

На правах рукописи



УСТИНОВА ЭЛЬВИРА МАРАТОВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ЗОЛОТОРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ
СЫРЬЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА
МОДИФИЦИРОВАННОМ ИНДИЕМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2013

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Колпакова Нина Александровна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Ковалева Светлана Владимировна
доктор химических наук, профессор,
Томский государственный
педагогический университет,
заведующий кафедрой
неорганической химии

Буйновский Александр Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
Северский технологический институт
Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»,
профессор кафедры химической
технологии материалов

Ведущая организация: Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Защита состоится 25 сентября в 14:30 часов на заседании диссертационного
совета Д.212.269.04 при Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно–технической библиотеке
ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан « » августа 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д.212.269.04



Т. М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Платиновые металлы являются ценнейшими полезными ископаемыми, находящими все более широкое применение в науке и технике. Объекты анализа, содержащие платину, отличаются широким диапазоном концентраций. Содержание платины в рудах и хвостах обогащения варьируется от 10^{-4} до 10^{-8} масс. %.

Для определения платины применяют различные высокочувствительные методы анализа: атомно-абсорбционную спектрометрию, масс-спектрометрию, инверсионную вольтамперометрию и др.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Однако при определении платины (II, IV) этим методом возникают определенные трудности. Ранее установлено, что зафиксировать на вольтамперных кривых процессы восстановления ионов платины (II, IV) и процессы электроокисления осадков платины с поверхности графитовых электродов (ГЭ) не удастся. Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода, который перекрывает процесс электровосстановления ионов платины (II, IV). Процесс электроокисления осадков платины протекает при потенциалах более положительных, чем 1 В, и перекрывается процессом выделения кислорода из воды.

Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить, если осаждать платину в сплав с одним из неблагородных металлов-активаторов: медью, свинцом, ртутью и др., электроокисление которых происходит в рабочей области потенциалов графитового электрода.

До нашей работы для определения платины использовали в качестве металла-активатора ртуть. Как правило, на анодных вольтамперных кривых наблюдается несколько анодных пиков, зависящих от концентрации платины. Поэтому определение платины методом инверсионной вольтамперометрии проводят, измеряя площадь под всеми анодными пиками,

зависящими от содержания платины в анализируемом растворе, что очень трудоемко.

Нами в качестве металла-активатора предложено применять индий.

Данных о возможности определения ионов платины (II, IV) в присутствии индия как металла-активатора до наших исследований в литературе не было.

Цель работы: изучить электроокисление бинарного электролитического осадка индий-платина и разработать методику определения платины методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудном минеральном сырье по пику селективного электроокисления индия из интерметаллического соединения с платиной.

Задачи исследования.

1. Исследовать процессы электроокисления бинарного электролитического осадка индий-платина, полученного путем электроосаждения на поверхность графитового электрода в режиме «in situ», а также идентифицировать фазовый состав электролитического осадка индий-платина методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Исследовать поверхность графитового электрода с электролитическими осадками индия, платины и сплава индий-платина методом растровой электронной микроскопии.
3. Разработать схему анализа определения платины в золоторудном минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии в диапазоне определяемых содержаний платины 0,001-20 г/т.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов, определяющих научную новизну работы.

Научная новизна работы.

1. Впервые получены и интерпретированы анодные пики, наблюдаемые на вольтамперной кривой при электроокислении бинарного сплава индий-платина с поверхности графитового электрода.

2. Впервые методом инверсионной вольтамперометрии идентифицирован фазовый состав бинарного электролитического осадка индий-платина по смещению пика селективного электроокисления индия из различных интерметаллических соединений с платиной.

3. Изучена поверхность графитового электрода с осадками индия, платины и сплава индий-платина методом растровой электронной микроскопии, позволившая установить, что при выбранных рабочих условиях электроосаждения сплава индий-платина поверхность графитового электрода практически полностью покрыта (модифицирована) индием.

4. Выбрано соотношение концентраций ионов индия (III) и платины (IV) в растворе, при котором на поверхности графитового электрода в процессе электролиза происходит образование одного интерметаллического соединения платины с индием, селективное электроокисление индия из которого формирует на вольтамперной кривой один анодный пик, удобный для аналитического определения платины.

5. Впервые предложена методика гидролитического осаждения матрицы пробы 3% раствором NaOH для отделения ионов платины (IV).

Практическая значимость работы.

Разработана методика ИВ определения платины в золоторудном минеральном сырье в диапазоне определяемых содержаний 0,001–20 г/т. Методика определения платины в минеральном сырье внедрена в Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» ТПУ г. Томск. По результатам научных исследований получен патент на изобретение в патентном агентстве РФ на способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии № 2426108 от 10.08.2011 года.

На защиту выносятся.

1. Результаты исследования процессов электроокисления электролитических осадков индия, платины и бинарного электролитического осадка индий-платина с поверхности графитового электрода.

2. Экспериментальные данные по исследованию поверхности графитового электрода с осадками индия, платины и сплава индий-платина на его поверхности, полученные методом растровой электронной микроскопии с приставкой для проведения элементного анализа.
3. Расчетные данные по идентификации фазового состава интерметаллического соединения индия с платиной, полученные по потенциалам анодных пиков селективного электроокисления индия из бинарного электролитического осадка индий-платина.
4. Методика ИВ определения платины и результаты определения платины в минеральном сырье в сравнении с данными, полученными при межлабораторных сопоставительных анализах.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на II Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008 г.); на Международной научной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009 – 2013 гг.); на I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009 г.); на научной конференции «Ломоносов–2010» (Москва, 2010, 2011, 2012 гг.); на Международной конференции «Аналитическая химия-новые методы и возможности» (Москва, 2010 г.); на Международной Черняевской конференции (Новосибирск, 2010 г.); на симпозиуме с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии» (Томск, 2010 г.); на Всероссийской конференции «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011 г.); на Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология» (Томск, 2011 г.); на Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011 г.); на Международной конференции «Перспективные образования в науке и технике» (Польша, 2011 г.); на Международном симпозиуме «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2010 - 2012 гг.);

на Всероссийской конференции «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012, 2013 г.).

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликовано 27 работ, в том числе 1 патент РФ, 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в региональном журнале, 10 докладов в трудах международных конференций и 8 тезисов докладов в трудах Всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 103 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 41 рисунок и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 118 наименований.

* * *

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Нине Александровне Колпаковой за всестороннее содействие, ценные советы, критические замечания и высокую требовательность к работе.

Автор выражает особую благодарность лаборатории «Золото-платина» за предоставление реактивов и образцов анализируемых материалов.

За внимание и действенную помощь при выполнении работы автор признателен к.х.н. Э. В. Горчакову.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** представлен обзор работ определения платины в минеральном сырье различными методами, а также показана возможность определения платины методом ИВ в присутствии различных металлов-активаторов. Рассмотрены методы подготовки пробы для анализа.

В **главе 2** диссертационной работы дана характеристика используемой в работе аппаратуры, состав и качество используемых растворов и реактивов.

В **главе 3** рассмотрено электрохимическое поведение индия, а также исследованы процессы электроокисления бинарного электролитического осадка индий-платина из солянокислых растворов на графитовом электроде.

В диссертационной работе методом растровой электронной микроскопии марки S-3400 N Hitachi с приставкой для проведения элементного анализа марки Bruker xflash 4010 исследована поверхность ГЭ, на котором происходило электроосаждение индия, платины и сплава индия с платиной с целью установления свойств осадка. Показано, что поверхность электрода, на который осаждался индий, представлена несколькими характеристическими максимумами (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что на поверхности ГЭ находится значительное количество хлора и индия.

Методом растровой электронной микроскопии была исследована поверхность ГЭ, на которой была электрохимически нанесена платина из раствора фонового электролита 1 М HCl в течение 200 секунд с концентрацией платины 0,3 г/дм³.

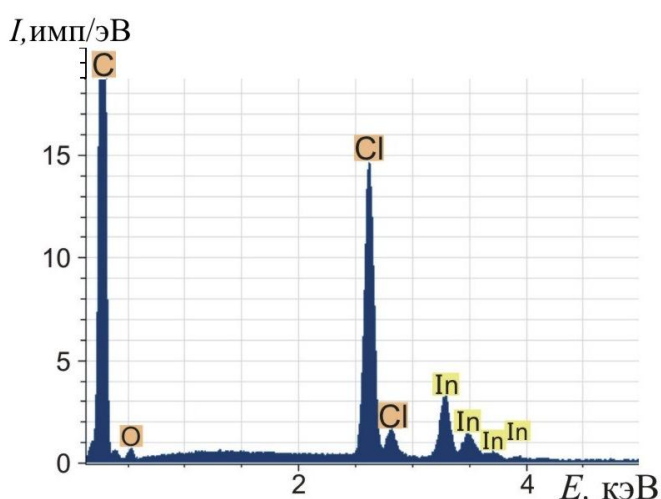


Рис. 1. Спектр поверхности ГЭ с осадком индия

Характерные вольтамперные кривые электроокисления осадка индия с поверхности ГЭ приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, анодный пик на вольтамперной кривой индия при использовании графитового электрода наблюдается при потенциале $-0,7$ В.

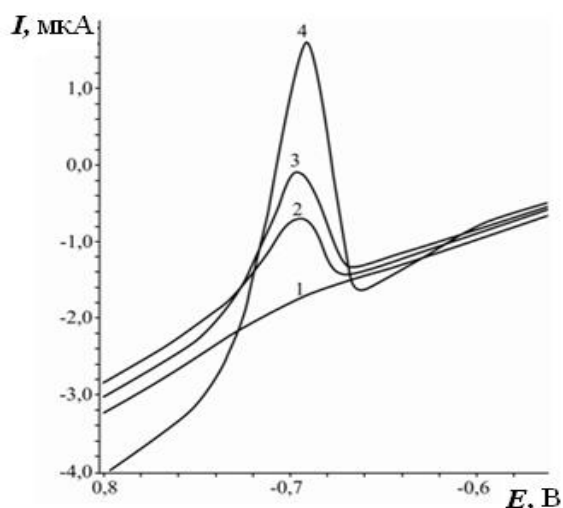


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка индия с поверхности графитового электрода, $C_{\text{In(III)}}$, г/дм³, кривые: 1) 0,0; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,5

Электронным микроскопом не зафиксирован осадок платины на электроде. Это может быть связано с тем, что в осадке находится недостаточное количество платины для обнаружения ее микроскопом. Этот факт указывает на то, что платина практически не осаждается на электрод без металлов-активаторов.

При совместном электроконцентрировании платины и индия на анодной вольтамперной кривой наблюдаются несколько дополнительных пиков, зависящих как от концентрации ионов платины (IV), так и от концентрации ионов индия (III) в растворе (рис. 3).

Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянного количества индия и переменного количества платины в осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление индия из сплава с платиной, остается постоянным.

Это возможно, если дополнительные анодные пики на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением индия из бинарного сплава с платиной.

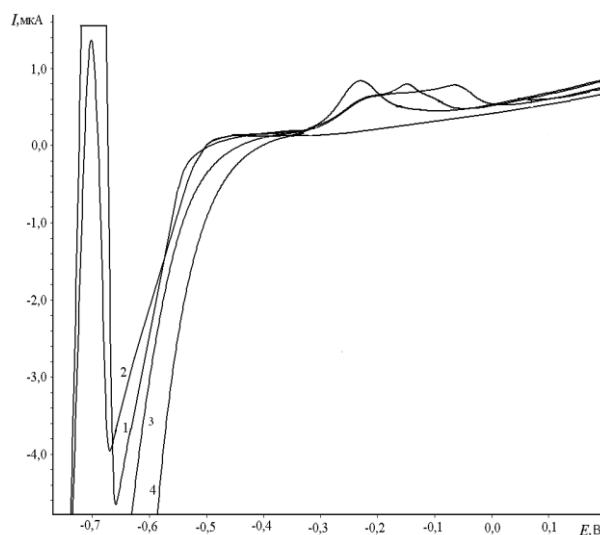


Рис. 3. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка индий-платина при различных соотношениях индия и платины в растворе. Условия опытов: фон 1 М НСl; $\tau_3 = 100$ с, $\nu = 120$ мВ/с, $E_3 = -1,2$ В. Соотношение концентраций ионов индия (III) и платины (IV) в растворе, кривые: 1) 500:1; 2) 500:2; 3) 500:3; 4) 500:4

Потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление индия из сплавов с платиной. Согласно литературным данным, индий и платина образуют между собой 8 интерметаллических соединений (ИМС) составов: Pt_3In , Pt_2In , Pt_3In_2 , Pt_6In_5 , $PtIn$, Pt_2In_3 , $PtIn_2$, Pt_3In_7 .

Нами высказано предположение, что дополнительные анодные пики на вольтамперной кривой при электроокислении электролитического осадка индий-платина обусловлены селективным электроокислением индия из ИМС с платиной. На этот факт указывает то, что потенциалы пиков остаются постоянными при увеличении платины в электролитическом осадке и площадь под всеми анодными пиками равна площади под пиком электроокисления чистого индия. Для оценки составов ИМС, из которых происходит селективное электроокисление индия, была использована методика, разработанная нами.

Смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС (ΔE) с составом ИМС (X_i) при

селективном электроокислении индия из ИМС с платиной, по сравнению с потенциалом электроокисления чистого индия, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm}, \quad (1)$$

где E_{na} – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_{na}^{cm} – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\varepsilon_{cm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл – металл, χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава. Для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи металл – металл: $\varepsilon_{In-In} = 103,8$ кДж/моль; $\varepsilon_{Pt-Pt} = 164,0$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt} = 1,44$; $\chi_{In} = 1,70$. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов индия и платины равна 140,2 кДж/моль.

Потенциал селективного электроокисления чистого индия определен нами экспериментально и равен -0,7 В. По формуле (1) были рассчитаны величины смещения потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной относительно потенциала пика электроокисления чистого индия для всех восьми ИМС. Результаты приведены в таблице 1. Потенциалы селективного электроокисления индия из ИМС с платиной связаны с изменением потенциала соотношением:

$$E_{na_{In(Me)}} = E_{na_{In}}^0 - \Delta E_{na_{In(Me)}}^{cm} \quad (3)$$

По рассчитанным по формуле (3) потенциалам можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется индия из данного ИМС с платиной.

Таблица 1. Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной

Потенциал анодного пика индия	Состав ИМС							
	Pt ₆ In ₅ X _i =0,45	Pt ₃ In, X _i =0,25	Pt ₂ In X _i =0,33	Pt ₃ In ₂ X _i =0,4	PtIn X _i =0,5	Pt₂In₃ X_i=0,6	PtIn ₂ X _i =0,67	Pt ₃ In ₇ X _i =0,7
<i>E</i> _{расч} , В	-0,39	-0,32	-0,26	-0,20	-0,150	-0,093	-0,063	-0,053
<i>E</i> _{эксп} , В	нет	нет	-0,27	-0,25	-0,148	-0,100	-0,050	-0,050

При определении содержаний ионов платины (IV) в растворе использовать несколько анодных максимумов нецелесообразно, так как в этом случае только площадь под всеми максимумами тока, зависящими от содержания платины в электролитическом осадке, пропорциональна содержанию ионов платины (IV) в растворе.

Нами установлено, что количество максимумов на анодной вольтамперной кривой не зависит от потенциала электроконцентрирования, но зависит от соотношения концентраций ионов индия (III) и платины (IV) в растворе. При соотношении компонентов в растворе $C_{In}:C_{Pt} = 10000:1$ на вольтамперных кривых наблюдается один максимум селективного электроокисления индия из электролитического осадка с платиной при потенциале -0,1 В (рис.4). Нами установлено, что данный пик соответствует процессу селективного электроокисления индия из ИМС состава Pt₂In₃ (см. табл. 1).

Электроосаждение осадка проводилось при потенциале электролиза -1,2 В из раствора фонового электролита 1 М HCl в течение 100 секунд.

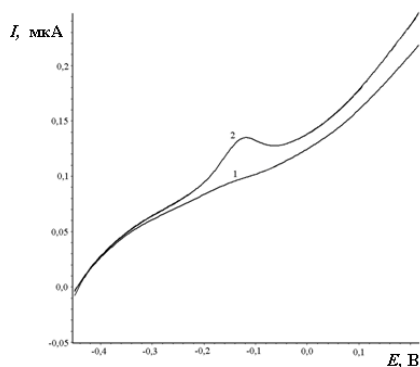


Рис. 4. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава индий-платина. Отношение концентраций ионов индия (III) и платины (IV) в растворе 10000:1. 1 - фоновая кривая (1М HCl), 2 - вольтамперная кривая селективного электроокисления индия из ИМС Pt₂In₃

Методом растровой электронной микроскопии была исследована поверхность ГЭ с электролитическим осадком состава индий-платина (рис.5). Соотношение концентраций ионов индия (III) и платины (IV) было равно 1:1, то есть для электроосаждения осадка был взят раствор с очень большой концентрацией платины (IV).

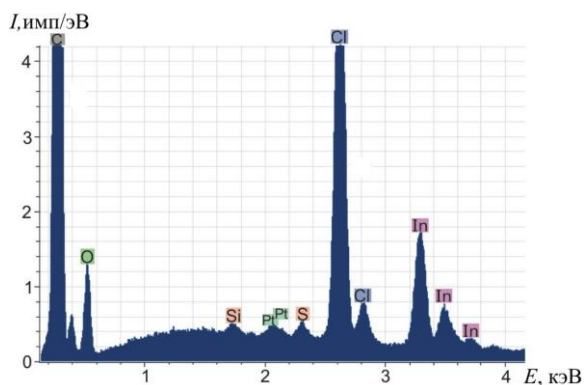


Рис. 5. Спектр поверхности ГЭ с осадком индий-платина

Как видно из рис. 5, на поверхности ГЭ находятся элементы: платина, индий и хлор. Несмотря на то, что соотношение ионов индия (III) с платиной (IV) в растворе было 1:1, количество электроосажденного индия значительно больше, чем количество электроосажденной платины.

Таким образом, полученные нами результаты позволили выбрать условия, когда на вольтамперной кривой наблюдается только один пик,

зависящий от концентрации ионов платины (IV) в растворе, ток которого можно использовать при определении содержания ионов платины (IV) методом ИВ.

Максимум электроокисления индия наблюдается при более электроотрицательных потенциалах, чем максимум селективного электроокисления индия из ИМС с платиной. Это позволяет вводить в раствор большие содержания ионов индия (III) и незначительные содержания ионов платины (IV).

В главе 4 приведены исследования по определению платины в золоторудном минеральном сырье методом ИВ. Объектами исследований были вмещающие породы, околорудные метасоматиты, руды, минералы месторождений различных формационных типов Сибири, Урала, Тывы, Якутии, Казахстана: кварцево-золоторудные, золото-скарновые, золото-медно-порфировые, железорудные, редкометалльные, а также углистые сланцы и вмещающие их породы ряда месторождений Кузбасса.

Характерная вольтамперная кривая, использованная нами как аналитический сигнал для определения платины (IV) в растворе, приведена на рис. 6.

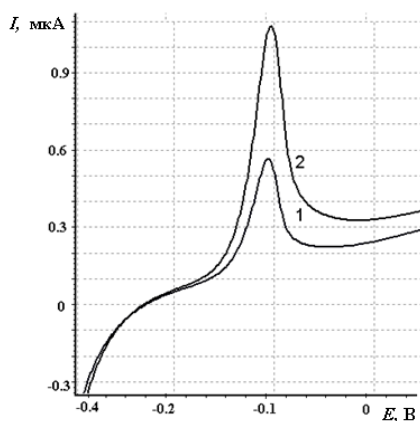


Рис. 6. Вольтамперные кривые селективного электроокисления индия из ИМС с платиной. Условия опыта: фон 1М HCl; $\tau_s = 100$ с, $\nu = 120$ мВ/с; $E_s = -1,2$ В; $C_{In(III)} = 0,5$ г/дм³; 1 – исследуемый раствор с неизвестным содержанием платины, 2 – исследуемый раствор + добавка стандартного раствора платины, $C_{Pt(IV)} = 0,05$ мг/дм³

Как видно из рисунка, процесс селективного электроокисления индия из ИМС с платиной наблюдается в области потенциалов от -0,2 В до 0,0 В с максимумом при -0,1 В. Изучена зависимость тока анодного пика при потенциале -0,1 В, от концентрации ионов платины (IV) в растворе (рис. 7).

Как видно из рисунка 7, ток анодного пика при потенциале -0,1 В пропорционален содержанию ионов платины (IV) в растворе, что позволяет использовать метод добавок для ИВ определения платины.

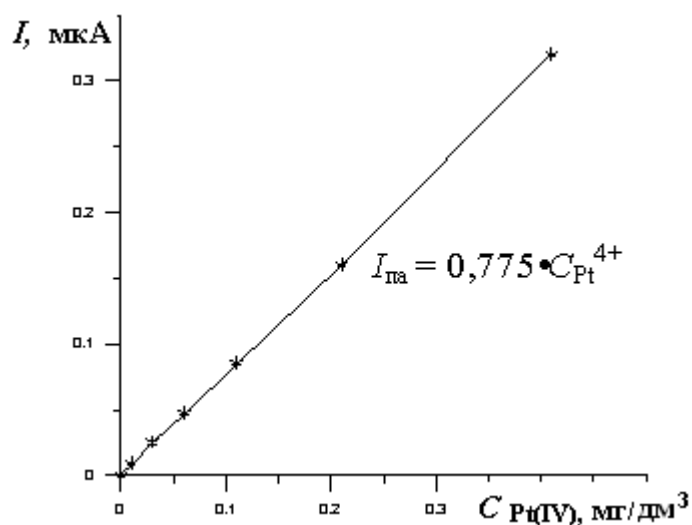


Рис. 7. Зависимость тока анодного пика при потенциале -0,1 В от концентрации ионов платины (IV) в растворе. Условия опыта: фон 1 М HCl, $E_3 = -1,2$ В, $v = 120$ мВ/с, $C_{In(III)} = 0,5$ г/дм³, $C_{Pt(IV)} = 0,41$ мг/дм³

Для сравнения двух способов определения платины, а именно платины с ртутью и платины с индием, с целью доказательства улучшения методики определения платины в присутствии индия (по метрологическим характеристикам) были построены градуировочные зависимости: 1 - ртуть-платина; 2- индий-платина, что представлено на рис. 8.

Как видно из рис. 8, зависимость тока анодного пика индия из ИМС с платиной от содержания платины в растворе имеет линейный вид на всем участке определяемых содержаний платины, по сравнению с зависимостью тока пика ртути от содержания платины, которая не линейна и быстро выходит на предел.

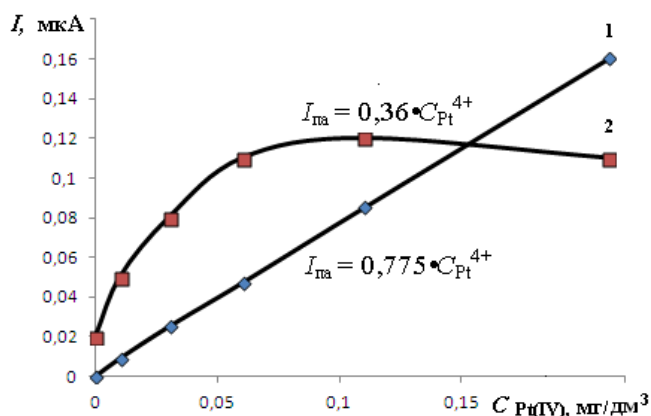


Рис. 8. Зависимость тока анодного пика от концентрации ионов платины (IV) в растворе. Условия опыта: фон 1 М НСl, $E_s = -1,2$ В, $v = 120$ мВ/с. Кривые: 1 $C_{In}^{3+} = 0,5$ г/дм³, $C_{Pt}^{4+} = 0,21$ мг/дм³. 2: $C_{Hg}^{+} = 0,01$ г/дм³, $C_{Pt}^{4+} = 0,21$ мг/дм³

Для метода определения платины по току пика селективного электроокисления индия из ИМС с платиной был рассчитан предел обнаружения платины. Для нахождения предела обнаружения, провели расчеты по 3 σ -критерию с применением уравнения:

$$C_{min, p} = \frac{3\delta}{tg \alpha} = \frac{3 \cdot 0.00035}{0.775} = 0.001 \text{ г/г}$$

где $tg \alpha$ - угол наклона, взятый нами из градуировочного графика (рис. 7).

Рассчитанный предел обнаружения ($C_{min, p}$) ионов платины (IV) методом ИВ составил 0,001 г/г.

При потенциале электроконцентрирования -1,2 В совместно с платиной и индием в электролитическом осадке могут находиться как благородные, так и неблагородные компоненты пробы. Нами исследовано влияние ионов золота (III), палладия (II), родия (III), меди (II), сурьмы (III), железа (III), мышьяка (III), серебра (I), висмута (III) и свинца (II). Установлено, что все изученные элементы оказывают мешающее влияние на ток пика при потенциале -0,1 В.

С целью отделения ионов платины (IV) от матрицы пробы был разработан метод осаждения компонентов пробы 3% раствором NaOH. До нашей работы с этой целью использовался известный в литературе метод

броматного гидролиза. Для возможности такой замены нами проведено ИВ определение платины в золоторудном минеральном сырье двумя методами: методом броматного гидролиза и методом гидролитического осаждения 3% раствором NaOH.

Таблица 2. Сравнение результатов ИВ определения платины в рудах и метасоматитах Саралы после отделения мешающих примесей методом броматного гидролиза и методом гидролитического осаждения 3% раствором NaOH (n = 9; P = 0,95)

Название пробы	Методы пробоподготовки платины			
	Метод броматного гидролиза		Метод гидролитического осаждения 3% NaOH	
	Хср, г/т	Sr	Хср, г/т	Sr
СП-1	0,0130	0,0017	0,0152	0,0021
СП-2	0,0200	0,0025	0,0231	0,0026
СП-3	0,023	0,003	0,026	0,003
СП-4	0,0190	0,0025	0,023	0,003
СП-5	0,0153	0,0021	0,017	0,0023
СП-6	0,0141	0,0022	0,0160	0,0021
СП-7	0,0150	0,0021	0,0180	0,0025

Для сравнения двух методик пробоподготовки использовали критерий Фишера. Как видно из табл. 2, отношения дисперсий для двух методов равно $\zeta (S_2^2/S_1^2) = 0,6...1,75$; табличное значение критерия Фишера $F_{9;0,95} = 3,87$. Далее сравнили полученные данные с критерием Фишера: $\zeta < F$, где $F_{9;0,95} = 3,87$. Полученные данные показали ($\zeta < F$), что результаты измерений в условиях повторяемости одинаковы и нет значимых расхождений между дисперсиями методик. Поэтому, при дальнейшем проведении пробоподготовки для ИВ определения платины стадия броматного гидролиза была заменена на стадию просто гидролиза, с целью экономии времени и реактивов.

Нами установлено, что в процессе гидролитического осаждения ионы Au^{3+} осаждаются неполно и могут мешать ИВ определению ионов Pt^{4+} . Для устранения мешающего влияния ионов золота (III) нами использован известный в литературе способ его фотохимического восстановления

железом (II) по реакции Финтона в присутствии раствора щавелевой кислоты. Введение дополнительной операции УФ облучения раствора в течение 1-2 минут для устранения мешающего влияния золота (III) незначительно увеличивает время ИВ определения платины (IV) и практически не изменяет метрологические характеристики методики.

На рис. 9 представлены зависимости тока пика при потенциале -0,1 В от содержания ионов платины (IV) в присутствии ионов золота (III) и после его устранения путем УФО растворов.

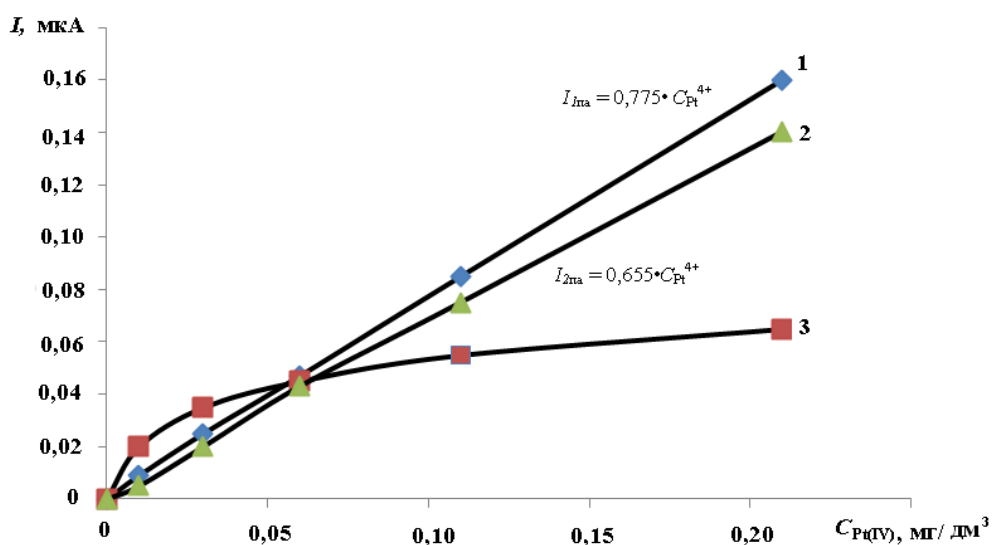


Рис. 9. Зависимость тока селективного электроокисления индия из ИМС с платиной от содержания ионов платины (IV) в растворе, $C_{In^{3+}}:C_{Pt^{4+}}:C_{Au^{3+}} = 10000:1:10$. Кривые: 1) без ионов золота (III); 2) в присутствии ионов золота (III), после его фотохимического восстановления; 3) в присутствии ионов золота (III)

Оценка правильности методики ИВ определения платины проводилась методом «введено-найдено». Для этого в СО руды доломит ($C_{Pt(IV)} < 1 \cdot 10^{-5}$ г/т) вводилось определенное количество ионов $C_{Pt(IV)}$, затем проба высушивалась и анализировалась по полной методике. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Оценка правильности методики ИВ определения платины проводилась также путем сравнения с результатами анализов СО (табл. 4).

Таблица 3. Оценка правильности методики ИВ определения платины в СО доломит методом «введено-найдено» после введения ионов платины (IV) (n=9; P = 0,95)

Введено платины, мг/дм ³	Найдено платины, (X _{ср}), мг/дм ³	Относительное значение показателя точности ±δ, %
0,020	0,013	44
0,050	0,061	38
0,100	0,128	36
0,50	0,39	35
1,00	0,82	33

Таблица 4. Оценка правильности определения платины методом ИВ по результатам анализа стандартных образцов, (n=9; P = 0,95)

Объект исследования (СО)	Содержание Pt в СО, г/т	Найдено Pt, г/т	Относительное значение показателя точности ±δ, %
СТ-2	2,50·10 ⁻²	3,07·10 ⁻²	43
СОП 107.2	2,1	2,9	42
СОП 108.1	2,50	1,87	40
ВП-2	2,64	3,18	39
СОП 107.1	4,1	3,0	37
ШТ-1	16,6	13,5	35

Как видно из табл. 3 и 4, погрешность метода ИВ при определении платины составляет 33... 44%.

В табл. 5 приведены данные по оценке правильности методики ИВ определения платины в золоторудном минеральном сырье методами ИВ и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Таблица 5. Сравнительный анализ определения платины в золоторудном минеральном сырье методами ИВ и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), (n=9; P = 0,95)

Рудный материал	№ пробы	Содержание Pt, г/т	
		ИВ	ААС
Пирит	50-Г	0,21±0,07	0,15±0,04
	57-Г	0,53±0,20	0,39±0,09
	88-Г	0,46±0,19	0,30±0,08
	107-Г	0,37±0,11	0,41±0,10
Арсенопирит	113-Д	0,30±0,11	0,20±0,05
	153-Д	0,11±0,04	0,13±0,04
	194-Д	0,59±0,23	0,45±0,11

	5216-Д	0,32±0,12	0,39±0,10
	АФ-3	0,98±0,33	0,75±0,20
	АФ-4	0,72±0,28	0,83±0,22

Как видно из табл.5, результаты сравнительного анализа двух методов показывают хорошую сходимость данных при определении содержания платины в рудном материале.

Методика ИВ определения платины внедрена в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» ТПУ. Предлагаемый вольтамперометрический способ позволил существенно улучшить метрологические характеристики методики определения платины в золоторудном минеральном сырье по сравнению с существующими методиками (при определении платины со ртутью предел обнаружения составляет 0,026 г/т).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом ИВ изучены процессы электроокисления осадков индия и бинарного осадка индий-платина с поверхности графитового электрода при различных соотношениях платины и индия в растворе. На вольтамперных кривых электроокисления бинарного сплава индий-платина обнаружены ранее неописанные четыре дополнительных пика. Методом ИВ установлено, что дополнительные пики на вольтамперной кривой электроокисления бинарного осадка индий-платина обусловлены селективным электроокислением индия из различных по составу ИМС с платиной: Pt_2In , $PtIn$, Pt_2In_3 , $PtIn_2$, Pt_3In_7 .
2. Исследована поверхность графитового электрода с электролитическим осадком индий-платина методом растровой электронной микроскопии с приставкой для проведения элементного анализа. Установлено, что индий (III), находящийся в растворе в избытке, модифицирует поверхность графитового электрода, что способствует электроконцентрированию платины.
3. Установлено, что при соотношении концентраций ионов платины и индия

1:10 000 на вольтамперной кривой наблюдается только один пик селективного электроокисления индия из ИМС Pt₂In₃. Ток этого пика можно использовать для определения платины (IV) методом ИВ.

4. Изучено мешающее влияние компонентов, входящих в матрицу пробы, на результат ИВ определения платины по пику селективного электроокисления индия из ИМС с платиной. Установлено, что большинство элементов, входящих в матрицу пробы, мешают ИВ определению платины.

5. Разработана методика ИВ определения платины в золоторудном минеральном сырье в диапазоне определяемых содержаний 0,001-20 г/т. Показано, что нижний предел определяемых содержаний платины составил 0,001г/т, что в условиях эксперимента (при навеске руды 1 г) соответствует $1 \cdot 10^{-7}$ масс. %. Правильность методики ИВ определения платины в золоторудном минеральном сырье оценивалась методом «введено-найдено», методом анализа СО и сопоставительными анализами: методом атомно-абсорбционной спектроскопии и методом инверсионной вольтамперометрии.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. 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.

2. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я., Ильенок С.С. Исследование поверхности графитовых электродов с осадками индия и платины // Известия ТПУ. Химия. – 2013. – Т. 322. – № 3. - С. 22-25.

3. Устинова Э.М., Колпакова Н. А., Горчаков Э. В. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия ТПУ. Химия. - 2012. - Т. 320. – С. 56-58.

4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Применение индия в качестве металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье // Известия ТПУ. Химия. - 2012 . – Т. 321. – № 3. - С. 89-92.
5. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Пшеничкин А.Я. Исследование методом ИВ бинарных платиносодержащих осадков // Современные проблемы науки и образования. - 2012.- №1. - С. 1-4.
6. Габдурахманова Э.М. (Устинова Э.М.), Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. - 2010. – Т. 51. - С. 203-208.
7. Габдурахманова Э.М. (Устинова Э.М.), Горчаков Э.В., Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину // Известия ТПУ. Химия. - 2010 . – Т. 317. – № 3. - С. 203-208.
8. Пат. 2426108 Российская Федерация. Способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии / Габдурахманова Э.М. (Устинова Э.М.), Горчаков Э.В., Глызина Т.С., Колпакова Н.А. // Бюл. № 22. – 2011. - 6 с.
9. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Глызина Т.С. Электроокисление бинарных электролитических осадков, содержащих платину // Вестник науки Сибири. - 2011.- №1. - С. 1-8.
10. Габдурахманова Э.М. (Устинова Э.М.) Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С. Использование цветных металлов для определения элементов платиновой группы методом ИВ // Материалы XIX международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологиям платиновых металлов. - Новосибирск, 2010. - С. 190.
11. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С., Габдурахманова Э.М. (Устинова Э.М.). Определение платиновых металлов в золоторудном минеральном сырье электрохимическими методами // Материалы

международной конференции «Аналитическая химия – новые методы и возможности». - Москва, 2010. - С. 254.

12. Устинова Э.М., Горчаков Э.В. Определение благородных металлов в углеродсодержащих рудах методом инверсионной вольтамперометрии // Труды Международной конференции «Менделеев-2012». - Санкт-Петербург, 2012. - С. 290-292.

13. Устинова Э.М. Применение индия в качестве металла-активатора для определения платины в руде // Труды Международной конференции «Менделеев-2013». - Санкт-Петербург, 2013. - С. 238-239.

14. Устинова Э.М., Горчаков Э.В. Электроокисление бинарного электролитического осадка индий-платина // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami-2011». – Przemysl, 2011. – V. 49. - P. 62-64.

15. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Пакриева Е.Г., Оськина Ю.А. Исследование количественного содержания благородных металлов в углеродсодержащих рудах методом инверсионной вольтамперометрии // Материалы IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Красноярск, 2012. – С. 121.