

УДК 544.653.22

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ

Горчаков Эдуард Владимирович<sup>1</sup>,  
gorchakovedvard@mail.ru

Перевезенцева Дарья Олеговна<sup>2</sup>,  
dop@tpu.ru

Вайтулевич Елена Анатольевна<sup>2</sup>,  
rhodamine@tpu.ru

Ким Джин-Чун<sup>3</sup>,  
jckimpml@ulsan.ac.kr

Багамаев Багама Манапович<sup>1</sup>,  
bagamaev60@mail.ru

<sup>1</sup> Ставропольский государственный аграрный университет,  
Россия, 355017 г. Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>3</sup> Университет Улсана,  
Республика Корея, 680749, г. Улсан, ул. Даехахро, 102.

**Актуальность** исследования связана с разведкой новых месторождений благородных металлов и подсчета их запасов, а также с определением содержания палладия в медно-никелевых сульфидных рудах, медных шламах, никелевых концентратах, в отходах различных производств.

**Цель** исследования: поиск оптимальных условий определения палладия в присутствии золота в различных по составу медно-никелевых сульфидных рудах, медных шламах, никелевых концентратах и устранение мешающего влияния золота при вольтамперометрическом определении палладия.

**Методы:** инверсионная вольтамперометрия, атомно-адсорбционная спектрометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

**Результаты.** Определены оптимальные условия вольтамперометрического анализа палладия: ультрафиолетовое облучение пробы в присутствии щавелевой кислоты; графитовый индикаторный электрод,  $E_{30} = -0,9$  В,  $t_{30} = 120$  с,  $v = 0,08$  В·с<sup>-1</sup>. Разработана методика определения палладия в золотосодержащих рудах, с помощью которой устранено мешающее влияние золота без изменения концентрационной линейной зависимости высоты анодного максимума ионов палладия от его концентрации и сокращено время вольтамперометрического определения палладия в 3 раза по сравнению со стандартной методикой. Экспериментально показано, что при облучении происходило восстановление соединений золота до элементарного золота в виде наночастиц. В данных условиях наблюдался пропорциональный рост высоты анодного максимума ионов палладия в растворе при увеличении его концентрации в широком диапазоне от концентрации 0,1 до 1000 мг·л<sup>-1</sup>, что свидетельствует об удовлетворительных метрологических характеристиках методики. Показана также удовлетворительная сходимость методик инверсионной вольтамперометрии и атомно-адсорбционной спектрометрии определения палладия: показатель точности (границы погрешности методик) определения без изменения линейной концентрационной зависимости при анализе палладия составляет от 30 до 42 % для инверсионной вольтамперометрии и для атомно-адсорбционной спектрометрии – от 13 до 36 %.

### Ключевые слова:

Палладий, золото, инверсионная вольтамперометрия, ультрафиолетовое облучение, атомно-адсорбционная спектрометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

### Введение

Палладий – химический элемент, относящийся к группе платиновых металлов, широко применяемый в химической промышленности, радиоэлектронике, производстве ювелирных изделий и как катализатор. Палладий в природных объектах присутствует как в самородном состоянии, так и в составе интерметаллических соединений, а также является сопутствующим компонентом в медных, серебряных и золотосодержащих рудах и платиновых концентратах. Запасы палладия являются

стратегическим запасом нашей страны. Поэтому для всех металлов платиновой группы необходимо контролировать их содержание в месторождениях, а также в отходах и отвалах добычи и переработки руд для технико-экономического обоснования целесообразности их добычи.

В настоящее время широко используют гостированные методики определения металлов платиновой группы с применением атомно-эмиссионной и атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС), диапазон определяемых концентраций которых ле-

жит в интервале от  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  мас. % [1–3]. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет определить низкие содержания палладия – до уровня 4 мкг/т соответственно.

Недостатками высокочувствительных спектральных методов анализа золота и палладия являются: малая навеска лабораторной пробы, ее непредставительность, дополнительные операции, связанные с разложением и потерей определяемого элемента [4, 5]. Стандартными процедурами, используемыми при подготовке проб палладия к его спектральному анализу, являются: цианирование [6], выщелачивание [7], применение селективных экстрагентов [8–15]. При этом происходит совместное извлечение и других компонентов пробы, мешающих спектральному определению палладия, что приводит к искажению результатов его определения.

Известны и методики вольтамперометрического определения палладия в растворах фоновых хлоридсодержащих электролитов [14–19], нитратного электролита [20] и в составе неорганических и органических комплексных соединений [21–26]. Инверсионная вольтамперометрия характеризуется несомненными преимуществами определения палладия в рудах и породах: экспрессностью, доступность оборудования, высокой чувствительностью определения микроколичеств палладия менее  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, низкой погрешностью определения (ошибка определения не превышает 10 %).

При обработке геологических образцов и шламов смесью азотной и соляной кислот (1:3) для дальнейшего перевода металлов в хлоридные комплексы в экстракт переходят палладий и золото. На вольтамперных зависимостях систем золото–палладий и водород–палладий, имеющих близкие значения потенциалов, наблюдается наложение сигналов, что приводит к искажению результатов вольтамперометрического определения палладия. Для устранения мешающего влияния золота и водорода на палладий применяют обработку ультрафиолетовым излучением (УФ-обработку) без и в присутствии органического восстановителя [15, 18, 27]. Цель исследования – поиск оптимальных условий определения палладия в присутствии золота в различных по составу медно-никелевых сульфидных рудах, медных шламах, никелевых концентратах и устранение мешающего влияния золота при вольтамперометрическом определении палладия.

#### Материалы и методы исследования

Для вскрытия минеральных проб, содержащих палладий, использовали предварительно отожженную при  $850^\circ\text{C}$  в течение 1 часа навеску образца массой 1 г. Пробу смачивали небольшим количеством воды, и проводили обработку 10–15 мл концентрированной HF для удаления кремния в виде летучего  $\text{SiF}_4$ . Сухой остаток для перевода палладийсодержащих проб в раствор обрабатывали 20 мл смеси кислот 37 мас. % HCl и 63 мас. %  $\text{HNO}_3$

при соотношении (3:1). После полного растворения пробы проводили выпаривание раствора с последующей обработкой не менее двух раз раствором, содержащим хлорид-ионы для удаления нитрат-ионов и перевода палладия в хлоридный комплекс. Затем добавляли 1 мл 1 % раствора диметилглиоксимата натрия, перемешивали и оставляли на 10 минут для завершения комплексообразования. В полученный раствор приливали 5–10 мл хлороформа, и после легкого встряхивания в течение 1 минуты проводили экстрагирование. Хлороформный экстракт сливали в чистый кварцевый стакан и упаривали до влажного остатка. Затем приливали 1 мл 1 М HCl, нагревали до слабого кипения и доводили раствор до минимального объема, равного 0,3 мл. Полученный объем смеси палладия после подготовки пробы разбавляли до 10 мл дистиллированной воды, помещали в трехэлектродную электрохимическую ячейку, и проводили вольтамперометрическое определение палладия.

Для исследований использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (Томск) с трехэлектродной ячейкой, в которой в качестве индикаторного электрода использовали графитовый электрод (ГЭ), сажевый электрод (СЭ), стеклографитовый электрод (СГЭ), в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl/KCl), в качестве вспомогательного электрода также был использован хлоридсеребряный электрод.

Методика определения палладия заключается в следующем. Сначала 10 мл фонового электролита 0,1 М HCl помещали в электрохимическую ячейку, на индикаторный электрод подавали потенциал электролиза  $E_s = -0,9$  В и выдерживали в течение 120 с при постоянном перемешивании. Затем перемешивание прекращали, выдерживали в течение 20 с и регистрировали фоновую кривую. Отсутствие максимумов на вольтамперной кривой в диапазоне изменения потенциалов от 0,2 до 0,8 В свидетельствует об отсутствии металлов в фоновом электролите. Затем добавляли аликвотную часть 1 мл анализируемого раствора, на индикаторный электрод подавали потенциал электролиза  $E_s = -0,9$  В и выдерживали в течение 120 с при постоянном перемешивании. Перемешивание прекращали, выдерживали в течение 20 с и регистрировали вольтамперную зависимость с максимумом при  $E_n = +0,45$  В. Для оценки концентрации палладия в электрохимическую ячейку вносили добавку государственного стандартного образца (ГСО) палладия (II) 0,02 мл из 1 мг/л, перемешивали раствор в течение 120 с с помощью вибрационного перемешивания при потенциале электролиза  $E_s = -0,9$  В. Его перемешивание прекращали, выдерживали в течение 20 с и регистрировали увеличение высоты максимума на анодной ветви вольтамперной зависимости не менее чем в два раза при потенциале  $E_n = +0,45$  В. По высоте его максимума вычисляли концентрацию палладия в растворе по методу добавок.

Если в растворе фонового электролита 0,1 М HCl с добавкой 1 мл аликвотной части анализируемого раствора, помещенной в электрохимическую ячейку, выдержанной при потенциале электролиза  $E_0 = -0,9$  В в течение 120 с, на анодной ветви вольтамперной зависимости наблюдались два максимума золота: при потенциале  $E_n = +0,7$  В и палладия при потенциале  $E_n = +0,45$  В, то в кварцевый стаканчик, содержащий 10 мл 0,1 М HCl добавляли 1 мл 0,2 М раствора щавелевой кислоты с последующей УФ-обработкой в течение 120–300 с, затем регистрировали вольтамперную зависимость с одним максимумом при  $E_n = +0,45$  В. После этого в электрохимическую ячейку вносили добавку ГСО палладия (П) 0,02 мл из 1 мг·л<sup>-1</sup>, перемешивали раствор в течение 120 с с помощью вибрационного перемешивания при потенциале электролиза  $E_0 = -0,9$  В, затем перемешивание прекращали, выдерживали в течение 20 с и регистрировали увеличение высоты максимума на анодной ветви вольтамперной зависимости не менее чем в два раза при потенциале  $E_n = +0,45$  В. По высоте его максимума вычисляли концентрацию палладия в растворе по методу добавок.

Форму частиц и их размер определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа «JSM-5500» (Япония). Образцы готовили нанесением капли реакционной системы на медные сетки с углеродной подложкой с последующей сушкой на воздухе.

### Результаты и их обсуждение

Для повышения чувствительности вольтамперометрического определения палладия был проведен выбор индикаторного электрода по составу наполнителя. На рис. 1 представлены вольтамперные зависимости ГСО палладия концентрацией 5 мг/л в растворе на ГЭ (2), СЭ (3) и СГЭ (4) 0,1 М HCl. На анодной ветви вольтамперной кривой, полученной на ГЭ (2), наблюдали анодный максимум палладия при потенциале  $E = +0,45$  В. Высота анодного максимума палладия на ГЭ (2) больше, чем на СЭ (3), поэтому наиболее приемлемым электродом для определения палладия был выбран ГЭ. Применение в качестве фонового электролита 0,1 М HCl позволяет повысить чувствительность определения, как минимум на полпорядка, по сравнению с 0,1 М HNO<sub>3</sub> [17]. Далее для выбранного ГЭ были получены оптимальные условия определения палладия: потенциал электролиза  $E_{эл} = -0,9$  В и время электролиза  $t_{эл} = 120$  с, скорость изменения потенциала  $v = 0,08$  В·с<sup>-1</sup>, при которых регистрируется четко выраженный анодный максимум палладия на вольтамперной зависимости.

В присутствии золота наблюдалось изменение вольтамперных зависимостей палладия, а следовательно, и основных характеристических зависимостей, что показано в работе [17].

Использование УФ в присутствии и в отсутствии щавелевой кислоты приводило к уменьше-

нию мешающего влияния золота при определении палладия вследствие восстановления золота; микрофотографии суспензий представлены на рис. 2.

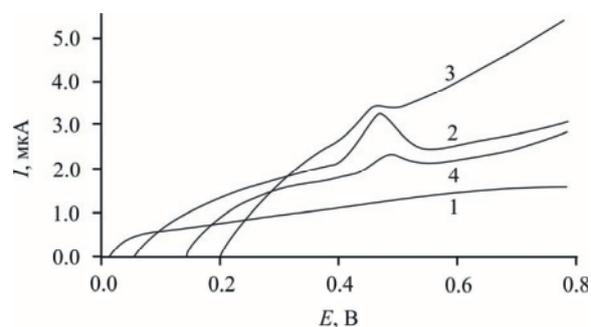
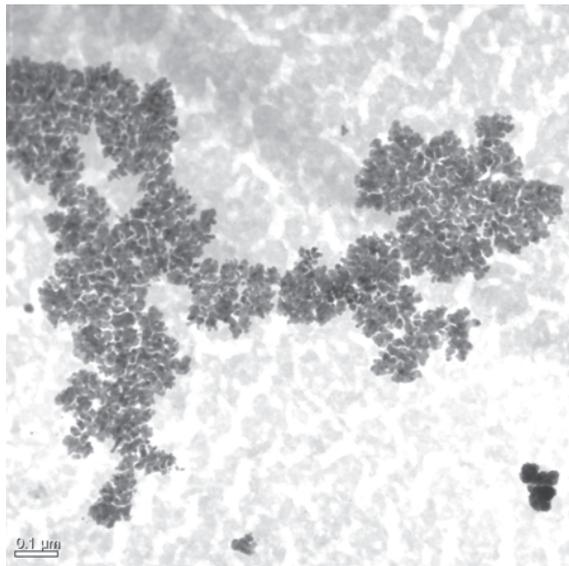


Рис. 1. Вольтамперные зависимости палладия в 0,1 М HCl (1) при скорости изменения потенциала 0,08 В·с<sup>-1</sup>: графитовый электрод (2), сажевый электрод (3), стеклографитовый электрод (4)

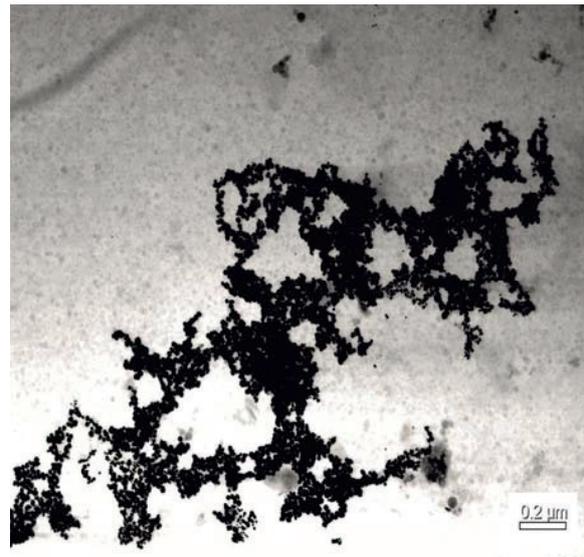
Fig. 1. Current-voltage dependencies of palladium in supporting electrolyte 0,1 M HCl (1), scan rate 0,08 V·s<sup>-1</sup>: graphite electrode (2), black carbon electrode (3), glass graphite electrode (4)

На рис. 2, а представлены металлические агломерированные частицы в форме лепестков и размером порядка от 0,06 до 0,42 мкм, в то же время на микрофотографии (б) присутствуют частицы золота, имеющие шарообразную и овальную формы, характерным размером от 0,17 до 0,5 мкм, которые агломерируются в виде цепочек. Следовательно, при УФ-обработке как в присутствии щавелевой кислоты (перевод в твердую фазу), так и без нее происходило восстановление золота. За счет этого происходило устранение его мешающего влияния при определении палладия.

На рис. 3 представлена логарифмическая зависимость высоты анодного максимума палладия в растворе в зависимости от его концентрации в пределах от 0,1 до 1000 мг·л<sup>-1</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации в растворе приводит к нелинейному увеличению высоты анодного максимума палладия и не может быть использовано для аналитического определения палладия. Использование метода добавок или градуировочного графика также невозможно при дальнейшем увеличении концентрации палладия в растворе, что приводит к процессу наводороживания поверхности электрода и к искажению сигнала на вольтамперометрической зависимости. Увеличение концентрации палладия и соляной кислоты (от 1 М и более) приводит к процессу наводороживания палладия, что было показано в работе [19], и согласуется с данными [28]. Уменьшение концентрации соляной кислоты до 0,01 М или ее полное отсутствие приводит также к пассивированию поверхности палладия с образованием оксидных соединений, что было подтверждено в работах [18, 29]. УФ-обработка проб позволила устранить как мешающее влияние золота, так и наводороживание поверхности электрода с предварительно осажденным палладием.



a/a

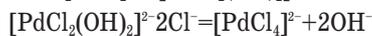
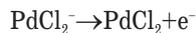
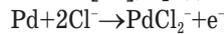


б/б

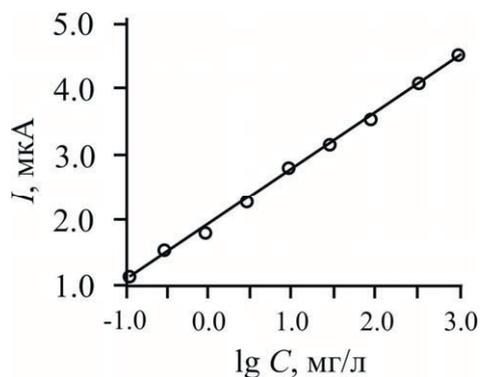
**Рис. 2.** Микрофотографии частиц золота, полученных после обработки ультрафиолетовым излучением в отсутствие органического восстановителя (а) и в присутствии щавелевой кислоты (б)

**Fig. 2.** Microphotography of gold particles obtained after ultraviolet treatment in the absence of an organic reducing agent (a) and in the presence of oxalic acid (b)

Механизм электрорастворения палладия с поверхности ГЭ, согласно [28], представлен на схемах:



$\text{PdCl}_2$  образуется на поверхности электрода (в воде растворим в следовых количествах) с участием двух электронов. Далее хлорид палладия (II) растворяется в воде с образованием гидроксокомплекса с дальнейшим превращением его в растворимый комплексный ион  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

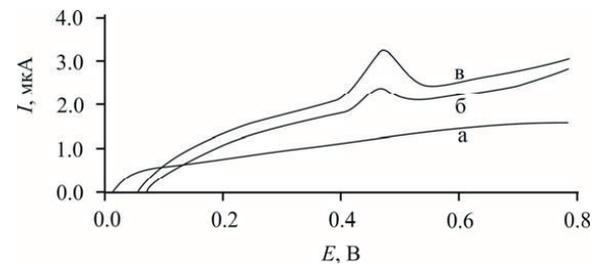


**Рис. 3.** Зависимость высоты анодного максимума палладия от логарифма его концентрации

**Fig. 3.** Function of palladium anode maximum height against the logarithm of its concentration

На рис. 4 приведены типичные вольтамперные зависимости для фоновой кривой (1) и палладия при концентрации  $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (зависимость 2),  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

(зависимость 3). Показано, что при увеличении концентрации палладия в фоновом электролите  $0,1 \text{ M HCl}$  наблюдается равномерное увеличение высоты анодного максимума при  $E = +0,45 \text{ V}$ .



**Рис. 4.** Вольтамперные зависимости палладия в  $0,1 \text{ M HCl}$  при скорости изменения потенциала  $0,08 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  от его концентрации: 1) 0; 2) 2; 3)  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

**Fig. 4.** Dependence of palladium anode maximum height in supporting electrolyte  $0,1 \text{ M HCl}$ , scan rate  $0,08 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  on its concentration: 1) 0; 2) 2; 3)  $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Правильность данной вольтамперметрической методики была проверена с использованием стандартных образцов, а также атомно-абсорбционного спектрального анализа, используемого как метода сравнения. Проведено определение палладия в различных по составу рудных материалах. Результаты определения палладия представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, наличие в рудном материале золота приводит к искажению результатов определения палладия, полученных с помощью метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Поэтому для устранения мешающего влияния ионов золота (III) использовано их фото-

**Таблица 1.** Результаты определения палладия в рудах [17]

**Table 1.** Results of palladium determination in ores [17]

Государственный стандартный образец (ГСО) State standard sample (SSS)	Содержание в ГСО, 10 <sup>-4</sup> , мас. % Content in standard samples, 10 <sup>-4</sup> , wt. %	Найдено с использованием инверсионной вольтампе- рометрии, 10 <sup>-4</sup> , мас. % Detected by stripping voltammetry, 10 <sup>-4</sup> , wt. %	Найдено с использованием атомно-адсорбционной спектрометрии, 10 <sup>-4</sup> , мас. % Detected by atomic adsorption spectrometry, 10 <sup>-4</sup> , wt. %
Шлам никелевый ШН ГСО № 2963–84 Nickel slime GSO № 2963–84	1,673	1,349±0,028	1,660
Шлам медный ШМ ГСО № 2962–84 Copper slime GSO № 2962–84	2,78	2,901±0,027	2,690
Хвосты обогащения ХО–1 ГСО № 1703–79 Enrichment tailings GSO № 1703–79	0,84±0,17	0,98±0,02	0,080
Золотосодержащая руда ГСО № 3594–86 Gold-bearing ore GSO № 3594–8	0,0011±0,0001	0,0031±0,0005	0,0010
Руда сульфидная медно-никелевая ГСО 8771–2006 Sulphide copper-nickel ore GSO 8771–2006	16,0±0,4	19,73±1,58	15,8

химическое восстановление в присутствии щавелевой кислоты в растворе фонового электролита 0,1 М НСl. УФ обработка раствора позволила сократить время восстановления ионов золота в 3 раза (10 минут), что повышает экспрессность предложенной методики.

Результаты определения палладия в рудном материале после УФ обработки пробы представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, результаты ИВА определения палладия в рудах, полученные после УФ обработки, хорошо согласуются с результатами определения палладия, полученными атомно-адсорбционным методом анализа (табл. 1), а также с результатами определения палладия с устранением влияния водорода [18] и данными анализа аттестованных стандартных образцов. При контроле сходимости и воспроизводимости расхождения результатов параллельных определений и результатов двух анализов (разность большего и меньшего) с доверительной вероятностью  $P=0,95$  составило от 30 до 42 %, согласно МУ № 3125/08 для инверсионной вольтамперометрии, для атомно-адсорб-

ционной спектрометрии от 13 до 36 %, согласно ГОСТ Р 53372–2009, ГОСТ 55558–2013.

#### Выводы

1. Определены оптимальные условия вольтамперометрического анализа палладия (2+) после ультрафиолетового облучения пробы в присутствии щавелевой кислоты: графитовый индикаторный электрод,  $E_{\text{эл}}=-0,9$  В,  $t_{\text{эл}}=120$  с,  $v=0,08$  В·с<sup>-1</sup>. При данных условиях наблюдается пропорциональное увеличение высоты тока ионов палладия в растворе с ростом его концентрации в широком диапазоне – от 0,1 до 1000 мг·л<sup>-1</sup>, что свидетельствует об ее удовлетворительных метрологических характеристиках.
2. Разработана методика определения палладия в золотосодержащих рудах с использованием предварительной подготовки пробы путем использования ультрафиолетовым облучением в присутствии органического восстановителя. Восстановитель (щавелевая кислота) позволяет устранить мешающее влияние ионов золота за счет образования частиц восстановленного золо-

**Таблица 2.** Результаты вольтамперометрического определения палладия в рудах после обработки пробы ультрафиолетовым излучением [17]

**Table 2.** Results of palladium stripping voltammetry determination in ores after ultraviolet treatment of samples [17]

Государственный стандартный образец State standard sample	Содержание палладия в государственном стандартом образце (ГСО), 10 <sup>-4</sup> , мас. % Content in standard samples, 10 <sup>-4</sup> , wt. %	Найдено с использованием инверсионной вольтамперометрии после обработки ультрафиолетовым излучением, 10 <sup>-4</sup> мас., % Detected using stripping voltammetry, 10 <sup>-4</sup> , wt. %	Sr ( $t_{0,95}, n=20$ )	$\epsilon, \%$
Шлам никелевый ШН ГСО № 2963–84 Nickel slime ShN GSO № 2963–84	1,673	1,349±0,48	0,24	35,6
Шлам медный ШМ ГСО № 2962–84 Copper slime ShM GSO № 2962–84	2,78	2,81±0,27	0,048	9,6
Хвосты обогащения ХО–1 ГСО № 1703–79 Enrichment tailings KhO–1 GSO № 1703–79	0,84±0,17	0,88±0,12	0,068	13,6
Золотосодержащая руда ГСО № 3594–86 Gold-bearing ore GSO № 3594–8	0,0011±0,0001	0,0011±0,0003	0,14	27,3
Руда сульфидная медно-никелевая ГСО 8771–2006 Sulphide copper-nickel ore GSO 8771–2006	16,0±0,4	16,73±0,87	0,026	5,2

та, что не влияет на линейную зависимость высоты анодного максимума ионов палладия от его концентрации. Причем время вольтамперометрического определения сокращается в 3 раза.

3. Показано образование фрактальных структур золота после обработки ультрафиолетовым облучением проб в присутствии и отсутствии щавелевой кислоты. При восстановлении ионов золота в присутствии щавелевой кислоты образуются фрактальные структуры размером от 0,06 до 0,42 мкм. В отсутствие щавелевой кислоты образуются фрактальные структуры размером от 0,17 до 0,5 мкм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 53372–2009. Золото. Методы анализа. – М.: Стандартинформ, 2009. – 39 с.
2. ГОСТ 55558–2013. Руда сульфидная медно-никелевая. Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн. – М.: Стандартинформ, 2015. – 24 с.
3. 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 // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1988. – V. 30. – № 3. – P. 255–289.
4. Enzweiler J., Potts P.J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries // *Talanta*. – 1995. – V. 42. – № 10. – P. 1411–1418.
5. Пчелинцева Н.Ф., Бычков Д.А. Атомно-адсорбционный анализ с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра определения в сульфидоносных породах // *Журнал аналитической химии*. – 2017. – Т. 72. – № 6. – С. 557–561.
6. The extraction of platinum and palladium from a synthetic cyanide heap leach solution with strong base anion exchange resins / E. Schoeman, S.M. Bradshaw, G. Akdogan, C.A. Snyders, J.J. Eksteen // *International Journal of Mineral Processing*. – 2017. – V. 162. – P. 27–35.
7. Torres R., Lapidus G.T. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone // *Hydrometallurgy*. – 2016. – V. 166. – P. 185–194.
8. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе п-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / В.Г. Торгов, Т.М. Корда, М.Г. Демидова, Е.А. Гуськова, Г.Л. Бухбиндер // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64. – № 9. – С. 901–909.
9. Cieszynska A., Wiczorek D. Extraction and separation of palladium (II), platinum (IV), gold (III) and rhodium (III) using piperidine-based extractants // *Hydrometallurgy*. – 2018. – V. 175. – P. 359–366.
10. Taher M.A., Daliri Z., Fazelirad H. Simultaneous extraction and preconcentration of copper, silver and palladium with modified alumina and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – V. 25. – P. 649–654.
11. Xing W.D., Leea M.S., Kimb Y.H. Separation of gold (III) from hydrochloric acid solution containing platinum (IV) and palladium (II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63 // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 4. – P. 1–7.
12. Nguyen Th.H., Sonu Ch.H., Lee M.S. Separation of Pt (IV), Pd (II), Rh (III) and Ir (IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. – 2016. – V. 164. – P. 71–77.
13. Shahata A., Sabine Trupp S. Sensitive, selective, and rapid method for optical recognition of ultra-traces level of Hg (II), Ag (I), Au (III), and Pd (II) in electronic wastes // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – V. 245. – P. 789–802.
14. 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.
15. Вольтамперометрическое и инверсионно-вольтамперометрическое определение платины, палладия и родия в минеральном сырье / Ю.А. Оськина, Е.Г. Пакриева, Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2014. – Т. 80. – № 7. – С. 14–18.
16. Voltammetric ultra trace determination of palladium (II) in presence of iridium (III) and ruthenium (III) / P. Sharma, S. Sharma, R. Bais, S. Barmera // *International journal*. – 2014. – V. 3. – № 10. – P. 74–78.
17. Горчаков Э.В. Инверсионно-вольтамперометрическое определение золота и палладия в золоторудном сырье: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2008. – 20 с.
18. Development of anodic stripping voltammetry for the determination of palladium in high level nuclear waste / T.K. Bhardwaj, H.S. Sharma, P.C. Jain, S.K. Aggarwal // *Nuclear engineering and technology*. – 2012. – V. 44. – № 8. – P. 939–944.
19. Elimination of the interfering effect of hydrogen on the determination of palladium by stripping voltammetry / N.A. Kolpakova, S.M. Panova, Yu.A. Os'kina, Zh.K. Sabitova // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 72. – № 12. – P. 1251–1254.
20. Naga M.V., Gupta V., Jyothsna M. Determination of copper (II) and palladium (II) by polarographic methods // *International Journal of Scientific and Research Publications*. – 2013. – V. 3. – № 9. – P. 2250–3153.
21. Budnikov H.C., Maystrenko V.N., Murinov Yu.I. Electrochemical investigation of palladium complexes with organic sulphides and their use extraction differential pulse polarography // *Talanta*. – 1987. – V. 34. – № 1. – P. 219–222.
22. Preconcentration and voltammetric determination of palladium (II) at sodium humate modified carbon paste electrodes / Q. Sun, W. Chu, L. Li, H. Li // *Presenius Journal Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 363. – P. 114–117.
23. Rojas C.L. Trace determination of palladium in environmental samples by adsorptive voltammetry // *Portugaliae electrochemical acta*. – 2005. – V. 22. – P. 333–352.
24. Zarei K., Atabati M., Golmohammadi M. Catalytic determination of ultra trace amounts of palladium by linear sweep voltammetry //

- Journal of Analytical Chemistry. – 2011. – V. 66. – № 7. – P. 646–650.
25. Determination of Pd (II) using an antimony film coated on a screen-printed electrode by adsorptive stripping voltammetry / C. Pérez-Rafols, P. Trechera, N. Serrano, J.M. Diaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban // Talanta. – 2017. – V. 167. – P. 1–7.
26. Shokrollahi A., Ramdar K. Determination of trace amounts of palladium by solutionscanometric method // Journal of Taibah University for Science. – 2017. – V. 11. – P. 782–787.
27. Structure, spectra, and photoinduced electron-redistribution properties of TiO<sub>2</sub>/organic copolymers with gold nanoparticles. A DFT study / A.S. Loginova, S.K. Ignatov, E.P. Chukhmanov, E.V. Salomatina, L.A. Smirnova // Computational and Theoretical Chemistry. – 2017. – V. 1118. – P. 1–15.
28. Genesch J., Victori L. The electrodisolution kinetics of palladium. A note on the effect of chloride ion concentration // Platinum Metals Rev. – 1986. – V. 30. – № 2. – P. 80–83.
29. Anodic dissolution of palladium in sulfuric acid: an electrochemical quartz crystal microbalance study / K. Juodkazis, J. Juodkazyt, B. Ebeka, G. Stalmionis, A. Lukinskas // Russian Journal of Electrochemistry. – 2003. – V. 39. – № 9. – P. 954–959.

Поступила 27.03.2018 г.

#### Информация об авторах

**Горчаков Э.В.**, кандидат химических наук, доцент кафедры терапии и фармакологии Ставропольского государственного аграрного университета.

**Перевезенцева Д.О.**, кандидат химических наук, доцент отделения естественных наук Школы базовой подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Вайтулевич Е.А.**, кандидат химических наук доцент отделения естественных наук Школы базовой подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Ким Д.-Ч.**, доктор философии (материаловедение), профессор Школы науки о материалах и инженерии университета Улсана.

**Багамаев Б.М.**, доктор ветеринарных наук, профессор кафедры терапии и фармакологии Ставропольского государственного аграрного университета.

UDC 544.653.22

## VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM IN COPPER-NICKEL SULFIDE ORES

**Eduard V. Gorchakov<sup>1</sup>,**  
gorchakovedvard@mail.ru

**Darya O. Perevezentseva<sup>2</sup>,**  
dop@tpu.ru

**Elena A. Vaitulevich<sup>2</sup>,**  
rhodamine@tpu.ru

**Jin-Chun Kim<sup>3</sup>,**  
jckimpml@ulsan.ac.kr

**Bagama M. Bagamaev<sup>1</sup>,**  
bagamaev60@mail.ru

<sup>1</sup> Stavropol State Agrarian University,  
12, Zootekhnicheskiy lane, Stavropol, 355017, Russia.

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>3</sup> University of Ulsan,  
102, Daehak-ro, Ulsan, 680749, South Korea.

**The research** deals with the need to determine palladium content in copper-nickel sulfide ores, copper sludges, nickel concentrates in the presence of gold in order to study new deposits of noble metals and calculate their reserves, and to determine as well the content of palladium in waste from various industries.

**The aim** of the work was to find the optimum conditions of palladium determination in the presence of gold in copper-nickel sulfide ores, copper sludges, nickel concentrates and to eliminate its interfering influence in palladium voltammetric determination.

**The methods:** stripping voltammetry, atomic adsorption spectrometry, transmission electron microscopy.

**Results.** The authors have defined optimum conditions of palladium determination in ores after ultraviolet irradiation in the presence of oxalic acid. They are as follows: graphite indicator electrode,  $E_{acc} = -0,9$  V,  $t_{acc} = 120$  s,  $v = 0,08$  V·s<sup>-1</sup>. The authors developed the method for determining palladium in gold-bearing ores. The method eliminates the interfering effect of gold without changing the linear dependence of height of anodic maximum of palladium ions on its concentration. Furthermore, palladium voltammetry determination time reduces by three times compared to the standard procedure. The current research has shown that reduction of gold compounds with ultraviolet irradiation occurs to elemental gold in the form of fractal structures. It is demonstrated that the anodic maximum height of palladium ions increases linearly when its concentration changes from 0,1 to 1000 mg·l<sup>-1</sup>. The proposed analytical method has satisfactory metrological characteristics. The accuracy factor of the palladium determination is from 30 to 42 % by stripping voltammetry. It is equal to 13–36 % by atomic adsorption spectrometry.

### Key words:

Palladium, gold, stripping voltammetry, ultraviolet irradiation, atomic adsorption, transmission electron microscopy.

*The research was carried out within the Tomsk Polytechnic University enhancing competitiveness program grants.*

### REFERENCES

1. GOST 53372–2009. Zoloto. Metody analiza [State Standard 53372–2009. Gold. Methods of analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 39 p.
2. GOST 55558–2013. Ruda sulfidnaya medno-nikelevaya. Mass-spektrometricheskiy metod opredeleniya sodержaniya platiny, palladiya, rodiya, ruteniya, iridiya i zolota s predvaritelnyim kolektirovaniem na nikel'nyy shteyn [State Standard 55558–2013. Sulfide copper-nickel ore. Mass-spectrometry method for determination of platinum, palladium, rhodium, ruthenium, iridium and gold content with preliminary collecting for nickel matte]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 24 p.
3. 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. *Journal of Geochemical Exploration*, 1988, vol. 30, no. 3, pp. 255–289.
4. Enzweiler J., Potts P.J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries. *Talanta*, 1995, vol. 42, no. 10, pp. 1411–1418.
5. Pchelintseva N.F., Bychkov D.A. Determination of palladium in sulfide-bearing rocks by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with a continuous spectrum source. *The Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 6, pp. 557–561. In Rus.
6. Schoeman E., Bradshaw S.M., Akdogan G., Snyders C.A., Eksteen J.J. The extraction of platinum and palladium from a synthetic cyanide heap leach solution with strong base anion exchange resins. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, vol. 162, pp. 27–35.
7. Torres R., Lapidus G.E. Platinum palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 166, pp. 185–194.

8. Torgov V.G., Korda T.M., Demidova M.G. Extraction-re-extraction concentration in the system based on n-alkylaniline and sulfides oil for determination of platinum metals and gold by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *The Journal of Analytical Chemistry*, 2009, vol. 64, no. 9, pp. 901–909. In Rus.
9. Cieszyńska A., Wiczorek D. Extraction and separation of palladium (II), platinum (IV), gold (III) and rhodium (III) using piperidine-based extractants. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 175, pp. 359–366.
10. Taher M.A., Daliri Z., Fazelirad H. Simultaneous extraction and preconcentration of copper, silver and palladium with modified alumina and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chinese Chemical Letters*, 2014, vol. 25, pp. 649–654.
11. Xing W.D., Leea M.S., Kimb Y.H. Separation of gold (III) from hydrochloric acid solution containing platinum (IV) and palladium (II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol. 4, pp. 1–7.
12. Nguyen Th.H., Sonu Ch.H., Lee M.S. Separation of Pt (IV), Pd (II), Rh (III) and Ir (IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 164, pp. 71–77.
13. Shahata A., Sabine Trupp S. Sensitive, selective, and rapid method for optical recognition of ultra-traces level of Hg (II), Ag (I), Au (III), and Pd (II) in electronic wastes. *Sensors and Actuators B*, 2017, vol. 245, pp. 789–802.
14. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of Palladium by Stripping Voltammetry in Raw Gold Ores. *Journal of Analytical Chemistry*, 2009, vol. 64, no. 1, pp. 44–47.
15. Os'kina Yu.A., Pakrieva E.G., Ustinova E.M., Gorchakov E.V. Voltammetric and stripping Voltammetric Determination of Platinum, Palladium, and Rhenium in Mineral Raw Materials. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, 2014, vol. 80, no. 7, pp. 14–18. In Rus.
16. Sharma P., Sharma S., Bais R., Barmera S. Voltammetric ultra trace determination of palladium (II) in presence of iridium (III) and ruthenium (III). *International journal*, 2014, vol. 3, no. 10, pp. 74–78.
17. Gorchakov E.V. *Invercionno-voltamperometriceskoe opredelenie zolota i palladiya v zolotorudnom syre*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Stripping voltammetry determination of gold and palladium in gold-bearing raw materials. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2008. 20 p.
18. Bhardwaj T.K., Sharma H.S., Jain P.C., Aggarwal S.K. Development of anodic stripping voltammetry for the determination of palladium in high level nuclear waste. *Nuclear engineering and technology*, 2012, vol. 44, no. 8, pp. 939–944.
19. Kolpakova N.A., Panova S.M., Os'kina Yu.A., Sabitova Zh.K. Elimination of the interfering effect of hydrogen on the determination of palladium by stripping voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 12, pp. 1251–1254.
20. Naga M.V., Gupta V., Jyothsna M. Determination of copper (II) and palladium (II) by polarographic methods. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2013, vol. 3, no. 9, pp. 2250–3153.
21. Budnikov H.C., Maystrenko V.N., Murinov Yu.I. Electrochemical investigation of palladium complexes with organic sulphides and their use extraction differential pulse polarography. *Talanta*, 1987. vol. 34, no. 1, pp. 219–222.
22. Sun Q., Chu W., Li L., Li H. Preconcentration and voltammetric determination of palladium (II) at sodium humate modified carbon paste electrodes. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 1999, vol. 363, pp. 114–117.
23. Rojas C.L. Trace determination of palladium in environmental samples by adsorptive voltammetry. *Portugaliae electrochemical acta*, 2005, vol. 22, pp. 333–352.
24. Zarei K., Atabati M., Golmohammadi M. Catalytic determination of ultra trace amounts of palladium by linear sweep voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 7, pp. 646–650.
25. Pérez-Ráfols C., Trechera P., Serrano N., Diaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M. Determination of Pd (II) using an antimony film coated on a screen-printed electrode by adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, 2017, vol. 167, pp. 1–7.
26. Shokrollahi A., Ramdar K. Determination of trace amounts of palladium by solutionscanometric method. *Journal of Taibah University for Science*, 2017, vol. 11, pp. 782–787.
27. Loginova A.S., Ignatov S.K., Chukhmanov E.P., Salomatina E.V., Smirnova L.A. Structure, spectra, and photoinduced electron-redistribution properties of TiO<sub>2</sub>/organic copolymers with gold nanoparticles. A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, vol. 1118, pp. 1–15.
28. Genesch J., Victori L. The electrodissslution kinetics of palladium. A note on the effect of chloride ion concentration. *Platinum Metals Rev.*, 1986, vol. 30, no. 2, pp. 80–83.
29. Juodkazis K., Juodkazyt J., Ebeka B., Stalnionis G., Lukinskas A. Anodic dissolution of palladium in sulfuric acid: an electrochemical quartz crystal microbalance study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, vol. 39, no. 9, pp. 954–959.

Received: 27 March 2018.

#### Information about the authors

**Eduard V. Gorchakov**, Cand. Sc., associate professor, Stavropol State Agrarian University.

**Darya O. Perevezentseva**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Elena A. Vaitulevich**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Jin-Chun Kim**, PhD, professor, University of Ulsan.

**Bagama M. Bagamaev**, Dr. Sc., professor, Stavropol State Agrarian University.