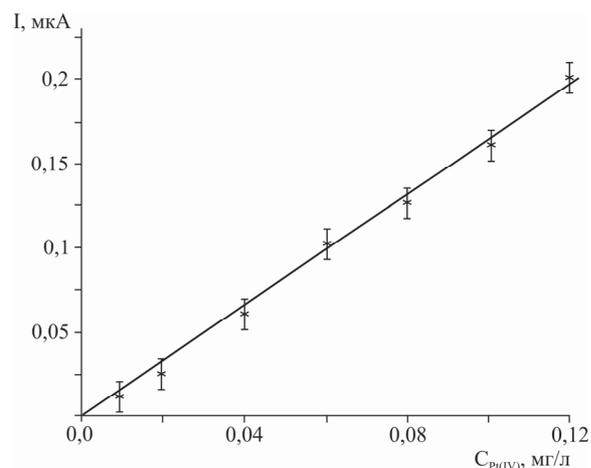


Рис. 4. Зависимость тока анодного максимума индия от концентрации ионов платины (IV) в растворе

Совместно с платиной после стадий пробоподготовки и отделения благородных и неблагородных компонентов пробы в растворе могут содержаться ионы золота (III). Как следует из литературного обзора [4], при определении ионов платины (IV) по максимумам селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной мешающим элементом является золото. В [4] мешающее влияние золота устраняли с помощью соли Мора с добавлением шавелевой кислоты и последующего нагревания.

При добавлении ионов золота (III) в раствор содержащий ионы индия (III) и платины (IV), наблюдался слабо выраженный максимум при потен-

циале $-0,14$ В. Дальнейшее добавление ионов платины в раствор приводит к неравномерному росту и искажению формы максимума. Можно сделать вывод о том, что ионы золота (III) оказывают мешающее влияние при ИВ-определении платины (IV). В работе [8] показано, что золото (III) легко восстанавливается до металла, если в течении 5...10 мин пробу облучать, используя ультрафиолетовое излучение в присутствии восстановителя (шавелевая кислота кристаллическая, 0,2 г). Восстановленные ионы золота (III) до компактного состояния не мешают дальнейшему ИВ-определению ионов платины (IV).

Точность результатов ИВ-определения платины в минеральном сырье проверена путем проведения сравнительных анализов аттестованных стандартных образцов, содержащих известные количества платины.

Результаты определения платины по максимуму селективного электроокисления индия из ИМС с платиной в ряде стандартных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оценка точности определения ионов платины (IV) методом ИВ по результатам анализов стандартных образцов

Объект исследования – стандартные образцы	Содержание Pt в стандартных образцах, г/т	Найдено Pt, г/т	$S_r(t_{0,95})$, $n=8$	ϵ , %
ШТ-1	16,60	16,30±2,00	0,84	12
СОП 108.1	2,50	2,10±0,50	0,21	20
ВП-2	2,64	2,23±0,70	0,30	31
СТ-2	2,5·10 ⁻²	(2,3±0,6)·10 ⁻²	0,25	26

$S_r(t_{0,95})$ – среднеквадратичная ошибка средней арифметической величины; ϵ – относительная погрешность результата измерений.

Из табл. 1 видно, что результаты, полученные по предложенной нами методике определения платины, хорошо согласуются с их паспортными данными стандартных образцов.

В табл. 2 приведены данные по оценке точности определения ионов платины (IV) методом «введено-найденно».

Таблица 2. Оценка точности определения ионов платины (IV) с использованием инверсионной вольтамперометрии методом «введено-найденно»

Введено $C_{Pt(IV)}$, мг/л	Найдено $C_{Pt(IV)}$, мг/л	N	$S_r(t_{0,95})$	ϵ , %
0,1	0,13±0,01	9	0,033	7,6
0,5	0,47±0,02	7	0,015	4,2
0,9	0,93±0,04	8	0,024	5,5
1,3	1,29±0,03	9	0,023	5,4

Из табл. 2 видно, что оценка точности результатов определения платины не превышает погрешности 8 %.

Таблица 3. Результаты сравнительного анализа определения платины в золоторудном минеральном сырье с использованием инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии

Рудный материал	№ пробы	Определенное содержание Pt, г/т методами	
		Инверсионная вольтамперометрия	Атомно-абсорбционная спектроскопия
Пирит	50-Т	0,2	0,15
	57-Т	0,5	0,33
	88-Т	0,4	0,3
	107-Т	0,3	0,4
Арсенопирит	113-Д	0,3	0,2
	153-Д	0,1	0,1
	194-Д	0,5	0,35
	5216-Д	0,3	0,23
	АФ-3	0,9	0,75
	АФ-4	0,7	0,6

В табл. 3 представлены результаты ИВ-определения платины в золоторудном минеральном сырье, представленном пиритом и арсенопиритом после фотохимического восстановления ионов золота в растворе.

Как следует из табл. 3, сравнивая полученные результаты с использованием инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии наблюдаются хорошо согласующиеся данные определения платины в руде. Предложенная методика ИВ-определения платины в золотосодер-

жащем минеральном сырье по высоте максимума селективного электроокисления индия из сплава с платиной может быть использована для контроля содержаний ее в геологических объектах.

Выводы

1. Предложено использование индия, как металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье, так как платина не окисляется с поверхности графитового электрода.
2. При соотношении содержаний In:Pt 50000:1 на вольтамперной зависимости образуется один максимум, который может быть использован при определении платины в золотосодержащем сырье.
3. Показано, что золото не оказывает мешающего влияния на определение платины (IV) в минеральном сырье, после его фотохимического восстановления, что дает преимущество перед другими методиками.
4. Предложена методика инверсионно-вольтамперометрического определения платины (IV) в рудном материале по максимуму электроокисления индия из сплава с платиной позволяющая снизить предел обнаружения содержания до 1,7 мг/т, рассчитанного по 3 σ -критерию. Использование индия в качестве металла-активатора упрощает и улучшает метрологические характеристики методики определения платины в золоторудном минеральном сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – Т. 56. – № 8. – С. 835–838.
2. 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. 1980–1983.
3. 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. 1910–1913.
4. Смышляева Е.А., Колпакова Н.А., Каминская О.В. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – № 3. – С. 94–96.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
6. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
7. Способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии: Патент 2426108 Рос. Федерация. № 2010117531; заявл. 30.04.10; опубл. 10.08.11, Бюл. № 22. – 6 с.
8. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of Palladium by Stripping Voltammetry in Raw Gold Ores // Journal of Analytical Chemistry. – 2009. – V. 64. – № 1. – P. 44–47.

Поступила 13.04.2012 г.