

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Фазлутдинова Жамиля Корганбековна**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В УГЛИСТЫХ  
СЛАНЦАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Доктор химических наук, профессор  
**Колпакова Нина Александровна**

Томск 2022

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Обзор инструментальных методов, используемых для определения ионов золота (III), серебра (I), палладия (II) в минеральном сырье .....	11
1.1.1 Определение ионов палладия (II) на углеродсодержащих электродах методом инверсионной вольтамперометрии .....	13
1.2 Кинетическая модель сопряженного процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I) .....	15
1.3 Особенности разложения углистых сланцев для определения палладия, золота и серебра .....	20
1.3.1 Способы разложения и извлечения из руды золота, серебра и палладия	23
1.3.2 Представительность анализируемой навески .....	30
1.4. Постановка задач исследования .....	32
ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	33
2.1 Приборы и электроды .....	33
2.2 Реагенты и растворы .....	34
2.3 Процедура электролиза .....	34
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) .....	36
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА.....	36
3.1 Закономерности сопряженного процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I) при электроконцентрировании осадка палладия на ГЭ .....	36
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) .....	47

МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....	47
НА ВИСМУТ- МОДИФИЦИРОВАННОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ .....	47
4.1 Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-палладий .....	47
4.2 Оценка природы анодного пика при 0,15 В по данным метода инверсионной вольтамперометрии и по данным растровой электронной микроскопии .....	49
ГЛАВА 5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....	57
5.1 Определение ионов палладия (II) методом ИВ с использованием ГЭ .....	60
5.1.1 Определение палладия методом ИВ в медно-никелевых рудах с использованием ГЭ .....	63
5.2. Определение ионов палладия (II) методом ИВ, с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом .....	66
5.2.1. Определение палладия в углистых сланцах месторождения «Сухой лог» методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. ....	68
5.3 Определение серебра и золота в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ .....	71
5.3.1 Определение ионов серебра (I) методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ .....	71
5.3.2 Определение ионов золота (III) в углисто-глинистых сланцах «Кировско-Крыклинской» рудной зоны методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.....	76
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	83
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	86

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** С каждым годом возрастает интерес горнодобывающих компаний к месторождениям благородных металлов (БМ) в углистых сланцах. Данный тип упорной руды все больше вовлекается в переработку в связи с истощением сырьевой базы. По оценке экспертов за счет широкого вовлечения в эксплуатацию подобных труднообогатимых руд можно обеспечить основной прирост добычи благородных металлов в мире.

В силу своей специфичности, углистые сланцы выделяют в самостоятельную углеродистую формацию. Практически во всех золоторудных месторождениях подобного типа в качестве сопутствующих присутствуют золото, серебро, палладий и другие металлы платиновой группы (МППГ) в количестве 1-8 г/т и более, часто в очень тонкодисперсном состоянии.

В последние десятилетия инверсионно-вольтамперметрические методы анализа находят все большее применение при определении низких концентраций благородных металлов как в самом минеральном сырье, так и продуктах его переработки. Минимально определяемые содержания достигают  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  М, а при использовании современных режимов вольтамперметрии  $10^{-10}$  М. Метод ИВ имеет современное и недорогое оборудование, выпускаемое отечественными производителями.

Чувствительность определения элементов можно еще больше повысить путем модифицирования ГЭ различными металлами. В качестве металлов-модификаторов используются ртуть, свинец, медь, золото и др. Модификатор может образовывать на поверхности электрода истинные растворы, твердые растворы внедрения/замещения и интерметаллические соединения (ИМС).

Ионы серебра, золота и палладия концентрируются на поверхности графитового электрода в форме металла, способного к последующему электроокислению в рабочей области потенциалов ГЭ. Сопряжено с этим процессом происходит процесс разложения воды с выделением водорода. Известна способность палладия поглощать водород, что искажает вольтамперную

кривую его электроокисления. Градуировочная зависимость становится не линейной. Необходимо устранить это явление при определении палладия методом ИВ.

**Цель исследования:** разработать методики определения палладия, серебра и золота в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитовых электродов.

Для решения научной проблемы были поставлены следующие **задачи:**

– разработать методику разложения минерального сырья (пиритов, углистых сланцев, продуктов переработки медно-никелевых руд) с целью перевода палладия, серебра и золота в раствор;

–изучить электролитические осадки палладий-водород на поверхности ГЭ, полученные при потенциалах электроконцентрирования минус (0,8...1) В в кислых фоновых электролитах;

– предложить способы устранения мешающего влияния водорода при ИВ-определении палладия (II) с использованием ГЭ;

– изучить физико-химические особенности растворения компонентов из бинарного электролитического осадка палладий – висмут методом ИВ;

– рассчитать равновесные потенциалы электродов  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$  для всех ИМС бинарной системы висмут-палладий в приближении теории регулярных растворов;

– исследовать поверхность графитового электрода с электролитическим осадком палладий-висмут методом растровой электронной микроскопии;

– оценить природу анодного пика при потенциале 0,15 В, наблюдаемых на вольтамперных кривых электроокисления осадка висмут-палладий по данным термодинамических расчетов и результатам исследования поверхности ГЭ методом растровой электронной микроскопии;

- разработать методику ИВ-определения палладия в пробах минерального сырья с использованием как не модифицированных ГЭ, так и модифицированных висмутом ГЭ;
- разработать методику ИВ-определения серебра в пробах углистых сланцев с использованием ГЭ;
- разработать методику ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев с использованием модифицированных висмутом ГЭ.

### **Научная новизна работы:**

1. Исследована способность водорода сорбироваться и абсорбироваться на электролитических осадках палладия с использованием метода инверсионной вольтамперометрии.
2. Проведена оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора палладий-водород с использованием уравнения Авраами-Ерофеева. Установлено, что этот процесс имеет диффузионную природу. Определен коэффициент диффузии водорода из электролитических осадков палладий-водород методом инверсионной вольтамперометрии.
3. Разработан способ устранения мешающего влияния абсорбированного палладием водорода путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования осадка палладия.
4. Изучена возможность определения палладия методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.
5. Рассчитан равновесный потенциал системы висмут/висмут-палладий в приближении теории регулярных растворов.
6. Исследован электролитический осадок висмут-палладий методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС. Установлено, что осадок имеет наноразмерную структуру и близок по соотношению компонентов висмут:палладий как 2:1.

7. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения палладия и золота с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Показано, что модифицирование ГЭ висмутом позволяет увеличить чувствительность ИВ-определения палладия в два раза по сравнению с ГЭ, если определение палладия проводить по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием. Определение золота необходимо проводить по пику электроокисления золота с поверхности висмута-графитового электрода.

### **Практическая значимость работы:**

Разработаны методики разложения проб минерального сырья (пириты, углистые сланцы, продукты переработки медно-никелевых руд) с целью перевода палладия, серебра и золота в раствор.

Найдены условия, позволяющие устранить мешающее влияние водорода при ИВ-определении палладия с использованием ГЭ путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования осадка палладия.

Выбраны рабочие условия для определения палладия с использованием ГЭ.

Предложено определять палладий методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ . Выбраны рабочие условия для ИВ-определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

Разработаны методики определения палладия в продуктах переработки медно-никелевых руд с использованием ГЭ; в углистых сланцах с использованием ГЭ, модифицированных висмутом. Проведена оценка метрологических показателей методик определения палладия методом ИВ с использованием немодифицированного ГЭ ( $\text{ПО}=0,0002\text{г/т}$ , навеска 1 г) и ГЭ, модифицированного висмутом. Предел обнаружения палладия методом ИВ, оцененный по пикам селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием составил  $0,0001\text{г/т}$  при навеске 1 г.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние облучения раствора УФ на характер вольтамперных кривых электроокисления осадка палладий-водород с поверхности ГЭ.
2. Результаты оценки лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием.
3. Термодинамический метод расчета равновесных потенциалов электродов  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$  для всех ИМС бинарной системы палладий-висмут в приближении теории регулярных растворов.
4. Методика разложения проб углистых сланцев для определения серебра, золота и палладия в углистых сланцах.
5. Обоснование выбора типа ГЭ для определения серебра, золота и палладия методом ИВ.
6. Методика ИВ-определения палладия в минеральном сырье с использованием ГЭ и ГЭ, модифицированного висмутом.
7. Методика ИВ-определения серебра в углистых сланцах с использованием ГЭ.
8. Методика ИВ-определения золота в углистых сланцах с использованием висмута-графитового электрода.

**Личный вклад автора** заключался в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме диссертации, в постановке целей и задач исследования, в экспериментальных исследованиях по разложению проб углистых сланцев, выбору способа выделения палладия из сложной матрицы пробы и выбору условий ИВ-определений палладия, серебра и золота методом ИВ, в оформлении результатов научных исследований. Совместно с научным руководителем проводилось планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материалов для публикаций по теме диссертационного исследования.



**Достоверность полученных результатов** обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, получением согласованных результатов определения элементов в государственных СО, оценкой основных метрологических характеристик результатов определения с помощью методов математической статистики в соответствии с РМГ 61-2010 “Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа”, действующего на территории РФ.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XXI, XXII Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2017, 2018); XVIII, XIX, XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (2017, 2018, 2019); I, II Всероссийская школа- конференция с международным участием (Иркутск, 2017, 2018); Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017); I Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ФГБОУ ВО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова» (Грозный, 2018); III Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018); VIII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы 17 в работах, в числе которых 3 статьи в журналах, индексируемых базами SCOPUS и

Web of Science, 14 докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников из 129 наименований, изложена на 99 страницах, включает 23 рисунка, 12 таблиц.

\*\*\*

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Нине Александровне Колпаковой за компетентность, терпение, поддержание интереса к теме диссертации, ценные советы и наставления, критические замечания и поддержку.

Автор искренне признателен руководителю Инновационно-технологического центра при СФТИ ТГУ Виктору Ивановичу Сачкову за ценные советы, поддержку и предоставление образцов для анализа. Автор также благодарен всем сотрудникам центра за интерес к работе.

Автор выражает благодарность лаборатории «Золото-платина» и лично Пшеничкину Анатолию Яковлевичу за предоставление реактивов и образцов анализируемых материалов, а также за моральную поддержку.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Обзор инструментальных методов, используемых для определения ионов золота (III), серебра (I), палладия (II) в минеральном сырье

Для эффективного решения поставленных геологических задач необходимо использование аналитических методик на золото, серебро и палладий с пределами обнаружения на уровне или ниже кларка этих металлов ( $10^{-4} \dots 10^{-7}$  % мас.). Поэтому для определения низких содержаний БМ в минеральном сырье используются высокочувствительные методы анализа.

Часто для анализа платиновых металлов используют методы спектроскопии. Особо низкими пределами обнаружения элементов отличаются методы атомной спектроскопии (до тысячных долей мкг/л) [1]. Работа [2] содержит методику определения золота и МПГ в углеродсодержащих пробах. Методика состоит из этапов: окислительный отжиг в присутствии нитрата аммония, автоклавное разложение пробы, экстракционное концентрирование и определение БМ методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией пробы (ААС-ЭТА). Масса навески составляла от 1 г до 10 г. Определяемые содержания золота и МПГ при использовании методов АЭС-ИСП и АЭС-ЭТА с анализом коллективного экстракта составляли 0,01 г/т и выше.

В работе [3] описана методика атомно-абсорбционного определения золота в пламени и беспламенном графитовом анализаторе с предварительным выделением золота экстракцией сульфидами нефти. Рабочий диапазон определяемых содержаний серебра 0,0004-4,5 г/т, а золота 0,03-20 г/т.

В работе [4] в качестве сорбента по методике для определения золота, платины и палладия в горных породах сорбционно-атомно-эмиссионным методом использован кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т.

В работе [5] описана методика экстракционно-реэкстракционного концентрирования платиновых металлов и золота n-алкиланилином и сульфидами нефти для определения методом АЭС-ИСП. В работе [6] описана методика

сорбционного атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах, когда группа металлов отделяется от матрицы пробы также с использованием сорбента ПСТМ-3Т.

Метод ИВ давно и успешно используется для определения МПГ, серебра и золота в минеральном сырье различного типа [7,8].

Разрабатываются быстрые, но полуколичественные методы определения серебра и золота в рудах. Так, работа [9] посвящена определению концентраций золота и серебра в геологических образцах сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом анализа с высоким временным разрешением.

Сравнительно небольшое количество методов определения платиновых металлов, золота и серебра, описанных в литературном обзоре, показывает большую проблему анализа различных типов минерального сырья на металлы платиновой группы, золото, серебро. Нет методов, позволяющих проводить определения этих металлов без выделения из матрицы пробы.

Приведенный литературный обзор показывает, что определение концентраций БМ в рудах/ горных породах является актуальной задачей. При значении концентрации золота в анализируемых образцах до 2 г/т, образцы считают промышленно золотоносными.

Большинство методик анализа достаточно трудоемкие и временно затратные. Так, например, пробирный анализ использует представительную (большую) навеску анализируемой пробы, но длится 24-35 часов. Этот метод относится к высокотемпературным и для анализа углистых сланцев не применим, потому что при плавке образуются органо-минеральные соединения, которые летучи.

В масс-спектрометрическом и атомно-абсорбционном методах проба подается в виде раствора простого матричного состава. Но, за счет этапов: растворения пробы, отделения мешающих компонентов и концентрировании определяемых элементов, образуется матрица сложного состава. Пробу разбавляют для минимизации этого влияния, однако это приводит к потере чувствительности определения элементов. Метод ИВ позволяет определять

элементы в сложной по составу матрице, что является большим достоинством метода.

В последнее время для ускоренного кислотного разложения горных пород используют аналитические автоклавные системы. Однако, это не всегда целесообразно, т.к. максимальная загружаемая навеска образца (0,1-0,5 г) слишком мала для обеспечения представительности пробы. Увеличение навески приводит к неконтролируемому влиянию матрицы пробы на результат анализа. С другой стороны, например, при пробирном концентрировании, навеска пробы может быть большой, но, для углеродсодержащих объектов это не подходит, т.к. происходит улетучивание тонкодисперсного золота в процессе сплавления, что приводит к существенной погрешности анализа. Поэтому упомянутые методы анализа руд и пород нуждаются в усовершенствовании.

### **1.1.1 Определение ионов палладия (Pd) на углеродсодержащих электродах методом инверсионной вольтамперометрии**

Палладий – довольно редкий металл, содержание которого в земной коре составляет  $1 \cdot 10^{-6}\%$  по массе. Основным источником получения палладия служат платинометалльные малосульфидные и комплексные сульфидные медноникелевые месторождения, находящиеся в России (г. Норильск), ЮАР, Канаде и других странах. Характеризуется сложностью выделения из руд и сложностью последующего рафинирования. Учитывая все возрастающие потребности в минеральном сырье и ограниченные возможности его добычи важно повышение эффективности определения палладия в минеральном сырье разных типов.

Метод ИВ успешно применяется для определения микроколичеств палладия в руде, а также продуктах переработки минерального сырья. Электроконцентрирование палладия в методе ИВ проводят в кислых фоновых электролитах при достаточно отрицательных потенциалах (-0,8...-1,0 В относительно х.с.э) с использованием углеродсодержащих электродов.

Углеродсодержащие электроды часто применяют для определения палладия, серебра, золота в минеральном сырье, т.к. они обладают рядом преимуществ: являются экологически безопасными, механически прочны, имеют высокое соотношение сигнал/помеха, обладают возможностью модификации для достижения большей чувствительности, и т.д.

По модификации графитового электрода неорганическими веществами для определения платиновых металлов известно достаточное количество работ [8].

При определении ионов палладия (II) методом ИВ мешающими являются ионы родия (III) и платины (IV), если их содержание в пробе больше, чем палладия. Электроокисление неблагородных компонентов пробы происходит при потенциалах до 0,2 В. Поэтому эти элементы не мешают ИВ-определению палладия [8]. В то же время авторами работы [7] установлено, что многократный избыток палладия, рутения, серебра, золота, меди, никеля не оказывает мешающего влияния на совместное определение платины, родия и иридия. В этой же работе [7] показано, что в присутствии цинка в системе раствор  $[PdCl_4]^{2-}$  – графит–цинк (восстановитель) наблюдается убыль концентрации ионов палладия (II) в растворе.

В работе [8] описано влияние сопутствующих элементов на процессы электрохимического окисления платины и палладия. Было показано, что определение платины и палладия возможно только после разделения компонентов образца.

Влияние золота на ИВ-определение палладия изучено автором работы [7]. Показано, что Au (III) мешает определению палладия (II) ИВ методом, если содержание золота (III) в растворе больше, чем палладия (II). При этом на вольтамперных кривых наблюдаются два пика, налагающиеся друг на друга (золото и палладий). Для визуального разделения данных пиков автором применена компьютерная программа. Другой способ устранения мешающего влияния золота (III) основан на восстановлении ионов золота (III) путем облучения раствора ультрафиолетом (до накопления осадка) в присутствии щавелевой кислоты.

До наших исследований [10] система палладий-водород в литературе не рассматривалась. Проблеме мешающего влияния водорода при определении палладия ИВ-методом с использованием ГЭ будет уделено большее внимание в настоящей работе.

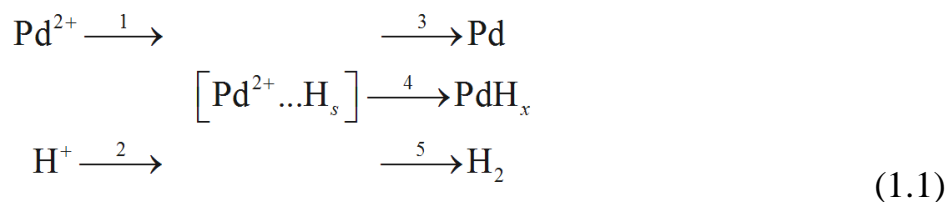
Система Pd-H привлекает особое внимание теоретиков и экспериментаторов. Ее считают модельной системой. Палладия имеет свойство накапливать водород в больших объемах и имеет высокий коэффициент водородной диффузии. Система уникальна, но на сегодня существуют существенные недостатки для ее практического применения. Взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к нежелательным изменениям атомной структуры и свойств как на поверхности, так и в объеме. В технологических циклах внедрения и извлечения водорода это отражается на прочности материала [11]. Поэтому изучение и устранение негативного влияния водорода при определении палладия ИВ-методом является актуальной задачей.

## **1.2 Кинетическая модель сопряженного процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I)**

Известно, что палладий способен абсорбировать водород. Этот процесс изучен электрохимическими методами. Вилли и Кнорр [12] сняли потенциодинамическую вольтамперную кривую электроокисления палладия в растворе соляной кислоты. Полученная кривая резко отличается от кривых других металлов платиновой группы, снятых в интервале потенциалов 0,0...0,4 В. Это отличие Вилли и Кнорр объясняют существованием в палладии большого количества растворенного водорода. К настоящему времени концентраты палладия с водородом изучены достаточно полно. В виде  $\alpha$  - фазы с концентрацией насыщения  $C_H : C_{Pd} = 0,03$  они существуют при малых концентрациях водорода; в виде  $\beta$  - фазы (содержание водорода  $C_H : C_{Pd} > 0,57$ ) – при больших концентрациях. При содержании водорода от 0,03 до 0,57  $\alpha$  и  $\beta$  - фазы находятся в равновесии, образуя смешанные кристаллы. По Фрумкину и

Аладжаловой [13] при давлении водорода 1 атм., содержание водорода в палладии соответствует отношению  $C_H: C_{Pd} = 0,68$ , что отвечает состоянию чистой  $\alpha$  - фазы.

В работе [14] рассмотрена кинетическая схема сопряженных электродных процессов совместного электровосстановления палладия и водорода. Ниже представлена схема, учитывающая два различных механизма удаления водорода из осадка с палладием.



Согласно схеме, лимитирующая стадия процесса электровосстановления палладия – процесс его химического восстановления водородом, который образуется на поверхности электрода за счет сопряженной электрохимической реакции. В неводных средах электровосстановление палладия до металла не происходит, что подкрепляет данное предположение.

Потенциодинамическим методом [12] установлено, что при потенциалах 0,1...0,3 В окисляется водород, адсорбированный палладием. При потенциалах 0,4...0,6 В происходит совместное электроокисление палладия и абсорбированного палладием водорода. С увеличением кислотности фонового раствора, потенциал электролиза смещается в катодную область значений. При этом ток водорода, абсорбированного палладием, резко возрастает и потенциал окисления смещается в область потенциалов электроокисления палладия. Может произойти наложение этих процессов и тогда появляется ошибка при определении больших количеств палладия ИВ-методом. Подобные эффекты не наблюдаются, если электроосаждение палладия проводилось из растворов, где  $C_{Pd}^{2+} < 10^{-6}$  моль/л, так как такие осадки представляют собой фракталы, неспособные абсорбировать водород.

В работе [14] подробно рассмотрена кинетическая схема процессов совместного электровосстановления палладия и водорода. Согласно этой схемы



при совместном электровосстановлении водорода и палладия возможно восстановление водорода за счет химических реакций.

а) Стадия хемосорбции водорода на поверхностном ионе палладия:



$$I_4 = k_4 C_{\text{Pd}^{2+}} \Theta. \quad (1.3)$$

где  $\Theta$  - степень заполнения электрода осадком.

б) Стадия димеризации водорода на поверхностном ионе палладия:



$$I_5 = k_5 C_{\text{Pd}^{2+}} \Theta^2. \quad (1.5)$$

в) Распад твердого раствора при пересыщении с выделением водорода:



$$I_6 = k_6 \Theta_1^2. \quad (1.7)$$

г) Разрушение активированного комплекса  $(\text{Pd}^{2+}\text{H}_2)_s$  за счет димеризации водорода:



$$I_7 = k_7 \Theta_1. \quad (1.9)$$

Сопряженно с процессом восстановления водорода протекает процесс восстановления палладия. Возможные лимитирующие стадии этого процесса:

а) стадия доставки палладия с последующей адсорбцией.



$$I_6 = \frac{zFSD_{\text{Pd}}}{\delta} (C_0 - C_s) = k_6 (C_0 - C_s). \quad (1.11)$$

б) Электровосстановление палладия, которое лимитируется переносом первого электрона, в то время как второй электрон палладий получает от водорода.



$$I_9 = k_9 C_{\text{Pd}^{2+}} \Theta \exp\left(\frac{-\alpha_3 F}{RT} \Delta E\right). \quad (1.13)$$

в) Реакция химического восстановления палладия водородом из соединения  $(\text{Pd}^{2+}\text{H})_s$ :



$$I_{10} = k_{10} \Theta_1^2. \quad (1.15)$$

г) Реакция химического восстановления палладия из соединения  $(\text{Pd}^{2+}\text{H}_2)_s$ :



$$I_{11} = k_{11} \Theta_1. \quad (1.17)$$

д) Реакция химического восстановления без предварительного образования активированного комплекса:



$$I_{12} = k_{12} C_{\text{Pd}^{2+}} \Theta^2. \quad (1.19)$$

е) Образование твердого раствора переменного состава:



$$I_{13} = k_{13} C_{\text{Pd}^{2+}} C_{\text{H}_s^+} (1 - \Theta) \exp\left(\frac{\alpha(2+x)F}{RT} \Delta E\right), \quad (1.21)$$

где  $x$ -доля электронов, идущих на образование твердого раствора.

ж) Процесс абсорбции водорода палладием:



$$I_{14} = \frac{xFS D_{\text{H}}}{\delta} \frac{\Theta}{\sqrt{t}} = k_{14} \frac{\Theta}{\sqrt{t}}, \quad (1.23)$$

где  $D_{\text{H}}$  - коэффициент диффузии атомов водорода в палладии,  $t$  - время электролиза,  $\delta$  - толщина слоя, заполненного водородом.

з) Процесс образования твердого раствора:



$$I_{15} = k_{15} C_{\text{H}}. \quad (1.25)$$

Как показано в работе [14], кинетика процесса совместного восстановления палладия и водорода зависит от механизма удаления водорода с поверхности электрода. Так, если удаление водорода происходит по механизму электрохимической десорбции, то ток электровосстановления палладия определяется закономерностями стадии (1.12) и равен:

$$I = I_9 = \frac{k_9 k_{dPd^{2+}} C_0 \Theta \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} \Delta E\right)}{k_{dPd^{2+}} + k_9 \Theta \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} \Delta E\right)} \quad (1.26)$$

где  $\Theta = f(E, I_1, I_8, I_9)$ .

Если удаление водорода с электрода происходит по рекомбинационному механизму, то ток сопряженного процесса зависит от закономерностей стадии (1.18):

$$I = I_{12} = \frac{k_{12} k_{dPd^{2+}} C_0 \Theta^2}{k_{dPd^{2+}} + k_{12} \Theta^2}, \quad (1.27)$$

где  $\Theta = (E, I_1, I_8, I_{12}, C_H^+)$ .

Различают два механизма восстановления водорода в зависимости от их влияния на парциальный ток электровосстановления палладия, на основании различной зависимости тока сопряженного процесса электровосстановления палладия и водорода от степени заполнения электрода водородом.

При условии, что  $\Theta$  стремится к единице или является постоянной величиной, выражения (1.26) и (1.27) превратятся в уравнения для предельного тока сопряженного процесса. Однако его величина будет меньше, чем предельный ток электровосстановления палладия при тех потенциалах, когда на поверхности электрода практически отсутствуют адсорбированные атомы водорода. Поэтому на кривой зависимости тока электроокисления палладия от потенциала электролиза следует ожидать два участка предельного тока.

При условии  $k_d \gg k_9$  и  $k_1 \Theta$  ток сопряженного процесса определяется кинетикой протекания реакций (1.12) и (1.18). Так как эти реакции являются

последовательными процессами за процессом электровосстановления водорода, то их константы скорости будут зависеть от скоростей протекания процессов электровосстановления водорода. Только при условии  $k_d \ll k_9$  и  $k_{12}$  ток сопряженного процесса будет определяться предельным током электровосстановления палладия:

$$I = k_{dPd^{2+}} \cdot C_0 \quad (1.28)$$

Таким образом, предложенная в работе [14] кинетическая модель предполагает, что на зависимости тока анодного пика палладия от потенциала электролиза будут наблюдаться два предельных тока. Так, ток первого участка предельного тока может быть описан уравнениями (1.26) или (1.27), ток второго участка предельного тока описывается уравнением (1.28) и отвечает предельному диффузионному току электровосстановления палладия.

Ток образования гидридов не стационарен. Время установления стационарности измеряется часами, поэтому оценить количество поглощенного палладием водорода затруднительно. Метод ИВ позволяет сделать это намного проще, путем расчета количества поглощенного палладием водорода из данных кулонометрии.

### **1.3 Особенности разложения углистых сланцев для определения палладия, золота и серебра**

Еще в конце XIX века исследователями США было установлено присутствие благородных металлов в углеродсодержащей руде. Однако данное открытие осталось незамеченным т.к. не было достоверного и многостороннего подтверждения этого факта. Рост публикаций вызвал интерес к углистым сланцам лишь в последнее десятилетие, которое характеризуется более углубленным и систематизированным изучением объекта.

Углистые сланцы (УГС) представляют собой тонкозернистые осадочные породы, содержащие повышенные количества углеродистого вещества. На сегодня данный тип упорной руды имеет большую практическую значимость и

обеспечивает рентабельность освоения месторождений. В литературных источниках представлена информация по угленосным бассейнам Сибири, Дальнего Востока, Забайкалья, Башкирии, Болгарии, Великобритании, Казахстана, Узбекистана, Китая, и ряда других стран [15, 16].

В большинстве месторождений углеродистого типа в качестве сопутствующих элементов присутствуют благородные металлы (БМ) — Au, Ag и металлы платиновой группы (МППГ) — Rh, Ru, Pd, Ir, Os, Pt. Из многочисленных объектов примерно сто содержат не просто высокие, а аномально высокие концентрации БМ и МППГ [17, 18]. Например, если среднее содержание золота в углеродсодержащей руде составляет 1-8 г/т и более, то за аномально высокие концентрации принимают концентрации до 60 г/т золота.

МППГ и БМ в УГС могут находиться как в самородном виде, так и в виде кластерных металлоуглеродных соединений. Самородное состояние означает присутствие металлов в горной породе в виде вкраплений или зерен. Второй же случай предполагает, что тонкодисперсное золото, серебро, палладий находятся в межплоскостных промежутках графита и связаны непосредственно с атомами углерода. Эти особенности состояния элементов связывают с процессом накопления МППГ и БМ в толщах сланцев: при проникновении золото-платиносодержащих растворов в зоны обогащения руды происходят сорбционные процессы, вследствие которых происходит осаждение элементов как на поверхности УГС в виде механической примеси, так и их «встраивание» в кристаллическую структуру породы. Этот факт затрудняет переводение определяемых элементов в раствор при проведении операции вскрытия проб и является главной причиной заниженных результатов анализов на МППГ и БМ в углистых породах с применением традиционных методов химической подготовки проб.

Помимо наличия нескольких форм благородных металлов в руде, процесс вскрытия руды затруднен тем, что при отжиге навесок углеродсодержащей или сульфидной руды происходит потеря летучих соединений БМ и МППГ [19]. Отказаться от данной стадии не представляется возможным, т.к. по данным

автора [20] термическая обработка проб различных типов сланцев снижает потери БМ с 80% примерно до 10%. Предварительное прокаливание таких пород как сиениты, диориты, наоборот, приводит к увеличению потерь.

Исходя из литературных данных [21] потери происходят вследствие того, что при нагреве образуется большое количество кислорода. При избытке кислорода происходит окисление органического материала руды. В данном случае под органическим материалом подразумевают гуминовые кислоты, а также фульвокислоты, лингин, целлюлоза и др. [22, 23]. Так, в работе [24] изучена роль органического вещества при концентрировании золота. Результаты исследований показали, что более 95 % золота связано с гумусовыми кислотами (преимущественно гуминовыми) и с негидролизуемым лигнино-целлюлозным остатком. Чухаревой Н.В. исследованы свойства гуминовых кислот и установлены их такие закономерно изменяющиеся свойства как: увеличение поверхностной активности, усиление парамагнитных свойств и термической устойчивости и другие [25].

В реакциях ионов металлов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами протекает несколько процессов: миграция БМ и МПГ вместе с углеродистым веществом и сорбционное концентрирование элементов. При этом необходимо учитывать тонкодисперсную форму нахождения БМ и МПГ в руде, размер частиц которых составляет 0,5 - 10 мкм.

Нагрев и окисление углеродсодержащей или сульфидной руды сопровождается образованием газовых продуктов:



Газовых продуктов в процессе реакции становится все больше и больше, после чего происходит возгонка органических соединений, содержащих микрочастицы БМ и МПГ. В этой связи результаты анализа руд и концентратов указанного типа нередко оказываются заниженными.

При переведении БМ в раствор углеродистое вещество способно восстанавливать ионы БМ до металлического состояния, что также сильно искажает результаты анализа проб УГС.

### **1.3.1 Способы разложения и извлечения из руды золота, серебра и палладия**

В литературе вопросу разложения руды, содержащей БМ и МПГ, уделено значительное внимание, поскольку разложение руды УГС - это наиболее трудоемкая, время затратная стадия.

Обычно используют следующие способы разложения: окислительный или сульфатизирующий обжиг, термохимическая деарсинация, автоклавное выщелачивание, биогидрометаллургия, цианирование, тиосульфатное выщелачивание, пробирная плавка, электрохимическое выделение, сорбция на активированном угле и смолах и многие другие [20, 26-29]. Суть большинства методов заключается в разрушении плотной механической структуры и вскрытия руды, содержащей БМ и МПГ, пригодного для последующего определения.

Согласно авторам работы [30] для вскрытия руды используют три основных процесса: механическое (измельчение), термохимическое (обжиг) и химическое вскрытие (выщелачивание), по отдельности и в комбинации.

При механическом измельчении руды обычно происходит увеличение площади соприкосновения металла с реагентами, благодаря чему увеличивается скорость его растворения, и уменьшение общей продолжительности процесса растворения руды. При этом в некоторых случаях при измельчении происходит увеличение сорбционной активности, образование нежелательных соединений (депрессоры БМ или МПГ), поэтому крупность руды зависит от состава вскрываемой руды, характера вкрапленности металла.

При обжиге руды происходит активное изменение химического состава рудной массы, при этом важно правильно подобрать температуру, т.к. от этого зависит успех дальнейших операций.

К химическому вскрытию (выщелачиванию) в работе [31] относят: автоклавное окисление, кислотно-кислородное выщелачивание и бактериально-химическое окисление.

Кислотно-кислородное окисление заключается в растворении сульфидных материалов в азотной или в азотистой кислоте при температуре 80-90°C в течении 1-2 часа, либо 10-20 минут.

Кислотное разложение это проверенный годами способ разложения руды, минусом которого является негативное влияние на здоровье аналитика, и на окружающую среду в целом. Также, в процессе разложения возможно улетучивание БМ и МПГ вместе с углеродистым веществом пробы [32]. Поэтому, в последнее время «открытые» системы вытесняются закрытыми системами в условиях высокого давления. Помимо разложения проб минеральными кислотами используют фторирование, хлорирование, что приводит к положительным результатам, но также требует соблюдения осторожности [33, 34-36].

Автоклавное окисление проводится при нагреве пульпы до температуры 120-200°C в атмосфере кислорода или воздуха при давлении, превышающем упругость пара раствора.

Бактериально-химическое окисление предполагает использование микроорганизмов с целью создания условий для лучшего взаимодействия реагентов с поверхностью минерала и растворения необходимого металла. Имеет высокую длительность окисления (в 50-100 раз превышает продолжительность окислительного обжига или автоклавного выщелачивания) [37].

Цианирование – способ извлечения металлов из бедных, тонковкрапленных руд, хвостов и других продуктов обогащения. Цианирование основано на селективном растворении металлов в слабых растворах цианидов ( $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ) и последующем осаждении их из растворов на цинковой пыли, ионитах, активированном угле.

Скорость растворения золота возрастает с увеличением концентрации ионов  $\text{CN}$  и кислорода, при их соотношении, близком к 6 [38].



Существуют работы, в которых повышают эффективность извлечения золота из мелко измельченного углеродсодержащего сырья путем предварительного окисления рудной пульпы кислородом и хлором при высоких температурах в течение 8-24 часов [39]; или путем улавливания и пропускания отходящих газов через воду и колонку с гранулированным активированным углем [40].

В альтернативном способе, в случае цианирования золота, оно может выщелачиваться из руд или других золотосодержащих материалов раствором тиосульфата в присутствии кислорода в щелочных средах. Считается, что золото вводится в раствор в виде комплекса тиосульфата золота в соответствии со следующей реакцией:



Тиосульфатное выщелачивание может включать добавление аммиака в виде соли тиосульфата аммония и меди, обычно в виде пентагидрированной соли сульфата меди, в качестве катализаторов. Отмечается, что одним из преимуществ тиосульфатного выщелачивания может быть то, что он особенно подходит для обработки некоторых огнеупорных руд, например углеродистых руд и медно-золотых руд, для которых цианирование неэффективно или неэкономично. [41,42]. Тиосульфатное выщелачивание применяют к упорному сырью для цианистого процесса.

В работе [43] в качестве стабилизатора растворов используют сульфит-ион. Помимо тиосульфатов и сульфитов для извлечения БМ с успехом используют и другие растворителей на основе серы. Например, гидро- и полисульфиды щелочных металлов, которые получающиеся в растворе щелочей при растворении элементарной серы. При этом образуются серо-щелочные растворы сложного состава [44].

Известен также способ извлечения золота из твердого золотосодержащего органического сырья, включающий обработку сырья щелочью и перевод золота в жидкие щелочные экстракты гуминовых веществ [45].

### Экстракция

Экстракция давно применяется с успехом для отделения ионов золота (III), серебра (I) и палладия (II) от матрицы пробы [46-48]. Этот способ отличается от всех других методов простотой, небольшой затратой времени, полнотой извлечения из разбавленных растворов и уменьшением вероятных потерь за счет сокращения операций выпаривания и фильтрования.

При определении ионов золота (III), серебра (I) используются различные по характеру и составу органические экстрагенты. Практика показывает, что для экстракции микроколичеств этих элементов перспективны органические сульфиды (дибутилсульфид, нефтяные сульфиды), соли четвертичных аммониевых оснований - тетиламмонийбромид (ТОАБ), триалкилбензиламмонийхлорид (ТАБАХ), алкиланилин, ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота (Д2ЭГДТФК) диэтиловый эфир и другие [19, 49],

Для выделения ионов палладия (II) из растворов, в сочетании с последующем ИВ-определением палладия, обычно используют экстракцию диметилглиоксиматного комплекса палладия хлороформом [50].

Автором [51] предложено экстрагировать палладий, платину и серебро N, S-содержащими экстрагентами.

Авторы работы [52] предлагают экстрагировать золото трибутилфосфатом, после этого экстрагировать палладий сульфоксидом, например, диоктилсульфоксидом или нефтяным сульфоксидом. Для реэкстракции золота его экстракт промывают раствором соляной кислоты.

#### Сорбция на активированном угле и смолах

Простым и испытанным является отделение и концентрирование благородных элементов, особенно золота, на активированном угле. Первые методы определения золота из разбавленных растворов связаны с именем Габера. Он определял золото в морской воде, концентрируя его на активированном угле или на ртути. При использовании больших объемов воды (до 10 л) Габеру удавалось определять содержание золота до  $10^{-8}$  г/л [19].

Концентрирование золота на смолах основано на избирательной сорбции анионов золота, в виде  $\text{AuCl}_4^-$ . Количественное концентрирование достигается в

среде, близкой к нейтральной ( $pH = 3$ ). Это обстоятельство чревато опасностью потерять микроколичества золота в слабокислых средах за счет восстановления его до металла. При этом способе концентрирования на составе концентрата также сказывается на валовом составе проб [19].

#### Пробирная плавка.

Одним из известных методов определения благородных металлов в рудах является метод пробирного концентрирования. Метод подразумевает анализ навесок массой 30-100 г [53]. Однако при анализе руды с низким содержанием благородного металла (примерно 2-3 г/т) наблюдаются большие отклонения концентраций. [19]. Поэтому в таких случаях использование пробирного анализа не вполне оправдано. Однако предпринимаются попытки по совершенствованию данного метода. В соответствии с литературой, операции при концентрировании БМ повторяются в похожем порядке и отличаются реагентами [54].

Легкая растворимость БМ в расплавленном свинце лежат в основе пробирного метода. В анализируемый образец горной породы вводится шихта (в составе которой вещества, образующие с рудой легкоплавкую форму). В шихту вводится окись свинца (глет) и восстановитель (уголь, мука и др.).

Далее шихту прокаливают при высоких температурах. После охлаждения свинцовый королек, включающий определяемые металлы, отделяют от стеклообразного шлака механически. Для удаления свинца-растворителя, с сохранением растворенных металлов проводят «шерберную плавку» (плавление свинцового королька на «шербере»), а также путем плавки на «капелях» («купелирование»). Капли вбирают в свой объем расплавленную окись свинца, а золото, серебро и МПГ остаются за его пределами. Далее анализируют оставшийся на капли микроскопически малый королек («разварка» королька») [55].

Королек по окончании операции – это матовая, равномерно округлённая субстанция. Королек осторожно снимают с поверхности капли пинцетом, очищают от шлака и взвешивают на пробирных весах (или микровесах). Наличие золота определяют визуально: при наличии золота цвет сплава бледновато

жёлтый. Микроколичества платиновых металлов делает сплав кристаллическим, шероховатым. В присутствии серебра в образце наблюдаются значительные потери, поэтому в результаты анализов часто делают поправки посредством специальных таблиц. В источнике описаны способы растворения серебрясодержащих корольков в азотной или серной кислоте [26].

Известен способ вскрытия пробы, описанный в книге [56], состоящий из этапов: взвешивание навески, отжиг шихты, с добавлением к навеске окиси свинца (глёта), восстановителя, флюсов (сода, бура и измельчённое стекло); тигельная плавка на свинцовый сплав; купелирование. Купелирование представляет из себя окислительное плавление сплава на капли в муфельной печи,  $t = 850-900^{\circ}\text{C}$ . Полученные корольки растворяют в азотной кислоте (стадия удаления серебра). Полученное золото прокаливают и взвешивают. Способ предполагает использование комбинированных методов пробирного анализа при наличии низких концентраций. К комбинированным методам относят: пробирно-спектральное определение платины, палладия, золота из золотосеребряного королька и пробирно-химико-спектральное определение родия, иридия, рутения из медного и медно-никелевого коллекторов.

Несмотря на невозможность определения данным методом микроколичеств золота, а также определения содержаний МППГ, существуют работы, в которых пробирный метод адаптирован для анализа углей, содержащих золото. В работе [19] описан способ извлечения золота пробирным методом из бурых углей месторождений Дальнего Востока. Отбирают 20 проб массой 2,5 г из общей навески массой 12-15 кг. Проводят шихтование в присутствии глета, соды, буры и реагентов, способствующих окислению угля в пробах. Далее пробу подвергают шерберной плавке. Полученный веркблей массой 25 г квартуют и также подвергают купелированию на стандартных капелях. Объединенную навеску растворяют в азотной кислоте, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Исходя из полученной массы, рассчитывают содержание золота в угле. При низких концентрациях золота для его определения используют атомно-абсорбционный метод анализа.

Как было отмечено ранее, при нагреве пробы, содержащей БМ и МПГ, органическая матрица пробы имеет свойство возгоняться, разлагаться при избытке кислорода. Данный фактор учитывается в работе [57], которая описывает способ, заключающийся в окислительном обжиге ( $t= 400-700^{\circ}\text{C}$  в течение 30-60 минут) с добавлением оксида или пероксида кальция или бария в количестве необходимом для связывания серы в сульфат кальция или бария. Авторы предлагают использовать твердый окислитель ( $\text{CaO}_2$  или  $\text{BaO}_2$ ) для того, чтобы уменьшить диффузионные потоки, из-за которых БМ улетучивается вместе с органическим веществом. Полученный огарок, содержащий флюсы, оксид свинца и восстановитель подвергают плавке. После этого полученный золотосвинцовый сплав капелируют, королек разваривают в азотной кислоте и взвешивают золотую корточку.

Известны попытки применения при пробирном концентрировании БМ штейнов на основе сульфида железа, сульфидов меди, никеля и железа пробы, сурьмяной и мышьяковой шпейз [58]. Однако эти способы не нашли широкого использования. Также помимо пробирной плавки на свинцовый коллектор, в качестве коллектора используют никелевый штейн [59]. Причем, зачастую при использовании никелевого штейна получают наилучшие результаты. В источнике [84] говорится о возможности применения пробирного концентрирования на никелевый штейн с последующим атомно-абсорбционным, дуговым эмиссионно-спектральным, масс-спектрометрическим определением в концентрате Pt, Pd, Au, Rh, Ru и других элементов.

Работы авторов [19, 60-61] также учитывают риск получения заниженных концентраций определяемых элементов в углистых сланцах вследствие несоблюдения температурного режима. Так, в одной из работ тех же авторов [62] представлены данные, демонстрирующие изменения массы при постепенном нагреве до  $800^{\circ}\text{C}$ . Показано, что нагрев до температуры выше  $550^{\circ}\text{C}$  приводит к потере массы в пробе. Работа основана на окислительном фторидном разложении проб. В исследовании используют представительные навески массой до 5 кг либо большое количество навесок меньшей массы. Процедура разложения основана на

окислительном фторировании образцов с последующей сульфатизацией (OFS) расплава или жмыха образца. Фторирование образцов осуществляется смесью  $\text{KHF}_2 + \text{KBrF}_4$  или  $\text{KHF}_2 + \text{BrF}_3$  в зависимости от соотношения массы образца к окисляющей смеси. С помощью этой процедуры могут получиться как сплавы, так и расплавы. Сульфатизация фторидов осуществлялась с помощью концентрированной серной кислоты, нагретой до  $550^\circ\text{C}$ . После сульфитизации, сплав образца измельчают в агатовой ступке для уменьшения размера частиц до 1-15 мм. Полученную пудру - образец вводили в несущий поток аргона плазменного струйного спектрометра. Методика пробоподготовки предназначена для определения следовых количеств благородных металлов инструментальными методами, включая метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС).

При отделении микроколичеств БМ пробирная плавка менее удобна, главным образом из-за того, что для нее необходимы специальное оборудование и исполнители высокой квалификации. Недаром пробирный анализ называют пробирным искусством. Кроме того, при концентрировании кларковых содержаний БМ пробирная плавка требует в больших количествах реактивов высокой частоты.

В работе [44] описан способ усовершенствования пробирной плавки применительно к углеродсодержащей породе. Способ включает: шихтование с глёттом, содой, бурой и другими реагентами, ускоряющими окисление угля, шерберную плавку, купелирование на стандартных капелях. Далее объединяют корольки, полученные от 20 единичных навесок и разваривают в  $\text{HNO}_3$  с последующей обработкой (промывка, просушивание, прокаливание) и суммарным взвешиванием корточек.

### **1.3.2 Представительность анализируемой навески**

При определении благородных металлов существенное значение имеет правильная подготовка пробы к анализу. Для получения более достоверных

результатов пробу измельчают и сокращают путем квартования (или с помощью делителей) до относительно небольшой массы (порядка 1 кг).

Величина представительной навески неразрывно связана с характером распределения элементов в пробах, последний - с химической формой нахождения их в объекте исследований.

Большой объем работ по определению БМ и МПГ в пробах руды показывает, что вопрос представительности навески анализа особенно важен для золота, т.к. золото в породах и минералах часто находится в самородной форме, что является следствием его высокой химической инертности [63]. Ряд исследователей считают, что величина представительной навески связана с размерами золотинок. Приблизительными подсчетами в работе [64] показано, что в зависимости от размера золотинок величина представительной навески изменяется следующим образом: 0,1μ - 1,4 г; 1μ - 1,4 кг; 1 мм - 1,4 млн. т. При кларковом содержании и атомарном или тонкодисперсном рассеянии золота размер частиц значительно превращает 0.001 μ, и тогда представительной будет навеска меньше 1 г. При анализе таких пород нет необходимости увеличивать навеску если пределы обнаружения метода позволяют проводить определения из небольшой навески [19].

По мере увеличения размеров частиц БМ и МПГ и неравномерности распределения их в породах, рудах, минералах маленькая навеска становится не представительной. Практика показывает, что однородность проб рудных пород особенно уменьшается в пробах, измененных в природных процессах (при гидротермальном и региональном метаморфизме, в конгломератах. Особое значение вопрос представительности навески приобретает при анализе проб с повышенным содержанием БМ и МПГ, более 0,1 г/т.

В результате накопленных данных [65-67] становится очевидным тот факт, что в каждом конкретном случае, а именно, в зависимости от типа породы, ее генезиса, содержания БМ и МПГ, целей и задач исследований, вопрос представительности навески пробы должны решаться особо.

#### 1.4. Постановка задач исследования

Проведенный нами анализ литературных данных позволил сформулировать следующие **задачи исследования**:

1. Изучить методом инверсионной вольтамперометрии характер сорбции и абсорбции водорода в электролитических осадках палладия, полученных при потенциалах электроконцентрирования минус (0,8...1) В в кислых фоновых электролитах.

2. Предложить способы устранения мешающего влияния водорода при ИВ-определении палладия(II) на ГЭ.

3. Изучить физико-химические особенности электроокисления компонентов из бинарного электролитического осадка палладий – висмут методом ИВ.

4. Рассчитать равновесные потенциалы электродов  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$  для всех ИМС бинарной системы висмут-палладий в приближении теории регулярных растворов.

5. Исследовать поверхность ГЭ с электролитическим осадком палладий-висмут методом растровой электронной микроскопии.

6. Оценить природу анодного пика при  $E_{pa}$  0,15 В, наблюдаемого на вольтамперных кривых электроокисления осадка висмут-палладий по данным термодинамических расчетов и результатам исследования поверхности ГЭ методом растровой электронной микроскопии.

7. Разработать методику ИВ-определения палладия, золота и серебра в пробах углистых сланцев с использованием как ГЭ, так и модифицированных висмутом ГЭ.



## ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Приборы и электроды

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего использован графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, подготовленный по методике [68]. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использованы хлорсеребряные электроды (х.с.э.), заполненные 1 М раствором КСl. Деаэрирование растворов не осуществлялось. Ультрафиолетовое облучение растворов проводили с использованием дуговой лампы низкого давления. Колба лампы сделана из увиолевого стекла, пропускающую длину волны 253.7 нм.

Для изучения состава породообразующих минералов в пробе методом рентгеноструктурного анализа использован порошковый дифрактометр D2 PHASER фирмы “Bruker”, позволяющий обнаруживать присутствие минеральной фазы в исследуемой смеси на уровне 0,5%.

Электролитические осадки висмут-палладий с поверхности ГЭ изучались с помощью сканирующего микроскопа S-3400 N Hitachi с разрешением 3 нм в сочетании с силовым дрейфовым детектором Bruker XFlash 4010, а также с помощью микроскопа JEOL JSM-7500FA с пространственным разрешением 1 нм; максимальным увеличением – 1000000 крат.

Для вскрытия проб нами использовано автоклавное кислотное выщелачивание с использованием системы микроволновой подготовки «Mars-5».

С целью определения полного химического состава исходной пробы с учетом микропримесей проведен ICP - анализ на масс-спектрометре Agilent, ICP MS7700х.

## 2.2 Реагенты и растворы

Все реагенты, применяемые при пробоподготовке по степени чистоты и назначению имели марки о.с.ч. либо х.ч. Применяемые в работе разбавленные растворы готовились в день проведения анализов.

Основные растворы, используемые в исследовании, готовились в 1 М HCl/HNO<sub>3</sub> разбавлением государственных стандартных образцов (г. Красноярск).

Стандартные растворы Au(III) (C = 10,0 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup>) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора Au(III) в колбах вместимостью 25,0 см<sup>3</sup> раствором 1 М HCl.

Стандартные растворы Ag(I) (C = 10,0 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup>) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора серебра (I) в колбах объёмом 25,0 см<sup>3</sup> раствором 1 М HNO<sub>3</sub>.

Стандартный раствор Bi(III) (C = 10,0 мг/дм<sup>3</sup>) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора висмута (III) в колбах емкостью 25,0 мл раствором 1 М HNO<sub>3</sub>.

Стандартные растворы Pd(II) (C = 10,0 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup>) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора Pd(II) в колбах вместимостью 25,0 см<sup>3</sup> раствором 1 М HCl.

Растворы HCl (c = 1 моль/ л; 6 моль/ л, 38% чистоты), HNO<sub>3</sub> (c = 6 моль/ л; 70% чистоты), HClO<sub>4</sub> в (c = 6 моль/ л; 70% чистоты), HF (c = 1 моль/ л, 6 моль/ л; 70% чистоты), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) (c = 0,25 моль/ л), тозилата диазония (1%), NH<sub>3</sub> (р-р) (c = 3 моль/ л, 25% чистоты), готовили путем разбавления бидистиллированной водой.

0,001 % раствор дитизона получали разбавлением CCl<sub>4</sub> (четырёххлористым углеродом) (99,8% чистоты).

## 2.3 Процедура электролиза

Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ( $v = 60$  мВ/с) в области потенциалов от минус 0,4 В до плюс 1,0 В в режиме *in situ* в течение 60/120 с. Электрохимическую очистку поверхности

электрода проводили в течение минуты при потенциале плюс 1,0 В в фоновом электролите и механически, шлифуя электрод о наждачную, затем о фильтровальную бумагу. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

#### ***Определение ионов серебра(I) методом ИВ***

Электроосаждение ионов  $\text{Ag(I)}$  на поверхность углеродсодержащих электродов осуществляли при потенциале  $-0,4 \dots -0,7$  В из растворов азотной, хлорной кислот, нитратов калия, аммония и других электролитов. Пик электроокисления серебра наблюдается при потенциалах  $+0,1$  В.

#### ***Определение ионов золота(III) методом ИВ***

Электроконцентрирование ионов  $\text{Au(III)}$  на поверхность углеродсодержащих электродов проводили из растворов  $\text{HCl}$  при потенциале  $-0,6$  В. Пик электроокисления золота наблюдается при потенциалах  $0,6 \dots 0,9$  В в зависимости от концентрации соляной кислоты.

#### ***Определение ионов палладия(II) методом ИВ***

Электроосаждение ионов  $\text{Pd(II)}$  на поверхность углеродсодержащих электродов осуществлялось при потенциале  $-0,8 \dots -1,0$  В из растворов  $1\text{M HCl}$ . Пик электроокисления палладия наблюдается при  $E = +0,4$  В.

Электроосаждение бинарного осадка палладий-висмут проводилось на поверхность ГЭ в режиме *in situ* при потенциале минус  $0,8$  В/минус  $1,0$  В в течение  $60/120$  с из растворов  $1\text{M HCl}$ , содержащих ионы  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Pd(II)}$ .

Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ( $v = 60$  мВ/с) в области потенциалов от минус  $0,4$  В до плюс  $1,0$  В.

### ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

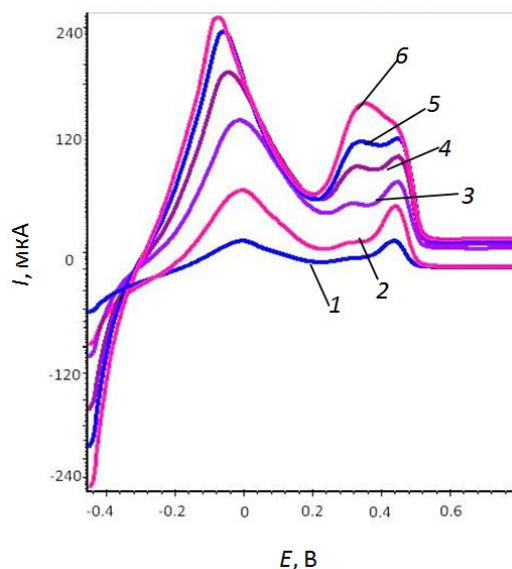
#### 3.1 Закономерности сопряженного процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I) при электроконцентрировании осадка палладия на ГЭ

Электроконцентрирование ионов палладия (II) на поверхность углеродсодержащих электродов обычно проводят из кислых растворов, содержащих комплексные ионы  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , при разных потенциалах: от плюс 0,2 В до минус 1 В [69]. Широкий интервал потенциалов, в котором возможно осаждение металлического палладия можно условно разделить на три области [70]:

- 1) осаждение в области высоких перенапряжений (-0,6...-1 В) приводит к формированию на поверхности ГЭ  $\beta$ -фазы гидроксида палладия, содержание водорода в которой  $C_{\text{H}} : C_{\text{Pd}} > 0,57$ ;
- 2) осаждение в области средних перенапряжений приводит к образованию  $\alpha$ -фазы гидроксида палладия с концентрацией насыщения  $C_{\text{H}} : C_{\text{Pd}} = 0,03$ ;
- 3) в области низких перенапряжений (0,1-0,2 В) образуется практически гладкий палладий без примеси водорода.

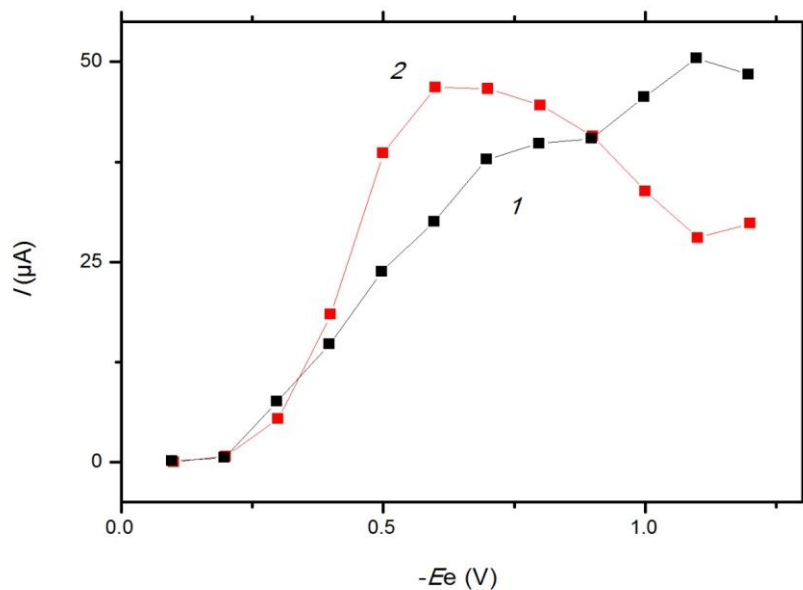
Нами изучался процесс электроконцентрирования осадков палладий-водород в области высоких перенапряжений (-0,6...-1 В). При электроосаждении палладия в области данных потенциалов образуется палладий с наиболее дефектной структурой. Такой палладий имеет аномально высокую сорбционную ёмкость водорода уже при комнатной температуре. Образующийся при электролизе водород может не только сорбироваться на дефектах палладия, но и растворяться в нем, образуя с палладием твердые растворы [71].

Ниже приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка палладий-водород, осажденный из раствора 1М HCl при  $E_3 = -0,8$  В (рис. 3.1).



**Рисунок 3.1.** Вольтамперные кривые электроокисления бинарного осадка водород-палладий из раствора 1М HCl. Условия опыта:  $E_0 = -0,8$  В,  $\tau_0 = 60$  с,  $\nu = 0,06$  В/с;  $c_{Pd^{2+}}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 4; 2) 6; 3) 8; 4) 10; 5) 12; 6) 15.

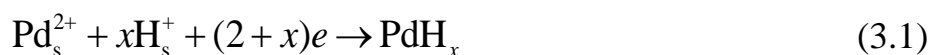
В работе [12] потенциодинамическим методом установлено, что при потенциалах  $-0,2 \dots 0,0$  В происходит электроокисление водорода, адсорбированного палладием; при потенциалах  $0,1 \dots 0,3$  В окисляется водород, адсорбированный палладием. При потенциалах  $0,4 \dots 0,6$  В происходит электроокисление палладия. Из рис. 3.1 видно, что с увеличением содержания палладия происходит увеличение содержания водорода, адсорбированного палладием. На рис. 3.2, кр.1 приведена кривая зависимости тока электроокисления осадка палладий-водород от потенциала электролиза. Из рисунка видно, что эта зависимость имеет два участка предельного тока:  $-0,7 \dots -0,9$  В и  $-1,1 \dots -1,2$  В.



**Рисунок 3.2.** Зависимость тока анодного пика палладия от потенциала электролиза без облучения раствора УФ (1) и при облучении раствора УФ (2). Фон 1М КСl + 0,1 М НСl;  $\tau_3 = 60$  с;  $c_{Pd^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$  мг/дм<sup>3</sup>.

Из рисунка видно, что токи электроокисления осадков палладия, полученных в растворах с облучением УФ, значительно больше, чем без облучения УФ; потенциал предельного тока электроосаждения палладия смещается в область более положительных потенциалов.

Предложенная в работе [14] кинетическая модель электродного процесса объясняет причину появления двух предельных токов на зависимости тока анодного пика палладия от потенциала электролиза. На первом предельном участке кривой (рис.3.2, кр.1) электровосстановления палладия протекает сопряженный процесс электровосстановления палладия и водорода с образованием твердого раствора переменного состава:



Предельный диффузионный ток электровосстановления палладия зависит от степени заполнения поверхности электрода атомарным водородом.

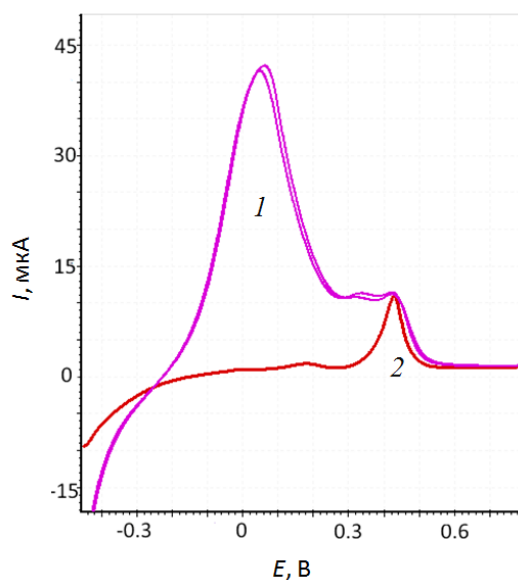
На втором участке предельный ток зависит не только от потенциала электролиза, но зависит от процесса химического восстановления ионов палладия

(II) молекулярным водородом, который образовался по реакции молизации водорода за счет реакций рекомбинации или электрохимической десорбции:



Увеличение содержания палладия в электролитически накопленном осадке приводит к увеличению тока анодного пика электроокисления молекулярного водорода, адсорбированного на палладии и тока анодного пика электроокисления палладия и атомарного водорода из электролитического осадка палладий-водород.

Помимо процессов десорбции водорода из кристаллической решетки палладия, на вольтамперных кривых при более положительных потенциалах наблюдается процесс электроокисления водорода, адсорбированного на электролитическом осадке палладия (рис. 3.3).



**Рисунок 3.3.** Вольтамперные кривые электроокисления осадков палладий-водород с поверхности ГЭ, 1 – без облучения УФ, 2 – с облучением УФ. Фон 1М HCl,  $E_s = -0,9$  В,  $\tau_s = 60$  с,  $\nu = 0,06$  В/с,  $c_{\text{Pd}^{2+}} = 2$  мг/дм<sup>3</sup>.

При потенциале 0 В (кривая 1, рис. 3.3) происходит электроокисление молекулярного водорода, адсорбированного на осадках палладия; в области потенциалов 0,3...0,4 В происходит совместное электроокисление водорода, адсорбированного палладием, и палладия. Электроокисление водорода,

абсорбированного палладием проходит при потенциалах, близких к процессу электроокисления палладия.

Это указывает на замедленность стадии диффузии водорода из палладия. Авторами книги [72] отмечено, что распад твердого раствора всегда лимитируется диффузией. Т.к. скорость диффузии водорода из палладия имеет постоянную величину, то чем больше водорода растворено в палладии, тем процесс его выхода будет более длителен, тем больше потенциал анодного пика будет смещен в область потенциала электроокисления палладия.

Поэтому пик электроокисления водорода может перекрывать анодный пик палладия и мешать его определению палладия ИВ-методом (см.рис. 3.1).

Нами установлено, что мешающее влияние абсорбированного палладием водорода в методе ИВ можно устранить путем облучения раствора УФ в процессе электроконцентрирования палладия. На рисунке 3.2 (кривая 2) приведена зависимость токов электроокисления палладия от потенциала электроконцентрирования из растворов, которые в момент электроконцентрирования палладия облучались УФ. Как видно из рисунка, токи электроокисления палладия в этих растворах значительно больше, чем без облучения УФ. Характер кривой тоже изменился. Исчез второй участок предельного тока, а потенциал предельного тока сместился в область более положительных потенциалов.

В работе [73] методом молекулярной динамики было установлено, что механизм диффузии водорода в монокристаллическом палладии состоит в последовательности переходов атома водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам. Водород в металлах приводит к значительным деформациям, однако даже при высоком содержании водорода в осадке, тип кристаллической решетки часто остается прежним. Поэтому водородные воздействия на металл во многих случаях могут быть сравнительно «мягкими». Кроме того, после такого воздействия можно эвакуировать водород из металла без изменения свойств металла. Эта особенность взаимодействия водорода с металлами хорошо описана в работе [74]. Согласно источнику [75] процесс

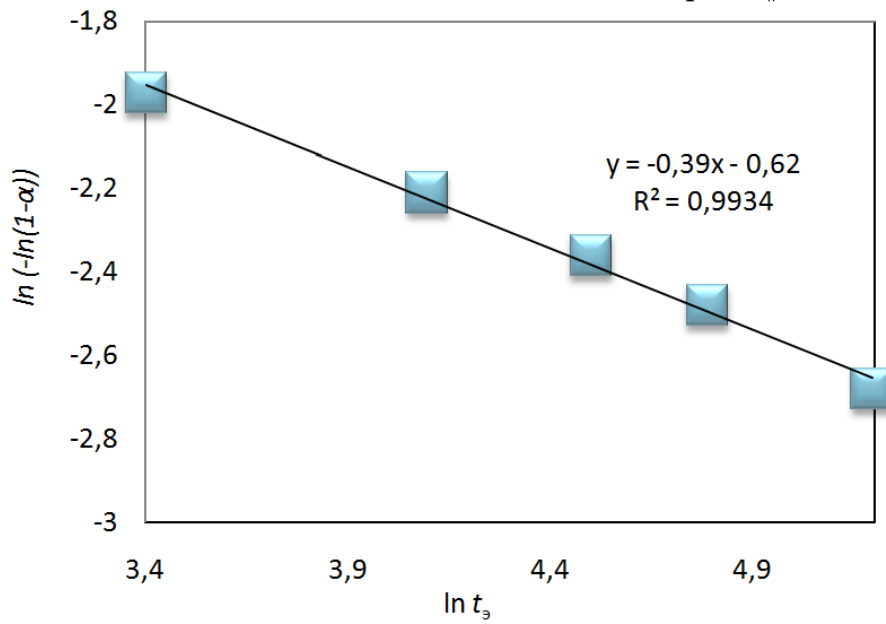


электроокисления водорода, абсорбированного палладием – твердофазная электрохимическая реакция.

Оценка обратимости твердофазной электрохимической реакции электроокисления абсорбированного водорода из палладия оценивалась нами в рамках модели Авраами-Ерофеева [76,77]. Согласно теории Авраами-Ерофеева степень абсорбции водорода палладием может быть описана уравнением:

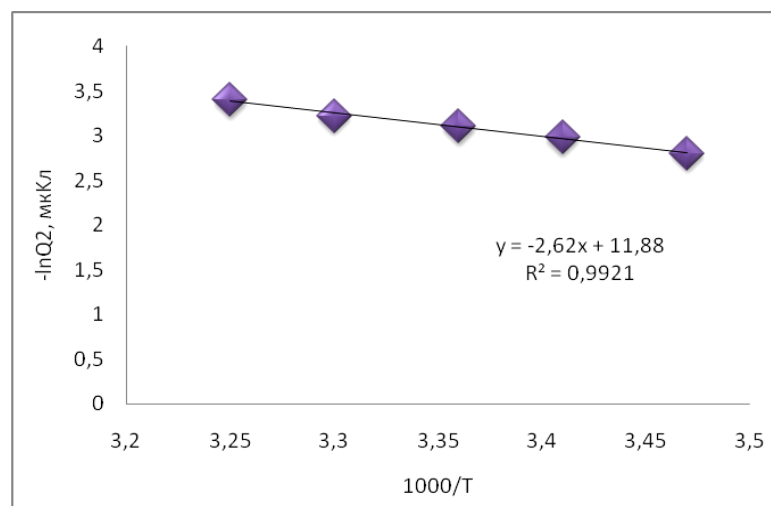
$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (3.3)$$

где  $\alpha$  - степень абсорбции водорода палладием. Значение параметра  $n$  зависит от кинетики электродного процесса, формы кристаллизующихся осадков, и др. характеристик. Если  $n < 1$ , то процесс лимитируется диффузией водорода из палладия;  $n > 1$ , то процесс лимитируется кинетикой электродного процесса. Степень абсорбции водорода палладием оценивалась из кулонометрических измерений как отношение площади под пиком окисления водорода из электролитического осадка палладий-водород (твёрдый раствор палладия с водородом) к суммарной площади окисления всего осадка. Количество водорода, адсорбированного палладием, за различное время электронакопления осадка палладий-водород, оценивалось по разнице площадей под пиками электроокисления палладия с водородом без УФ облучения раствора и при облучении УФ, когда на вольтамперной кривой наблюдается только пик электроокисления палладия без водорода. Для оценки лимитирующей стадии процесса необходимо построить график в координатах:  $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = f(\ln t_0)$ , где  $\alpha$  - часть количества электричества, пошедшая на электроокисление водорода абсорбированного палладием ( $q$ ), в сравнении с общим количеством электричества ( $Q$ ), пошедшим на электроокисление всего осадка палладий-водород (см. рисунок 3.1). На рис. 3.4 представлена зависимость, построенная на основании экспериментальных данных. Так как тангенс угла наклона прямой меньше единицы ( $\text{tg} \alpha = - 0,39$ ), то процесс электроокисления водорода, абсорбированного палладием, лимитируется диффузией водорода из палладия [78].



**Рисунок 3.4.** Оценка лимитирующей стадии процесса электроокисления водорода из палладия с поверхности ГЭ.

Помимо этой зависимости (рис. 3.4.) на диффузионную природу тока электроокисления водорода из бинарного электрохимического осадка палладий-водород указывает также зависимость предельного тока электроокисления водорода, абсорбированного палладием от температуры (рис. 3.5).



**Рисунок 3.5.** Зависимость логарифма количества электричества, пошедшее на электроокисление абсорбированного палладием водорода, от обратной температуры.

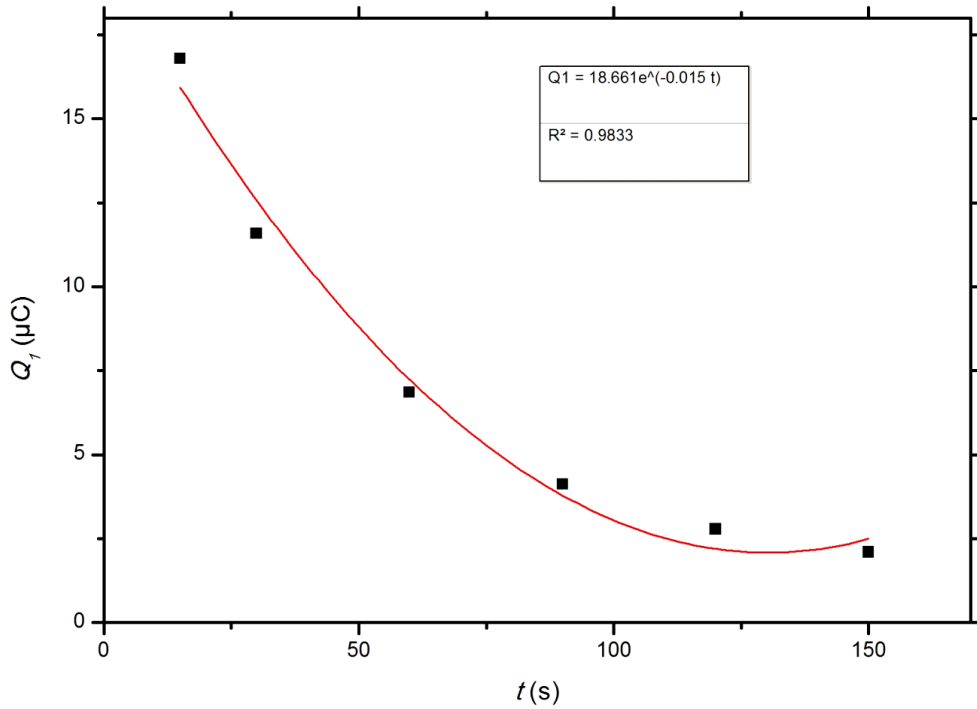
Исходя из рисунка выше:  $\operatorname{tg} \theta = -2.6$ . Значение энергии активации процесса электроокисления водорода из палладия:  $E_D = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 21,6$  кДж/моль. Полученное значение энергии активации хорошо совпадает с литературными данными ( $E_D = 24$  кДж/моль) [79]. По значению энергии активации диффузии водорода из палладия можно рассчитать коэффициент диффузии водорода в палладии по соотношению, учитывающему зависимость коэффициента диффузии от температуры в интервале температур 273 до 923 К (0 до 650°С) [80].

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 6 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{21600}{8,314 \cdot 298}} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,73 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (3.4)$$

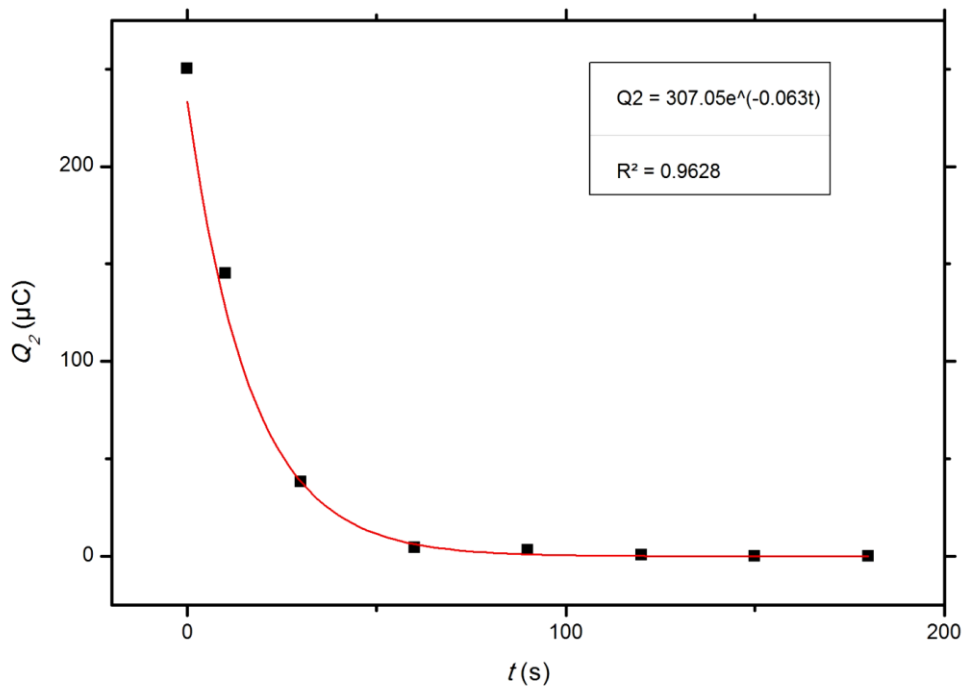
где  $E_D$  – энергия активации диффузии водорода из палладия,  
 $D_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с – коэффициент пропорциональности.

В книге [81] отмечается, что распад твердого раствора всегда лимитируется диффузией. Тот факт, что электроокисление водорода, абсорбированного палладием, проходит при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал системы  $\text{H}^+/\text{H}$ , также указывает на замедленность стадии диффузии выхода водорода из палладия.

Изучена кинетика процесса электровосстановления ионов палладия(II) и ионов водорода(I) в зависимости от времени облучения раствора УФ в процессе электроконцентрирования элементов на поверхность ГЭ. На рисунках 3.6 и 3.7 приведены зависимости количества электричества, пошедшего на электроокисление водорода, который адсорбирован на осадках палладия, и водорода абсорбированного палладием.



**Рисунок 3.6.** Зависимость площади под пиком электроокисления адсорбированного на палладию водорода от времени облучения раствора УФ.



**Рисунок 3.7.** Зависимость площади под пиком электроокисления адсорбированного палладием водорода от времени облучения раствора УФ.

Как видно из приведенных данных, удаление как адсорбированного на осадке палладия водорода, так и абсорбированного палладием водорода описывается экспоненциальной зависимостью. Кинетические зависимости выхода водорода на поверхность палладия из его объема позволяют найти поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения. В работе [82] предложена феноменологическая модель выхода атомарного водорода из металла при облучении. Согласно этой теории выход абсорбированных H-атомов из объема осадка палладия с водородом как функции времени облучения ( $t$ ) может быть описан уравнением:

$$n_H(t) = n_0 \exp\left(-\frac{Sv_0}{V}t\right), \quad (3.5)$$

где  $n_H(t), n_0$  - концентрации возбужденных и невозбужденных связей водорода с палладием;  $S$  - поверхность осадка палладия;  $v_0$  – скорость миграции атомов водорода из палладия;  $V$  - объем осадка  $PdH_x$  на поверхности ГЭ.

В случае действия облучения на тонкий образец, где возбуждение происходит по всей глубине образца, для концентраций возбужденных H-связей, справедливо уравнение:

$$n_H(t) = n_0 \exp\left(-\frac{1}{\tau}t\right), \quad (3.6)$$

где  $\frac{1}{\tau}$  - скорость ухода H-атомов из возбужденной области. Учитывая пропорциональность концентрации возбужденных H-связей количеству электричества, затраченных на электроокисление абсорбированного палладием водорода, это уравнение можно записать как:

$$Q_H(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{1}{\tau}t\right), \quad (3.7)$$

где  $Q_H(t)$  - количество электричества, пошедшее на ионизацию водорода, оставшегося в палладии после облучения УФ осадка палладий – водород;

$Q_0$  – количество электричества, пошедшее на ионизацию водорода, абсорбированного палладием до облучения УФ осадка палладий- водород;

$t$ - время облучения раствора УФ.

Из экспоненциальных зависимостей (рис. 3.6 и 3.7) можно оценить  $\frac{1}{\tau}$  - время ухода водорода как с поверхности электролитических осадков палладия

( $\frac{1}{\tau_1} = 0,015\text{c}^{-1}$ ), так и водорода, поглощенного палладием ( $\frac{1}{\tau_1} = 0,063\text{c}^{-1}$ ).

Полученные данные показывают то, что скорость электроокисления водорода, абсорбированного палладием, выше, чем скорость окисления водорода, сорбированного на осадках палладия. Оно составляет доли секунды. Поэтому время облучения анализируемого раствора УФ для удаления водорода из твердого раствора с палладием не превышает времени электроконцентрирования осадка палладия.

Полученные нами данные согласуются с литературными [82], с разницей в режиме облучения. Сравнивая скорости удаления водорода с поверхности электролитических осадков и из объема палладия при облучении раствора УФ, следует отметить очень большую скорость удаления атомов водорода из наноструктурированного осадка палладия, по сравнению с поверхностными осадками.

## ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ВИСМУТ-МОДИФИЦИРОВАННОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

### 4.1 Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-палладий

Углеродсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии в виде углеродных композитов и различных углеродных материалов имеют малую эффективную площадь поверхности и потому малочувствительные. С целью увеличения эффективной поверхности электродов их модифицируют металлами [83,84].

Наиболее удобный способ модификации электрода металлами это режим *in situ*, когда определяемый компонент и модификатор одновременно осаждаются на поверхность углеродсодержащего электрода из анализируемого раствора. Такая обработка позволяет электроду приобрести дополнительные функциональные возможности, вследствие этого повышается его реакционная и избирательная способности [85].

В данной работе висмут (модификатор) способствовал не только увеличению чувствительности определения палладия, но и избавлял от мешающего влияния водорода, абсорбированного на палладии в процессе его электроконцентрирования на ГЭ. Это связано с тем, что теплота адсорбции водорода на висмуте значительно меньше, чем на палладии.

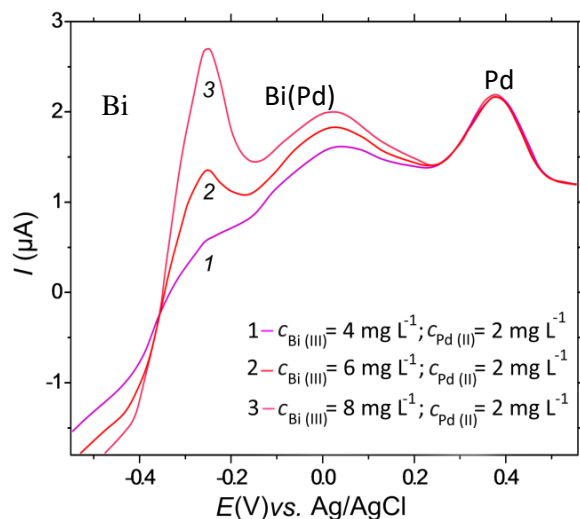
На рисунках 4.1 и 4.2, представленных ниже, приведены вольтамперные кривые электроокисления висмутопалладиевых осадков с поверхности ГЭ, полученных после электроосаждения осадка палладий-висмут:

*рис. 4.1:* при различной концентрации ионов  $\text{Bi(III)}$ ,  $c_{\text{Pd(II)}} = \text{const}$ ;

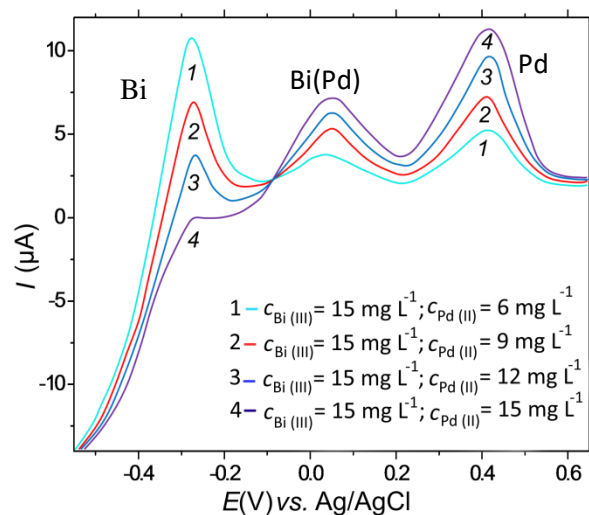
*рис. 4.2:* при различной концентрации ионов  $\text{Pd(II)}$ ,  $c_{\text{Bi(III)}} = \text{const}$ .

Как видно из рисунков на вольтамперных кривых наблюдается три пика. Пик при потенциале  $-0,3$  В относится к процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ. Пик при потенциале  $+0,4$  В относится к процессу

электроокисления осадков палладия с поверхности ГЭ. Выводы о соответствии пика при определенном потенциале сделаны из экспериментальных данных и на основании литературных данных [86,87]. Пик при потенциале +0,15 В в литературе не описан. Ток этого пика зависит как от концентрации ионов Pd(II), так и от концентрации ионов Bi(III) в растворе.



**Рисунок 4.1.** Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-палладий при увеличении концентрации висмута в осадке. Условия опытов: фон 1 М HCl,  $E_3 = -0,8$  В;  $\tau_3 = 60$  с;  $v = 0,06$  В/с;  $c_{Pd(II)} = const = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{Bi(III)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 4; 2) 6; 3) 8.

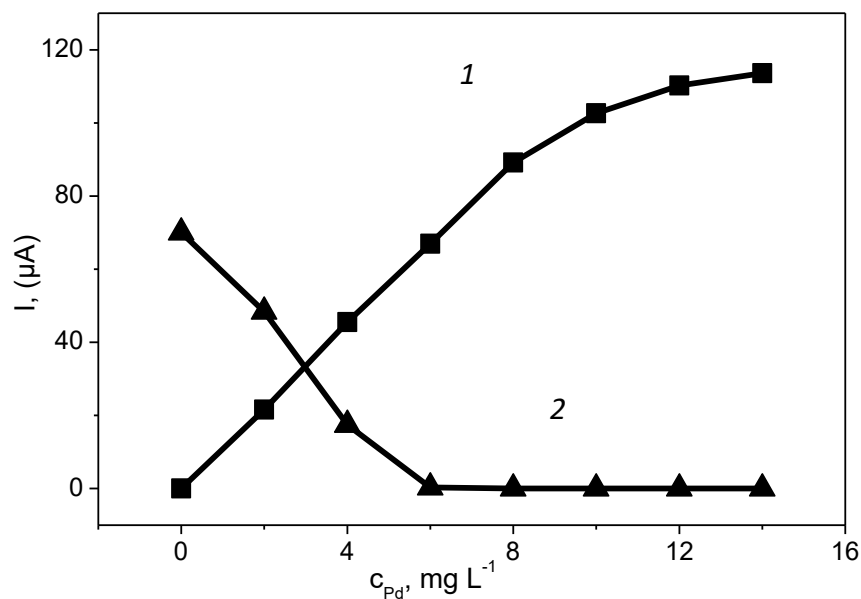


**Рисунок 4.2.** Вольтамперные кривые электроокисления электролитического осадка висмут-палладий с поверхности ГЭ при увеличении концентрации палладия в осадке. Условия опытов: фон 1 М HCl,  $E_3 = -0,8$  В;  $\tau_3 = 60$  с;  $v = 0,06$  В/с;  $c_{Bi(III)} = const = 15$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{Pd(II)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 6; 2) 9; 3) 12; 4) 15

При увеличении содержания ионов Bi(III) в растворе происходит увеличение токов пика Bi(III) и пика при потенциале 0,15 В (рис. 4.1). Ток пика Pd(II) практически не изменяется. С увеличением концентрации палладия в растворе происходит увеличение токов пика палладия и пика при потенциале 0,15 В (рис. 4.2).

На рисунке 4.3 приведены зависимости токов электроокисления висмута ( $E_{pa} = -0,3$  В) и токов электроокисления осадков, наблюдаемых при  $E_{pa} = 0,15$  В от концентрации ионов палладия(II) в растворе.





**Рисунок 4.3.** Зависимость тока пика при потенциале 0,15 В (1) и тока пика электроокисления висмута ( $E_{pa} = -0,3$  В) (2) с поверхности ГЭ от концентрации ионов Pd(II) в растворе. Условия опытов: фон 1М HCl;  $E_s = -0,8$  В;  $\tau_s = 60$  с;  $\nu = 0,06$  В/с;  $c_{Bi(III)} = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{Pd(II)} = 2-14$  мг/дм<sup>3</sup>

При постоянной концентрации ионов висмута (III) в растворе ток пика при потенциале 0,15 В увеличиваются до определенного предела, а ток пик электроокисления висмута уменьшается при увеличении концентрации палладия в осадке (рис. 4.3).

Данные, полученные экспериментально, позволяют предположить, что пик при потенциале 0,15 В связан с процессом селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с палладием. Такие процессы описаны в литературе [88].

#### 4.2 Оценка природы анодного пика при 0,15 В по данным метода инверсионной вольтамперометрии и по данным растровой электронной микроскопии

На то, что пик при потенциале 0,15 В связан с селективным электроокислением висмута из ИМС с палладием указывает тот факт, что суммарная площадь под пиками электроокисления висмута с поверхности ГЭ и осадков висмута с поверхности электроосажденного палладия равна площади под пиком электроокисления висмута с поверхности ГЭ без палладия. Исходя из

фазовой диаграммы, палладий с висмутом могут образовывать между собой следующие ИМС:  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ ,  $\text{BiPd}$ ,  $\text{BiPd}_3$  и твердые растворы на основе палладия (образуются только при больших содержаниях палладия) (рисунок 4.4) [89].

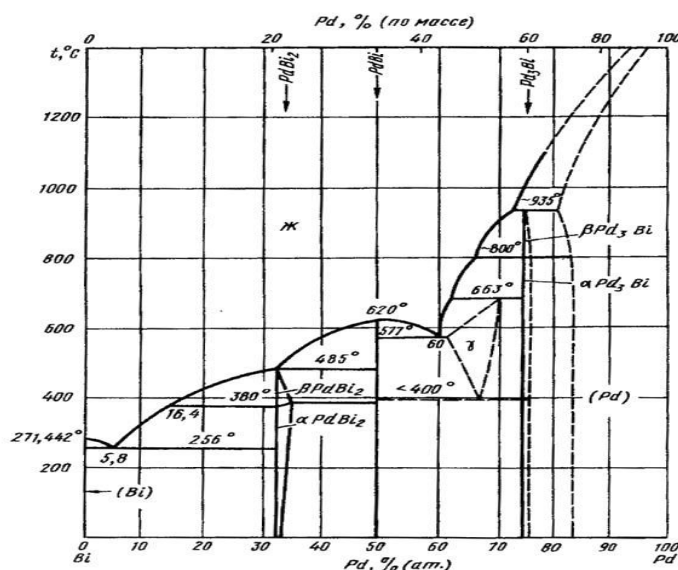


Рисунок 4.4. Фазовая диаграмма Pd-Bi

Образование сплава на поверхности электрода типа твердого раствора или ИМС приводит к тому, что равновесный потенциал висмута смещается в положительную область. Согласно литературным данным [90], при образовании на поверхности электрода твердого раствора или ИМС, изменение парциальной энергии Гиббса равно:

$$\overline{\Delta G}_{i_{cm}} = RT \ln X_i - (1 - X_i)^2 \Delta H_{cm}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta H_{cm}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС,  $X_i$  – мольная доля компонента в сплаве. Тогда смещение равновесного потенциала сплава при образовании на электроде твердого раствора или ИМС в приближении теории регулярных растворов ( $\Delta S_{cm} = 0$ ) [91] можно рассчитать по соотношению:

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cn} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm}, \quad (4.2)$$

где  $E_p$  – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе;  $E_p^{cn}$  – равновесный потенциал электрод-сплав металлов;  $X_i$  – мольная

доля электроотрицательного компонента в сплаве. Мольные доли висмута в различных по составу ИМС равны: 0,67 в  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ , 0,5 в  $\text{BiPd}$  и 0,25 в  $\text{BiPd}_3$ .

Равновесный потенциал системы рассчитывался по формуле:

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}}^p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p - \Delta E \quad (4.3)$$

Теплоты смешения компонентов при образовании ИМС висмут-палладий с различной мольной долей висмута оценивались по модели «парного взаимодействия» [91]:

$$\Delta H_{\text{см}} = z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{r_{\text{Bi}}}{r_{\text{Pd}}} \left[ \varepsilon_{\text{Bi-Pd}} - \frac{\varepsilon_{\text{Pd-Pd}}}{2} \right] - z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Bi-Bi}}}{2}, \quad (4.4)$$

где  $r_{\text{Bi}} = 1,82 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Pd}} = 1,37 \text{ \AA}$  – атомные радиусы металлов [92],  $z_{\text{Bi}} = 5$  – координационное число единичных связей атомов висмута на поверхности сплава с гранециклической кристаллической (ГЦК) структурой для поверхностного сплава [93],  $n$  – число атомов висмута в сплаве,  $\varepsilon$  – энергии разрыва химических связей [94]:  $\varepsilon_{\text{Pd-Pd}} = 66416,4 \text{ Дж/моль}$ ;  $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200406 \text{ Дж/моль}$ .

Исходя из того, что теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами с поправкой на некоторую ионность, энергию химической связи висмут-палладий рассчитывали по уравнению Полинга, учитывающую ионность связи [95]:

$$\varepsilon_{\text{Pd-Bi}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{Pd-Pd}} + \varepsilon_{\text{Bi-Bi}}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6.5(\chi_A - \chi_B)^4. \quad (4.5)$$

Рассчитанная по уравнению (4.5) энергия связи висмут-палладий равна 133420 Дж/моль. В таблице 4.1 приведены данные по теплоте смешения компонентов для различных ИМС висмута с палладием, рассчитанные по уравнению (4.2).

**Таблица 4.1.** Теплоты смешения висмута и палладия для разных ИМС

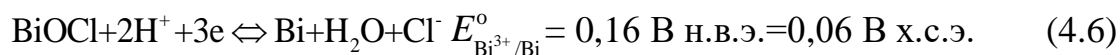
Состав ИМС	Bi <sub>2</sub> Pd <i>n</i> = 2	BiPd <i>n</i> = 1	BiPd <sub>3</sub> <i>n</i> = 1
$\Delta H_m$ , Дж/моль	329 251	164 625,5	164 625,5

Смещение равновесного потенциала бинарного сплава для различных ИМС висмута с палладием рассчитывали по формуле (4.2), а равновесный потенциал сплава висмут-палладий по формуле (4.3). Результаты расчетов приведены в таблице 4.2.

**Таблица 4.2.** Рассчитанные значения смещения равновесного потенциала висмута-палладиевых сплавов, равновесные потенциалы висмута-палладиевых сплавов и потенциалы рассчитанных равновесных потенциалов пика селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием.

Состав ИМС	Bi <sub>2</sub> Pd	BiPd	BiPd <sub>3</sub>
$\chi_{Bi}$	0,67	0,5	0,25
$\Delta E_{p,расч}$ , В	-0,127	-0,148	-0,265
$E_{p,расч}$ , В	0,12	0,141	0,258

Согласно литературным данным в хлоридных электролитах в 0,1 М растворе HCl висмут находится в виде комплексов BiOCl, процесс восстановления которых описывается уравнением [96]:



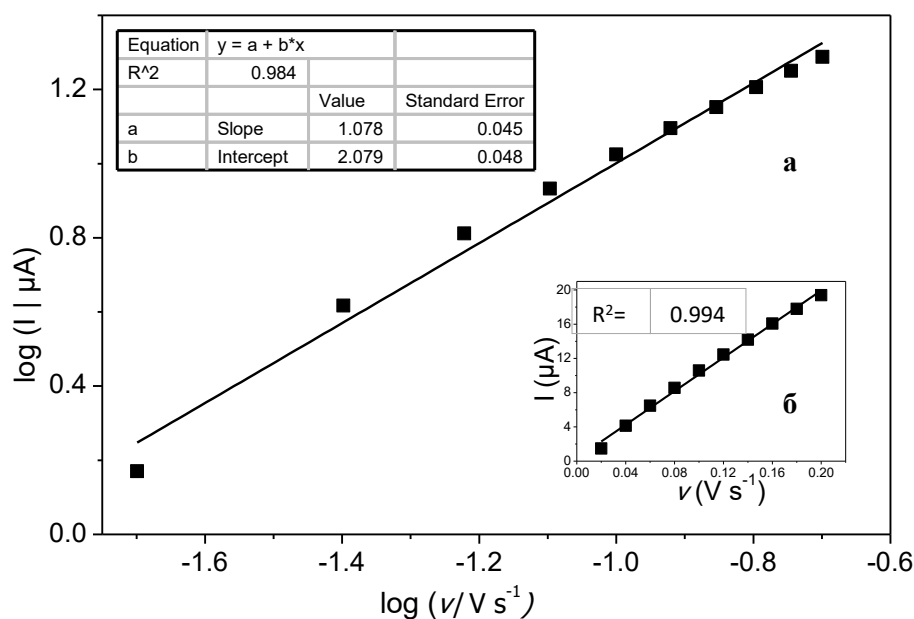
$$E_{Bi^{3+}/Bi}^p = 0,06 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{a_{BiOCl} \cdot c_{H^+}^2 \cdot \gamma_{H^+}^2}{c_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-}} \quad (4.7)$$

При концентрации ионов висмута (III)  $4,8 \cdot 10^{-4}$  М в 0,1 М растворе HCl,  $\gamma = 0,806$ ;  $E_{Bi^{3+}/Bi}^p = -0,007$  В.

Так как анодный потенциал должен всегда быть более положителен, чем равновесный потенциал системы  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ , то следует считать, что пик, при потенциале 0,15 В обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

На рисунке 4.5(б) представлена зависимость тока селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием от скорости изменения потенциала. Как видно из этого рисунка ток пика при потенциале 0,15 В имеет адсорбционную природу, потому что ток пика линейно зависит от скорости изменения потенциала.

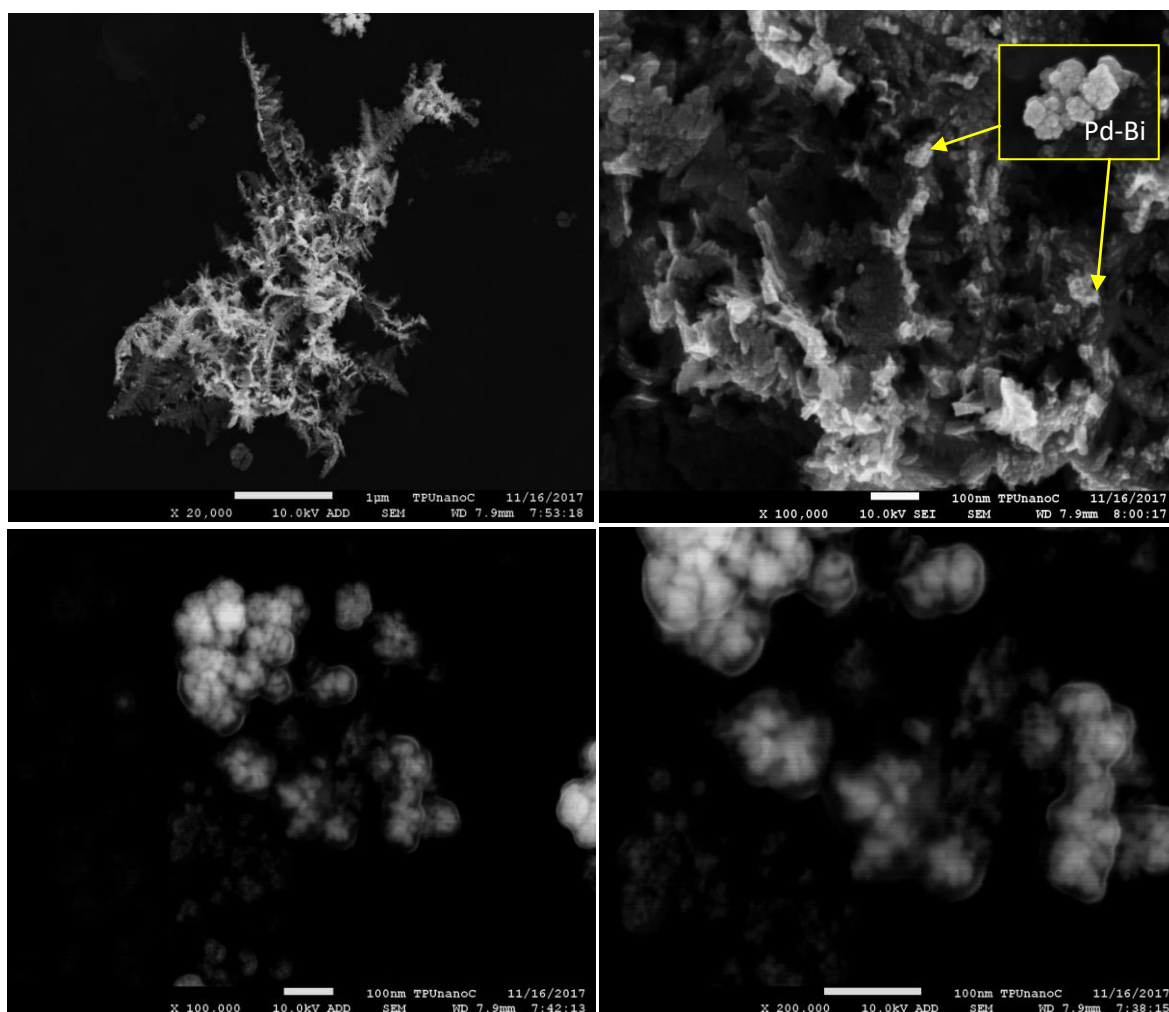
На адсорбционную природу пика при потенциале 0,15 В указывает также зависимость логарифма тока селективного электроокисления висмута при потенциале 0,15 В от логарифма скорости изменения потенциала (рис. 4.5(а)).



**Рисунок 4.5.** Зависимость логарифма тока пика при потенциале 0,15 В от логарифма скорости изменения потенциала (а). Зависимость тока пика при потенциале 0,15 В от скорости изменения потенциала (б). Условия эксперимента: фон 1М НСl;  $E_s = -1,0$  В;  $\tau_s = 120$  с;  $v = 0,06$  В/с;  $c_{\text{Bi(III)}} = 0,3$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{\text{Pd(II)}} = 0,7$  мг/дм<sup>3</sup>.

Как видно из рисунка, тангенс угла наклона этой зависимости равен 1,1. Согласно критерию Семерано, осадок имеет адсорбционную природу, если тангенс угла наклона зависимости  $\lg I$  от  $\lg W$  больше 0,5.

Исследовалась поверхность ГЭ с осадком палладий-висмут методом сканирования поверхности электронным микроскопом. На рисунке 4.6 представлены снимки осадка висмут-палладий поверхности углеродсодержащего электрода, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA с пространственным разрешением 1 нм; максимальным увеличением – 1000000 крат.



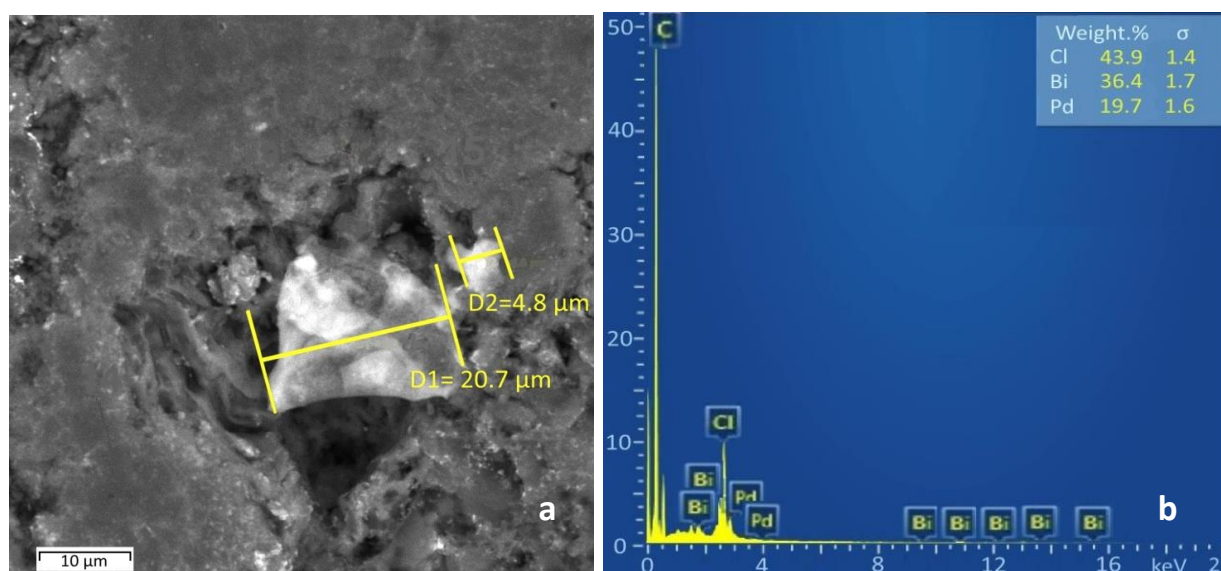
**Рисунок 4.6.** Фотография поверхности ГЭ с осадком висмут-палладий, снятая с помощью сканирующего сканирующего микроскопа S-3400 N Hitachi с разрешением 3 нм в сочетании с силовым дрейфовым детектором Bruker XFlash 4010.

Осадок палладия на поверхности висмута имеет сферическую форму, на снимках видны светящиеся края, и центр, отличающийся по свечению с основной массой. На основании ряда литературных источников, можно утверждать, что

образование сплава висмут-палладий сопровождается образованием палладиевого ядра и оболочки из висмута [97-101].

При электроокислении осадка сначала окисляется висмут, осажденный на поверхность ГЭ, затем происходит селективное электроокисление висмута из соединения с палладием, а затем палладий окисляется с поверхности ГЭ (см. рисунки 4.1 и 4.2).

Осадок палладий-висмут, осажденный на поверхность ГЭ, был снят с помощью сканирующего микроскопа S-3400 N Hitachi с разрешением 3 нм в сочетании с силовым дрейфовым детектором Bruker XFlash 4010 (рис. 14 a,b).



**Рисунок 4.7** Фотография поверхности ГЭ с осадком висмут-палладий, снятая с помощью сканирующего микроскопа S-3400 N Hitachi с разрешением 3 нм в сочетании с силовым дрейфовым детектором Bruker XFlash 4010

На рисунке 4.7a представлена морфология осадков висмут-палладий с поверхности ГЭ размером 4,8 нм до 20,7 нм. Из рисунка 4.7b следует, что отношение процентных содержаний висмута к палладию в осадке составляет 1,83, что может указывать на наличии на поверхности электрода ИМС состава  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

Так как ток пика при  $E_{pa} = 0,15$  В пропорционален концентрации ионов  $\text{Pd(II)}$  при постоянной концентрации ионов  $\text{Bi(III)}$  в растворе, то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержаний палладия

методом ИВ наряду с пиком электроокисления палладия с поверхности ГЭ, который происходит при потенциале 0,4...0,5 В в 1М HCl.

Увеличение тока электроокисления палладия связано с тем, что пик при  $E=0,15$  В обусловлен током селективного электроокисления висмута из соединения  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ , то есть на каждый атом палладия в сплаве приходится два атома висмута.

Таким образом, модифицирование висмутом ГЭ приводит к появлению на вольтамперной кривой электроокисления осадков палладия и висмута двух пиков, токи которых пропорциональны содержанию ионов палладия (II) в анализируемом растворе и оба могут быть использованы в аналитических целях для определения ионов палладия (II) методом инверсионной вольтамперометрии.



## ГЛАВА 5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Определение концентраций таких элементов как золото, серебро, палладий и других металлов платиновой группы в руде необходимо горнодобывающим компаниям на стадиях оценки золотоносности месторождений, при добыче этих металлов, для аффинажного производства и др. Золотоносной порода считается при содержании золота 2 г/т, а граница рудных тел характеризуется содержанием 0,5 г/т. Технология поисковых и геологоразведочных работ требует проведения экспрессного количественного анализа с нижним пределом определения на уровне сотых долей г/т ( $10^{-6}$  % мас.). На первый взгляд, такая концентрация доступна многим современным аналитическим методам, например, атомная абсорбция или масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Однако решение этой задачи осложняется: 1) сильными матричными помехами [5,6,102-104], характерными для этих методов; 2) трудностью обеспечения представительности пробы, т.к. золото может присутствовать в навеске в виде разрозненных металлических микрочастиц (золотин) [9,105]; 3) неоднородностью земных пластов, содержащих МПГ.

Наличие таких частиц мешает подготовить аналитическую пробу с равномерным распределением золота и МПГ, особенно если эта проба небольшая. Для определения золота и МПГ современными высокочувствительными методами (ААС, АЭС, МС ИСП) и автоклавным растворением пробы берут очень небольшую навеску (0,1...0,5 г), что делает пробу заранее не представительной. Уменьшая навеску, аналитик уменьшает содержание матричных элементов в пробе, которые мешают определению серебра, золота и МПГ методами МС ИСП, ААС и АЭС.

Большая и представительная навеска (до 1 кг) для определения золота возможна только при использовании пробирного метода концентрирования [106]. Для получения представительных данных о среднем содержании элементов на месторождении необходимо проводить большое количество анализов. При этом

по стоимости один пробирный анализ соответствует грамму чистого золота и требует время проведения больше суток [107].

При использовании высоко температурного пробирного метода концентрирования углеродистое вещество вместе с растворенными в нем серебром, золотом и МПГ улетает, что делает этот метод не используемым при определении серебра, золота и МПГ в углистых сланцах. Поэтому разработка более эффективных методик определения золота, серебра и МПГ в минеральном сырье до сих пор остается актуальной задачей.

В качестве объекта исследования были выбраны золотоносные углисто-глинистые сланцы «Кировско-Крыклинской» рудоносной зоны.

В качестве метода определения серебра, золота и палладия использовался метод инверсионной вольтамперометрии. Этот метод относительно свободен от вязкости пробы и наличия многих неблагородных элементов, но влияние определяемых элементов (серебра, золота и палладия) присутствует. Поэтому необходимо разрабатывать методику и проводить отделение определяемого элемента от матрицы пробы. Результаты анализов оценивались в соответствии с ГОСТом РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Для оценки правильности проводимых ИВ-определений по разработанной методике анализировались стандартные образцы продуктов переработки медно-никелевых руд (г. Красноярск) и стандартные образцы штейнов рудотермической плавки. Штейн - смесь сульфидов железа, меди, никеля, кобальта и др. элементов. Сульфиды цветных металлов трудно растворимы в окисных расплавах, имеют относительно низкую температуру плавления (ниже 1100°C) и большую плотность (более 4 г/см<sup>3</sup>).

В ходе работы были изучены как вещественный состав проб, так и физические, физико-механические и гидрофизические свойства анализируемой породы.

Исходный материал золотоносных углисто-глинистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудоносной зоны исследован на сорбционную активность

углеродистого вещества и другие свойства руды. Выяснено, что руду в целом можно диагностировать как кварц-гидросерицит-глинистый сланец [108].

Основной проблемой при определении благородных металлов в углистых сланцах является разработка методики вскрытия пробы, потому что при повышенных температурах обжига пробы обычно наблюдается улетучивание микроэлементов из пробы. В таблице 5.1 показан процент улетучивания серебра, золота и палладия с углеродистым веществом из проб с введенным количеством ионов серебра, золота и палладия при введении операции предварительного обжига пробы при различных температурах.

**Таблица 5.1** Влияние температуры предварительного обжига пробы на процент улетучивания серебра, золота и палладия с углеродистым веществом

Тип углеродсодержащего сырья	Температура термообработки, °С	Процент обнаруженных ионов серебра, золота и палладия после введения ионов		
		Ag	Au	Pd
Черный сланец СЧС-1	Без обжига	50	40	60
	550	97	98	96
	800	82	76	79
Гранит	Без обжига	60	60	56
	550	98	96	96
	800	77	88	68

Из таблицы видно, что при обжиге углеродистого вещества при температуре 550°С улетучивание углеродистого вещества не превышает 4%.

В результате проведенных исследований была разработана следующая методика переведения серебра, золота и палладия в раствор из объектов, содержащих углеродистое вещество.

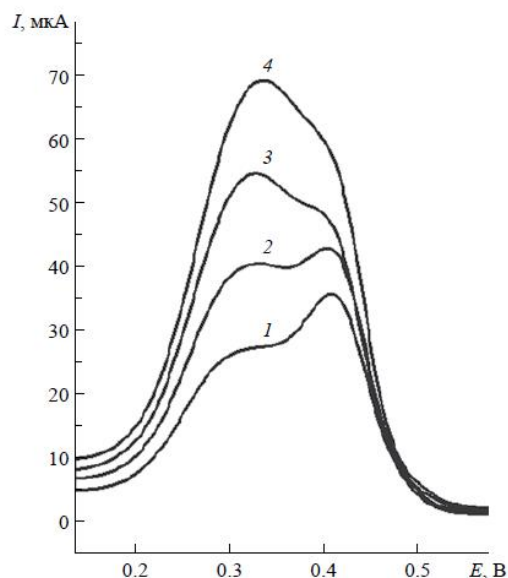
*Методика вскрытия пробы.* Пробу массой 1 г предварительно озоляли, постепенно увеличивая температуру до 550°С, и охлаждали до комнатной температуры. К помещенной в автоклав навеске руды добавляли 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Микроволновое

разложение пробы используя систему «Mars-5» за один цикл. Сначала температура поднимали до 90°C и выдерживали в течение 30 мин; далее температуру поднимали до 120°C, выдерживая в течение 45 мин. Двухступенчатый нагрев предотвращает образование чрезмерного объема газообразных продуктов, улетучивание нужных элементов пробы, а также предотвращает разгерметизацию системы разложения проб.

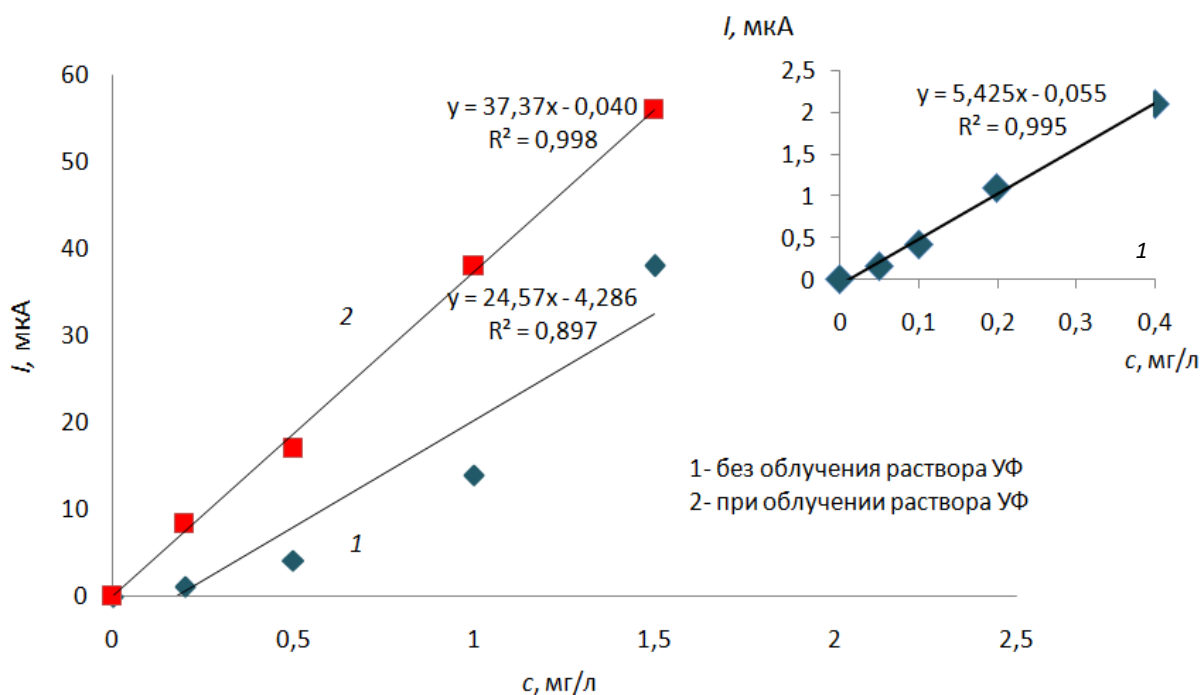
После нагрева и охлаждения пробы до комнатной температуры, осадок отфильтровывали через фильтр «синяя лента» в пробирки вместимостью 50 мл, промывая фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводя объем до метки.

### **5.1 Определение ионов палладия (II) методом ИВ с использованием ГЭ**

Исследованиями электрохимического поведения осадков палладий-водород было установлено, что выход водорода из палладия при электроокислении твердого раствора палладий-водород имеет диффузионную природу. Так как скорость диффузии водорода из палладия имеет постоянную величину, то чем больше водорода растворено в палладии, тем процесс его выхода будет более длителен, тем больше потенциал анодного пика палладия будет смещен в область потенциалов электроокисления водорода. Вследствие этого пик электроокисления водорода может перекрывать анодный пик палладия (рисунок 5.1), что мешает определению палладия ИВ-методом.



**Рисунок 5.1.** Вольтамперные кривые электроокисления водорода, абсорбированного палладием и палладия. Условия опыта: фон 1М HCl;  $E_3 = -0,8$  В,  $\tau_3 = 120$  с,  $\nu = 0,05$  В/с;  $c_{Pd(II)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 0,3; 2) 0,6; 3) 0,9; 4) 1,2.



**Рисунок 5.2.** Зависимость тока электроокисления осадков палладия с поверхности ГЭ от концентрации ионов Pd (II) в растворе. Условия опытов: фон 1 М KCl+0,1 М HCl;  $E_3 = -0,8$  В,  $\tau_3 = 120$  с,  $\nu = 0,05$  В/с; 1- электроконцентрирование без УФО; 2- электроконцентрирование с УФО.

Электроконцентрирование осадков палладия из растворов, облученных УФО, устраняет этот недостаток при определении ионов палладия (II) методом

инверсионной вольтамперометрии. На рисунке 5.2 приведены градуировочные зависимости тока электроокисления палладия от концентрации ионов Pd(II) в анализируемом растворе, когда электроконцентрирование проводилось с облучением УФ (2) и без облучения УФ (1).

Как видно из рисунка, при малых концентрациях палладия еще сохраняется прямо пропорциональная зависимость тока электроокисления палладия от концентрации его ионов в растворе, если электроконцентрирование осадка проводилось из растворов без облучения УФ. Однако, уже начиная с  $c_{\text{Pd(II)}} = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup> линейность градуировочной зависимости нарушается и ток окисления осадка не прямо пропорционален содержанию ионов палладия в растворе.

Если электроконцентрирование осадка палладия проводить из растворов при облучении УФ, то ток электроокисления осадка прямо пропорционален содержанию ионов палладия в растворе во всем изученном интервале концентраций.

Облучение анализируемых растворов УФ позволяет так же устранить мешающее влияние ионов Au(III) при определении ионов Pd(II) ИВ-методом [109]. Правильность ИВ-определения ионов палладия(II) с использованием ГЭ, когда водород из осадка с палладием устранялся за счет облучения раствора УФ, проверялась методом «введено-найдено». Результаты исследований приведены в таблице 5.2.

**Таблица 5.2** Результаты ИВ-определения содержания палладия с использованием ГЭ после введения ионов палладия(II) в раствор ( $n=6$ ;  $P=0,95$ ),  $t_{0,05,8} = 2,57$

Введено ионов Pd (II), мг/дм <sup>3</sup>	Найдено ионов Pd (II), ( $X_{\text{ср}}$ ), мг/дм <sup>3</sup>	Расчетное значение коэффициента Стьюдента
0,0020	0,0017±0,0004	1,09
0,020	0,018±0,003	1,09
0,060	0,056±0,005	1,10
0,100	0,093±0,003	1,10

Окончание таблицы 5.2

0,50	0,47±0,02	1,10
1,00	0,94±0,06	1,64

Оценка значимости расхождения результатов измерения концентрации ионов палладия (II) методом ИВ с использованием ГЭ и при УФО раствора на стадии электроконцентрирования осадка, оценивалась путем сравнения рассчитанного значения коэффициента Стьюдента с табличным. Коэффициент Стьюдента рассчитывался по формулам, приведенным в книге [110]:

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}; \quad S_r = \sqrt{S_r^2}; \quad t_{расч.} = \frac{|x - \bar{x}| \sqrt{n}}{S}. \quad (5.1)$$

Из таблицы 5.1 видно, что различия между определенной методом ИВ концентрацией ионов Pd (II) и концентрацией введенной добавки не значимы.

Нижняя граница определяемых содержаний ионов палладия с использованием не модифицированного ГЭ оценивалась по  $3\sigma$ - критерию с применением уравнения [110]:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{хол}}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{3 \cdot 0,0025}{37,46} = 0,0002 \text{ мг/дм}^3 \quad (5.2)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha$  - тангенс угла наклона градуировочной прямой, взятый из графика (рисунок 5.2),  $S_{хол}$  - стандартное отклонение холостого опыта.

### 5.1.1 Определение палладия методом ИВ в медно-никелевых рудах с использованием ГЭ

При ИВ-определении палладия в реальном объекте мешает вся матрица пробы, содержащая как неблагородные металлы, так и благородные [111]. Для избирательного выделения ионов палладия (II) была использована известная методика экстракционного выделения диметилглиоксиматного комплекса палладия (II) хлороформом.

*Методика ИВ-определения ионов палладия (II) из раствора после вскрытия пробы.* Из полученного после вскрытия пробы раствора отобрали аликвоту (10 мл), приливали 10 мл дистиллированной воды и кипятили 15 минут для разложения нитратов. К полученному раствору приливали 10 мл 1 % раствора диметилглиоксима и оставляли на 10 минут для образования комплекса палладия с диметилглиоксимом. Образовавшийся комплекс извлекали из раствора хлороформом легким встряхиванием в течении 1 минуты. Экстракт выпаривали до влажного остатка, после чего приливали 1 мл 6М HCl и проводили выпаривание до сухого остатка. Приливали 1М раствор HCl (фон), облучали раствор в течении 10 минут УФ (для восстановления ионов золота (III) до металла).

ИВ-определение палладия проводили с использованием ГЭ. Электровосстановление ионов Pd (II) до металлического палладия проводили при потенциале электроконцентрирования минус (0,8–1,0) В, облучая раствор УФ. Аналитический сигнал получали в результате электрохимической реакции: Pd(0) → Pd(II) при линейном изменении потенциала электрода. Анодный пик палладия наблюдали при потенциале плюс (0,45 ± 0,10) В. Скорость развертки потенциала составляла 60...80 мВ/сек. Измеряли ток анодного пика палладия. Массовую концентрацию ионов палладия(II) определяли методом добавок аттестованной смеси PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> в анализируемый раствор. Для дополнительной электрохимической очистки поверхности электрода перед каждым определением проводили электрохимическую очистку электрода, выдерживая электрод в исследуемом растворе при потенциале +1,0 В в течении 60 с. Правильность разработанной методики оценивали по сравнению результатов ИВ-определения палладия в стандартных образцах состава (СО), охватывающих по диапазону содержаний палладия основные руды медно-никелевого производства.

В таблице 5.3 приведены результаты определения палладия методом ИВ в стандартных образцах медно-никелевых руд Норильского комбината с



использованием ГЭ без УФО пробы (1) и с использованием ГЭ и УФО пробы на стадии электроконцентрирования осадка.

Однородность выборочных дисперсий проверяли по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2}, \quad \text{где } S_2^2 \text{ f } S_1^2. \quad (5.3)$$

**Таблица 5.3.** Результаты определения палладия методом ИВ в стандартных образцах медно-никелевых руд Норильского комбината с использованием ГЭ и без УФО пробы (1) и с использованием ГЭ и УФО пробы (2). (n=6, P=0,95,  $F_{\text{табл}(0,05;5;5)} = 5,05$ )

Стандартный образец	Аттестованное значение, г/т	ИВ без УФО		ИВ с УФО		Расчетное значение критерия Фишера
		Содержание Pd, г/т	$S_r^2$	Содержание Pd, г/т	$S_r^2$	
Концентрат никелевый, КН-1	30,0±2,0	37	9,8	27,9	0,88	11,13
Концентрат медный, КМ-1	37,6±4,2	46	14,11	36,4	0,29	48,65
Штейн рудно-термической плавки, ШТ-1	51,5±2,6	68	54,45	48,6	1,68	34,46
Хвосты обогащения	0,84±0,17	0,88	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,87	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,8
Руда ВТ-1	6,4±0,45	7,2	0,128	6,7	0,02	6,4

Как видно из таблицы 5.3, наблюдается значительное расхождение в результатах определения палладия в СО состава медно-никелевых руд, если использовать ГЭ и проводить электролиз без облучение раствора УФ. Только при очень малых содержаниях палладия в анализируемой пробе такой анализ дает достоверные результаты.

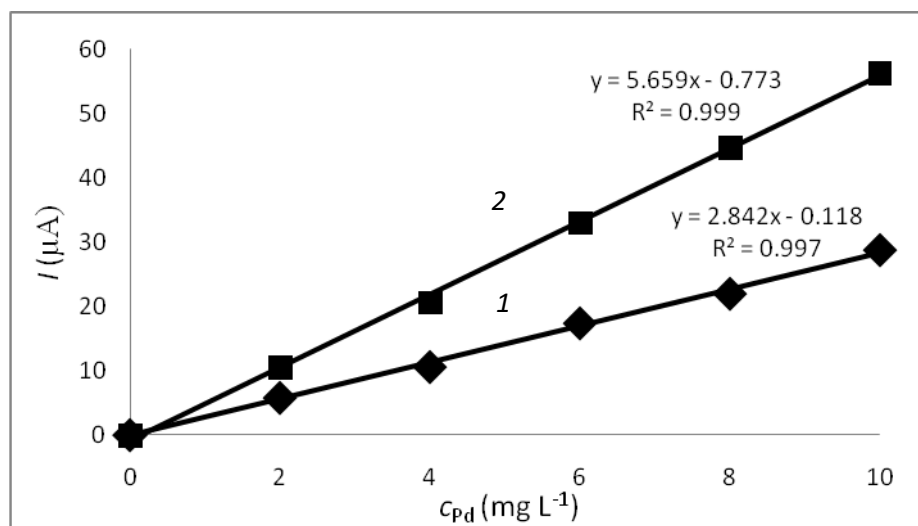
Во всех остальных случаях определение палладия в СО медно-никелевых руд, когда электролиз проводится без УФО пробы, результат оказывается завышенным.

## **5.2. Определение ионов палладия (II) методом ИВ, с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом**

При использовании висмутомодифицированного ГЭ, водород не сорбируется на висмуте и не мешает определению палладия ИВ-методом. Так как пик при  $E_{pa} = 0,15$  В зависит от концентрации ионов Pd(II) при постоянной концентрации ионов Bi(III), то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержаний палладия ИВ-методом наряду с пиком электроокисления палладия с поверхности ГЭ, который происходит при потенциале плюс 0,4 В.

Для оценки эффективности применения ГЭ и графитового электрода, модифицированного висмутом, для определения палладия методом ИВ, использован тангенс угла наклона градуировочной прямой (чувствительность метода).

На рисунке 5.3 представлены градуировочные зависимости изменения токов анодных пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (кривая 1), и токов селективного электроокисления висмута из ИМС  $Bi_2Pd$  с поверхности BiГЭ (кривая 2) от концентрации ионов палладия (II) в растворе.



**Рисунок 5.3.** Зависимости токов анодных пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (1), и пика селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  (2) от концентрации ионов  $\text{Pd(II)}$  в растворе. Условия опытов: фон  $1\text{M HCl}$ ;  $E_3 = -0,8\text{ В}$ ;  $\tau_3 = 60\text{ с}$ ;  $\nu = 0,06\text{ В/с}$ ;  $c_{\text{Bi(III)}} = 15\text{ мг/дм}^3$ ;  $c_{\text{Pd(II)}} = 2-10\text{ мг/дм}^3$ .

Предел обнаружения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  рассчитывался по формуле:

$$C_{\text{Pdmin}} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{5,6} = 0,0001\text{ мг/л} \quad (5.4)$$

где  $S_{\text{хол}}$  - стандартное отклонение холостого опыта;  $\text{tg}\theta$  - коэффициент чувствительности градуировочной прямой (рис. 5.3, кривая 2).

Предел обнаружения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  рассчитывался по формуле:

$$C_{\text{Pdmin}} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{2,84} = 0,0002\text{ мг/л} \quad (5.5)$$

где  $S_{\text{хол}}$  - стандартное отклонение холостого опыта;  $\text{tg}\theta$  - коэффициент чувствительности градуировочной прямой (рис. 5.3, кривая 2).

Из полученных данных видно, что отношение тангенсов угла наклона градуировочных прямых (1) и (2) близко двум, т.е. чувствительность определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  в 2 раза больше, чем по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ. Это является

дополнительным подтверждением того, что пик при  $E=+0,15$  В является пиком селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

Таким образом, определение палладия на модифицированном висмутом ГЭ методом ИВ можно проводить как по пику электроокисления палладия, так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

### **5.2.1. Определение палладия в углистых сланцах месторождения «Сухой лог» методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.**

Методика определения палладия ИВ-методом разрабатывалась на углистых сланцах месторождения «Сухой лог» (Иркутская область). Определение проводилось в стандартных образцах, разработанных в НИИ Литосферы (г. Москва).

Подготовка пробы для анализа такая же, как описана в параграфе 5.1. Различие связано с тем, что электроосаждение ионов палладия(II) на поверхность ГЭ производится из раствора  $1\text{M HCl}+15 \text{ мг/дм}^3 \text{ Bi}^{3+}$ . В результате электроосаждения сразу двух металлов на поверхности электрода формируется ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ . При электроокислении осадка в области потенциалов  $-0,2...1,0$  В происходит селективное электроокисление висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  при потенциале  $0,15$  В. Ток этого пика пропорционален содержанию ионов палладия (II) в анализируемом растворе.

Правильность методики ИВ-определения палладия в углистых сланцах с использованием ГЭ, модифицированного висмутом проверялась путем анализа стандартных образцов углистых сланцев месторождения «Сухой лог» (Иркутская область). Пробы для анализа были отобраны из рудной (ОРТ 42 50м, ШТ-2), надрудной (14р 48-54, 36р 102-115, 109р 75-95, 309р) и подрудной (14р 132-144, 36р 229-241, 51р 230-241, 109р 207-227,) частей месторождения. Пробы предоставлены сотрудниками ИГМ СО РАН для выполнения исследований по интеграционному проекту СО РАН № 64, блок № 5 2003–2005 гг. (Программа Президиума РАН).

Трудность анализа углеродсодержащих руд связана со своеобразием форм существования металлов как в минеральной (в виде самородков, сульфидов, арсенидов и др.), так и в наличии углеродистой части породы (от металлоорганических прочных комплексных соединений до графитизированных образований, где металлы платиновой группы (МПГ), возможно, находятся в межплоскостных промежутках графита и связаны непосредственно с несколькими атомами углерода [111-117]).

Минеральный состав исследуемых проб - это самородные золото и серебро, сульфиды железа, меди, никеля (при преобладающей роли пиритов), а также породообразующее высокоуглеродистое вещество (графит, пнробитум). Элементный анализ углерода по данным лаборатории ЦНИГРИ приведен в таблице 5.4.

**Таблица 5.4.** Элементный анализ углерода групповых проб Сухого Лога, масс. % (по данным аналитической Лаборатории ЦНИРГИ).

Групповые пробы	С общ	С орг	Групповые пробы	С общ	С орг
1	1,77	0,62	10	1,90	0,54
2	1,83	0,51	11	2,58	1,24
3	2,08	0,87	12	1,71	0,98
4	3,11	1,02	13	1,43	0,38
5	3,26	2,17	14	1,59	1,12
6	1,93	0,85	15	1,96	0,67
7	1,34	0,60	16	1,43	0,69
8	1,83	0,51	17	1,90	0,96
9	1,74	0,46	18	5,62	1,77

Наличие углерода и кислорода принципиально отличает эти микровключения от традиционных (самородных) форм выделения золота и платиноидов, обуславливает их исключительную устойчивость к внешним воздействиям (отжиг, окисление, кислотное разложение), что создает трудности в анализе таких объектов.

Методика определения ионов палладия (II) в растворах после вскрытия пробы такая же, как и для определения палладия в медно-никелевых рудах. Отличие состоит в процессе электроконцентрирования осадка палладия, так как фон 1М HCl содержит еще 15 мг/дм<sup>3</sup> ионов Вi (III) для формирования висмуто-графитового электрода. Вольтамперную кривую электроокисления осадка записывали в области потенциалов -0,2...1 В. Определение палладия проводили по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Вi<sub>2</sub>Pd, наблюдаемому на вольтамперной кривой при потенциале +0,15 В. Результаты определения палладия в углистых сланцах месторождения «Сухой лог» приведены в таблице 5.5.

Проведено исследование правильности определения палладия в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом в сравнении с данными, полученными методом ААС.

Результаты исследований приведены в таблице 5.5. Оценка однородности результатов анализа по критерию Фишера показывает, что рассчитанное значение

критерия Фишера  $F_{0,05;2,2} = \frac{S_2^2}{S_1^2}$  для всех опытов меньше табличного ( $F_{0,05;2,2}=19$ ).

**Таблица 5.5.** Результаты определения палладия в углистых сланцах месторождения «Сухой лог» с использованием ГЭ, модифицированного висмутом (n=3, P=0,95,  $F_{\text{табл}(0,05,2,2)}=19$ ).

№ пробы	Метод ИВ		Метод ААС		Расчетное значение критерия Фишера
	Содержание Pd, г/г	$S_1^2 \cdot 10^4$	Содержание Pd, г/г	$S_2^2 \cdot 10^4$	
51p	0,03	2,5	0,04	2,6	1,04
109p	0,46	15	0,48	17	1,13
309p	0,41	10	0,39	12	1,2

То, что расчетное значение критерия Фишера меньше табличного, говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений.

Полученные результаты показывают возможность определения палладия методом ИВ в углеродсодержащем минеральном сырье с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом.

### **5.3 Определение серебра и золота в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ**

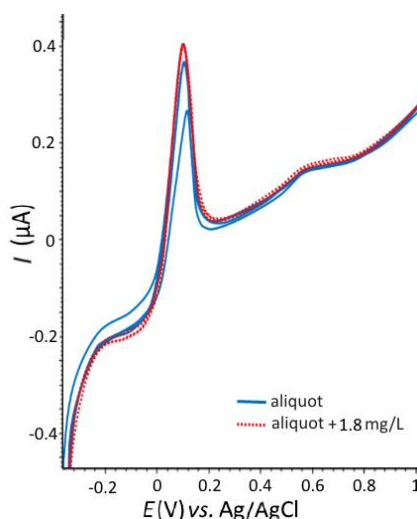
Отличительной особенностью углеродсодержащих руд является неравномерность распределения элементов по анализируемой пробе. Согласно литературным данным при определении золота и серебра любыми высокочувствительными методами анализа требуется усреднение пробы за счет ее растворения, отделения определяемых элементов от матрицы пробы. Для этого используют различные методы: сорбцию [118], экстракцию [119, 120] и другие. Данные методы с использованием современных физико-химических методов анализа позволяют надежно определять ионы золота(III) и серебра(I) с высокой чувствительностью.

#### **5.3.1 Определение ионов серебра (I) методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ**

Определение ионов Ag (I) методом ИВ можно проводить только с использованием ГЭ. Модифицирование поверхности ГЭ металлами недопустимо, так как большинство металлов образуют с серебром твердые растворы, имеющие один анодный пик с модификатором. Потому модификатор мешает ИВ-определению серебра.

Электроосаждение серебра на поверхность углеродсодержащих электродов осуществляют при потенциале минус 0,4 – минус 0,7 В из растворов азотной, хлорной кислот, нитратов калия, аммония и других электролитов. В данной работе серебро осаждалось на поверхность ГЭ из растворов 1М HCl (с добавлением NH<sub>4</sub>OH и доведением раствора до pH=6,5) при потенциале минус 0,7 В. Раствор NH<sub>4</sub>OH добавляется к раствору 1М HCl для предотвращения образования хлорида серебра.

Пик электроокисления серебра на этом фоне наблюдается при потенциале плюс 0,1 В. На рисунке 5.4 представлены вольтамперные кривые анодного электроокисления серебра с поверхности ГЭ.

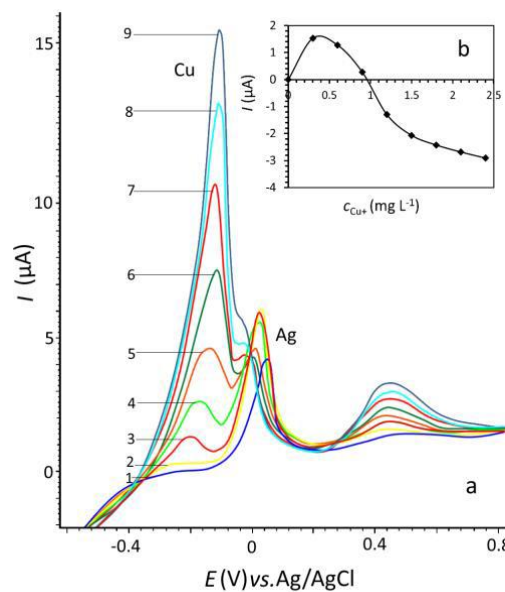


**Рисунок 5.4.** Вольтамперные кривые Ag (I). Условия опытов: фон 1М HCl+NH<sub>4</sub>OH,  $E_0 = -0,7$  В;  $\tau_0 = 120$  с;  $\nu = 0,06$  В/с,  $c_{Au(III)} = 9,45$  мг/дм<sup>3</sup>,  $c_{добавки} = 1,8$  мг/дм<sup>3</sup>.

Для отделения ионов серебра (I) о матрицы пробы в углисто-глинистых сланцах «Кировско-Крыклинской» рудной зоны использована методика экстрагирования детизонатного комплекса серебра (I) четыреххлористым углеродом. Особенностью углисто-глинистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны является то, что в руде содержится повышенное содержание меди (160 г/т), которая может частично попасть в анализируемый раствор после экстракционного выделения серебра (I) из матрицы пробы.

Повышенное содержание ионов меди (II) оказывает мешающее влияние на ИВ-определение ионов серебра(I) путем искажения пиков электроокисления серебра, вплоть до полного их перекрывания. На рисунке 5.5 представлены вольтамперные кривые совместного электроокисления осадков, содержащих серебро и медь.





**Рисунок 5.5.** Вольтамперные кривые и токи электроокисления осадков, содержащих серебро и медь. Условия опытов: фон 1М HCl+NH<sub>4</sub>OH,  $E_3 = -0,7$  В;  $\tau_3 = 120$  с;  $v = 0,06$  В/с;  $c_{Ag(I)} = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{Cu(II)}$ , мг/дм<sup>3</sup> 1) 0; 2) 0,3; 3) 0,6; 4) 0,9; 5) 1,2; 6) 1,5; 7) 1,8; 8) 2,1; 9) 2,4.

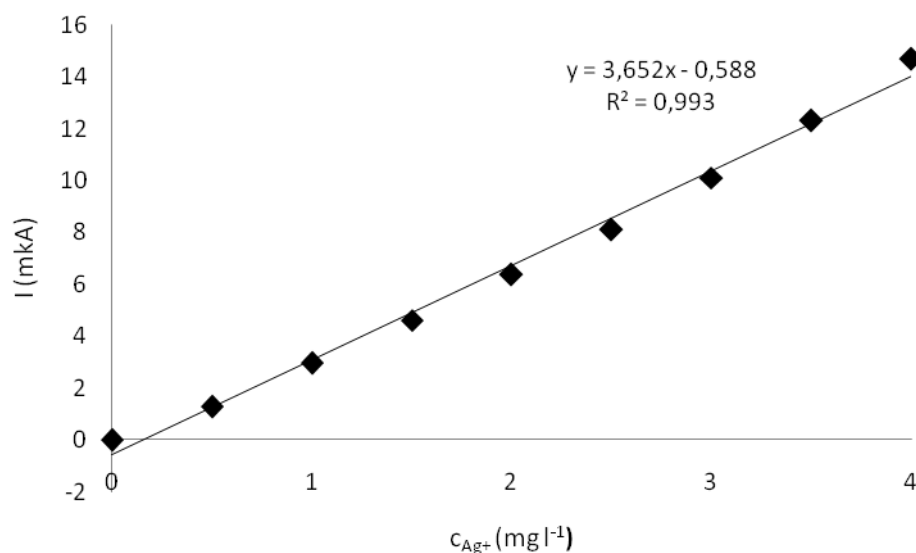
На рисунке 5.5 видно, что при увеличении концентрации меди в осадке с серебром, ток анодного пика серебра сначала увеличивается, а потом идет на спад. При концентрации ионов Cu (II) в анализируемом растворе 1,5 мг/л происходит перекрывание пика серебра при постоянной концентрации ионов серебра (I). Увеличение высоты пика и сдвиг потенциала растворения серебра на 0,03 В в менее положительную область связано с образованием на поверхности электрода твердых растворов Ag-Cu переменного состава [111].

Мешающее влияние ионов меди (II) на стадии экстракционного выделения ионов серебра (I) корректировалось путем добавления большой концентрации трилона Б (0,25 М) и уменьшением времени экстрагирования раствора дитизоном (со 120 с до 60 с).

Аликвоту раствора (10 мл), полученного после вскрытия пробы, упаривали почти досуха при температуре 100°C. Добавляли 10 мл HClO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,68$ ) и 10 мл 40%-ной HF с целью разложения силикатов и углеродсодержащих веществ. Остаток после охлаждения растворяли в горячей воде, охлаждали и отфильтровывали. Далее в раствор пробы добавляли 5 мл 0,25 М раствора ЭДТА,

pH раствора доводили аммиаком до pH=6,8. Полученный раствор переносили в делительную воронку, добавляли 0,001%-ный раствор дитизона и экстрагировали дитизонат серебра (I) раствором  $\text{CCl}_4$ . После разделения фаз серебро реэкстрагировали двумя порциями (по 10 мл и 10 мл) 1 М  $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$  (pH=6,5). Перед ИВ-определением серебра из водной фазы капли дитизона в  $\text{CCl}_4$  удаляли путем выпаривания, пробу прокаливали при температуре  $220^\circ\text{C}$ , добавляли фон (1М  $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) и определяли содержание ионов серебра (I) в пробах.

На рисунке 5.6 представлена зависимость тока электроокисления серебра от концентрации ионов серебра (I) в растворе.



**Рисунок 5.6.** Зависимость тока пика электроокисления серебра от концентрации ионов серебра (I) в растворе. Условия опытов: фон 1М  $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$  до pH=6,5,  $E_3 = -0,7$  В;  $\tau_3 = 120$  с;  $\nu = 0,06$  В/с;  $c_{\text{Ag(I)}} = 0,5\text{-}4$  мг/дм<sup>3</sup>.

Нижняя граница определяемых содержаний серебра в углистых сланцах методом ИВ оценивалась по  $3\sigma$  - критерию [110]:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 0,020}{3,65} = 0,016 \text{ мг/л}, \quad (5.6)$$

где  $\text{tg}\theta$  - тангенс угла наклона градуировочной прямой, взятый из графика (рис.5.6),  $S_{\text{хол}}$  - стандартное отклонение холостого опыта.

Правильность определения серебра по разработанной методике проверялась путем сопоставления результатов определения серебра в стандартных образцах (СО) медного и никелевого шлама, определенных различными методами (таблица 5.6).

**Таблица 5.6.** Результаты ИВ-определения серебра в стандартных образцах (СО) медного и никелевого шламов.  $G_{\text{табл}}=0,7457$  ( $n=5;0,05;3;5$ )

СО	Аттестованное значение, г/т	Содержание Ag, г/т					
		АЭС	$S_r^2$	МС ИСП	$S_r^2$	ИВ	$S_r^2$
Шлам медный	6,38	5,8	0,02	5,5	0,03	5,6	0,02
Шлам никелевый	0,19	0,2	0,007	0,19	0,008	0,2	0,008

Оценим однородности результатов определения серебра различным методами по критерию Кохрена:

$$G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2} = \frac{0,03}{0,03 + 0,02 + 0,02} = 0,429. \quad (5.7)$$

$$G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2} = \frac{0,008}{0,008 + 0,007 + 0,008} = 0,348. \quad (5.8)$$

Оценка однородности результатов определения серебра по критерию Кохрена показывает, что отношение  $G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2}$  для всех опытов меньше табличного ( $G_{\text{табл}}=0,7457$ ). Это говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений. Поэтому определение серебра возможно метода ИВ по разработанной методике.

В таблице 5.7 представлены результаты оценки воспроизводимости количественного определения серебра в пробе пирита «Кировско-Крыклинской» рудной зоны. Содержание серебра, определенное методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой с электротермической атомизацией, составила  $13,6 \pm 4,6$  г/т.

**Таблица 5.7.** Воспроизводимость ИВ-определения серебра в пробах пирита «Кировско-Крыклинской» рудной зоны (n=5, P=0,95)

№ пробы	Данные	Воспроизводимость ИВ-определения		
	МС ИСП	серебра в пробах пирита		
	$c_{Ag(I)}, \pm\delta, \text{г/т}$	$c_{Ag(I)}, \pm\delta, \text{г/т}$	$c_{Ag(I)}, \pm\delta, \text{г/т}$	$c_{Ag(I)}, \pm\delta, \text{г/т}$
1	$13,6 \pm 4,6$	$13,8 \pm 3,2$	$11,7 \pm 2,1$	$11,0 \pm 2,4$
2	$13,6 \pm 4,6$	$9,5 \pm 3,5$	$12,9 \pm 4,1$	$9,09 \pm 3,2$
3	$13,6 \pm 4,6$	$16,1 \pm 1,3$	$16,3 \pm 1,6$	$13,7 \pm 2,4$

### 5.3.2 Определение ионов золота (III) в углисто-глинистых сланцах «Кировско-Крыклинской» рудной зоны методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ, модифицированного висмутом

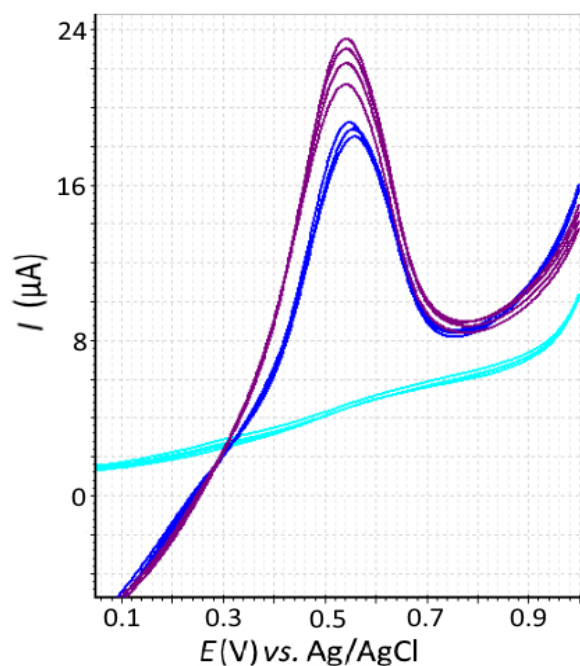
Согласно литературным данным, для ИВ-определения ионов Au (III) рекомендуются нитратные, хлоридные и бромидные фоны [121, 122]. В зависимости от состава фона электроокисление осадков золота наблюдается при потенциалах от плюс 0,6 до плюс 0,9 В.

Для повышения избирательности определения Мониен [123] рекомендует после электроконцентрирования осадка проводить послеэлектролиз при положительном потенциале, при котором посторонние неблагородные металлы растворяются, а золото остается на поверхности электрода и может быть определено по пику его электроокисления.

Электроконцентрирование ионов золота (III) на поверхность углеродсодержащих электродов проводят при потенциалах минус 0,6 – минус 0,7 В [124,125].

В работе [124] показано, что золото определяется на импрегнированном полиэтиленом ГЭ в присутствии следующих элементов:  $Ag^+(1:10)$ ,  $Tl^{3+}(1:10)$ ,  $Zn^{2+}(1:10^3)$ ,  $Cu^{2+}(1:10^2)$ ,  $Pb^{2+}(1:10^3)$ ,  $Sb^{3+}(1:10)$ ,  $Co^{2+}(1:10^2)$ ,  $Ni^{2+}(1:10^3)$ ,  $Bi^{3+}(1:10)$ ,  $As^{5+}(1:10^2)$ ,  $Cd^{2+}(1:10^2)$  – в скобках указаны максимальные соотношения  $Au^{3+}:Me$ .

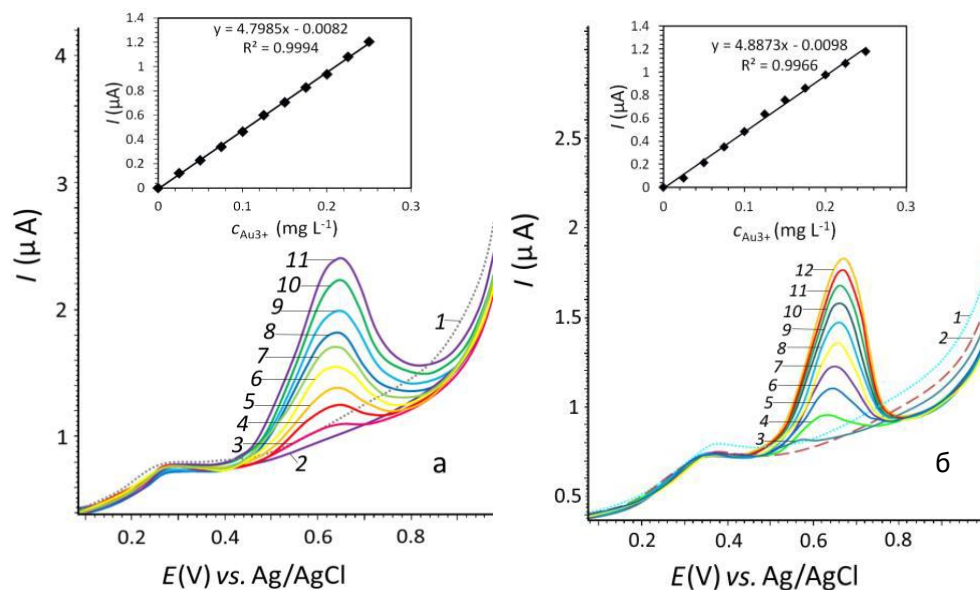
На рисунке 5.7 представлены вольтамперные кривые электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ.



**Рисунок 5.7.** Вольтамперные кривые электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1 М HCl,  $E_s = -0,7$  В;  $\tau_s = 120$  с;  $\nu = 0,06$  В/с,  $c_{Au(III)} = 0,8$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{доб.} = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>

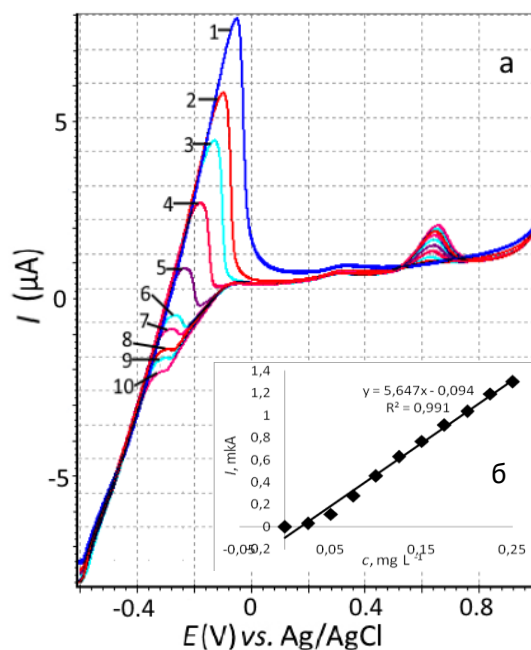
Чувствительность определения золота методом ИВ можно значительно повысить, путем модифицирования поверхности ГЭ органическими или неорганическими модификаторами: висмутом (III) [126], солями тозилатных солей арилдиазония [127], полиэтиленполиимином [128] и акриловым полиэлектролитом [129]. Модифицирование поверхности ГЭ обычно проводят в режиме *in situ*.

На рисунке 5.8 (а, б) представлены вольтамперные кривые и градуировочные зависимости токов электроокисления осадков золота с поверхности не модифицированного ГЭ (а) и ГЭ, модифицированного солями 1 % диазония тозилата (б). Из полученных данных видно, что чувствительность определения золота на ГЭ, модифицированном тозилат-ионами повысилась, но не значительно.



**Рисунок 5.8.** Анодные вольтамперные кривые и градуировочные зависимости определения золота методом инверсионной вольтамперометрии а) с поверхности ГЭ; б) с поверхности ГЭ, модифицированного тозилат -ионами. Условия опытов: а) фон 1М НСl, б) фон 1М НСl + 20 мкл 1% диазония тозилата,  $E_s = -0,7$  В,  $\tau_s = 120$  с,  $v = 60$  мВ/с.  $c_{Au(III)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 0,025; 2) 0,05; 3) 0,075; 4) 0,1; 5) 0,125; 6) 0,15; 7) 0,175; 8) 0,2; 9) 0,225; 10) 0,25.

На рисунке 5.9 приведены вольтамперные кривые и градуировочные зависимости для ИВ-определения золота на модифицированном висмутом ГЭ.



**Рисунок 5.9.** Анодные вольтамперные кривые (а) и градуировочные зависимости при электроокислении осадков золота с поверхности ГЭ модифицированного висмутом (б). Условия опытов: фон 1М НСl,  $E_s = -1$  В,  $\tau_s = 120$  с,  $v = 60$  мВ/с,  $c_{Bi(III)} = 10$  мг/дм<sup>3</sup>;  $c_{Au(III)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1) 0; 2) 0,025; 3) 0,05; 4) 0,075; 5) 0,1; 6) 0,125; 7) 0,15; 8) 0,175; 9) 0,2; 10) 0,225.

Как видно из рисунков 5.8 и 5.9, наиболее чувствительным методом для определения ионов золота (III) в хлоридных электролитах является использование импрегнированного полиэтиленом ГЭ, модифицированного висмутом. На вольтамперной кривой фиксируется пи селективного электроокисления висмута из ИМС  $\text{BiAu}_2$  и пик электроокисления золота. В работе [125] показано, что ИВ-определение ионов  $\text{Au(III)}$  лучше проводить по пику электроокисления золота, так как чувствительность его определения в два раза выше, чем чувствительность определения ионов  $\text{Au(III)}$  по пику селективного определения золота из ИМС  $\text{BiAu}_2$ .

Для отделения ионов  $\text{Au(III)}$  от матрицы пробы часто используют экстракцию дитизоната золота  $\text{CCl}_4$  с последующей реэкстракцией ионов золота (III) 20%  $\text{KBr}$ , удалением  $\text{CCl}_4$  из реэкстракта путем нагревания, и определение ионов  $\text{Au(III)}$  методом ИВ в растворе [121, 122]

При определении золота методом ИВ в минеральном сырье использован метод экстракционного выделения ионов золота(III) диэтиловым эфиром из солянокислых растворов [122]. Диэтиловый эфир легко улетучивается из экстракта при нагревании. Сухой остаток растворяется в фоновом электролите и проводится определение золота методом ИВ.

### **Методика определения золота в руде методом инверсионной вольтамперометрии.**

К навеске руды массой 100 мг, помещенной в автоклав, добавляют 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Вскрытие пробы проводят с использованием микроволновой системы разложения проб «Mars-5» за один цикл, выдерживая при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течении 30 мин и при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течении 45 мин. После завершения нагрева и охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклава отфильтровывают через фильтр синяя лента в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывают фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводят объем до метки деионизованной водой. Полученный раствор упаривают с водой для разложения нитратов, приливают 1 мл 6М  $\text{HCl}$  и выпаривают раствор до влажных солей с целью

образования хлорида золота(III). Разбавляют осадок до 50 мл 1 М раствором HCl. Отбирают аликвоту 10 мл и экстрагируют ионы золота (III) диэтиловым эфиром. Промытый водой верхний слой эфира выпаривали до минимального остатка, после чего в пробу добавляли 1 мл 6М HCl и раствор выпаривался досуха. Добавляли фоновый электролит (1М HCl) и проводили определение ионов золота(III) в присутствии 10 мг/л ионов висмута(III) (модификатор ГЭ) ИВ-методом. Электроконцентрирование золота и висмута на поверхность углеродсодержащих электродов проводили при потенциале -0,6 В. Пик электроокисления золота наблюдается при потенциалах 0,6...0,9 В в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис.5.9).

Нижняя граница определяемых содержаний ионов золота (III) методом ИВ в углистых сланцах оценивалась по  $3\sigma$ - критерию по уравнению:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg} \theta} = \frac{3 \cdot 0,016}{5,6} = 0,0086 \text{ мг/дм}^3, \quad (5.9)$$

где  $\text{tg} \theta$  - тангенс угла наклона градуировочной прямой, взятый из графика (рисунок 5.9. b);  $S_{\text{хол}}$ - стандартное отклонение холостого опыта.

Правильность методики определения золота в минеральном сырье проверена с помощью сравнения результатов ИВ-определения золота в стандартных образцах (СО), содержащих известные количества золота. В таблице 5.7 приведены результаты определения золота методом АЭС, ИВ, МС ИСП в стандартных образцах (СО) медного и никелевого шлама.

**Таблица 5.7.** Результаты определения золота в стандартных образцах (СО) медного и никелевого шлама, проанализированных различными методами.

СО	Аттестованное значение, г/т	Содержание Au $\pm \delta$ , г/т		
		АЭС	МС ИСП	ИВ
Шлам медный	0,21 $\pm$ 0,06	0,25 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,02	0,25 $\pm$ 0,02
Шлам никелевый	0,19 $\pm$ 0,05	0,20 $\pm$ 0,04	0,19 $\pm$ 0,03	0,21 $\pm$ 0,03



Из таблицы 5.7 видно, что определенное методом ИВ содержание золота в медном и никелевом шламах достаточно близко к данным, полученным другими методами анализа.

В таблице 5.8 приведены данные о воспроизводимости ИВ-определения золота в золотосодержащих углистых сланцах. Концентрация золота в этих пробах, согласно данным, полученным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, составила  $2,66 \pm 0,9$  г/т.

**Таблица 5.8.** Воспроизводимость ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны (n=3, P=0,95).

№	Содержание золота, г/т			Среднее содержание Au $\pm \delta$ , г/т	$S_r^2$ %
1	2,6	2,4	2,9	2,6 $\pm$ 0,3	6,7
2	1,8	1,9	2,6	2,1 $\pm$ 0,8	1,9
3	2,0	1,8	2,7	2,2 $\pm$ 0,5	3,2

Из таблицы видно, что дисперсия результатов ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны не превышает 10%. Определенное методом ИВ содержание золота в этих пробах согласуется с данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

В таблице 5.9 приведены результаты ИВ-определения золота в пробах с другим содержанием золота и большим содержанием железного колчедана. Среднее содержание золота в таких пробах, определенное методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой составило 1,15 г/т.

**Таблица 5.9.** Воспроизводимость ИВ-определения золота в пирите «Кировско-Крыклинской» рудной зоны, содержащей повышенное содержание железного колчедана (n=3, P=0,95).

№	Значение содержаний золота, г/т			Среднее содержание золота, г/т	$S_r^2$ %
1	1,4	0,8	0,7	1,0±0,4	14,5
2	1,2	0,7	0,9	0,9±0,3	6,5
3	1,0	0,9	1,4	0,9±0,1	13,5

Из таблицы 5.9 видно, что дисперсия результатов ИВ-определения золота в пирите «Кировско-Крыклинской» рудной зоны не превышает 15 % и согласуется с данными, определенными методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанные в работе методики позволяют выделить палладий, золото и серебро из данного типа сырья и определять содержание этих элементов методом инверсионной вольтамперометрии с дисперсией не превышающей 15 %.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность определения палладия, серебра и золота в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитовых электродов или графитовых электродов, модифицированных висмутом.

2. Методом инверсионной вольтамперометрии изучена способность водорода сорбироваться и абсорбироваться на электролитических осадках палладия. Установлено, что абсорбированный на осадках палладия водород искажает вольтамперные кривые электроокисления осадков палладия. Предложен способ устранения мешающего влияния абсорбированного палладием водорода путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования палладия.

3. С помощью уравнения Авраами-Ерофеева проведена оценка лимитирующей стадии процесса электроокисления палладия из электролитического осадка палладий-водород. Установлено, что этот процесс имеет диффузионную природу. Определен коэффициент диффузии водорода из электролитических осадков палладия  $D = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

4. Изучена кинетика процесса выхода водорода из палладия в зависимости от времени облучения раствора УФ. Показано, что выход водорода из осадка с палладием описывается экспоненциальной кривой. Так как это время достаточно маленькое, то за время электроосаждения осадка палладия водород успевает десорбироваться.

5. Изучен процесс электроокисления электролитических осадков палладий-висмут. Показано, что при электроокислении электролитического осадка палладий-висмут на вольтамперной кривой появляется дополнительный пик при 0,15 В, ток которого зависит как от концентрации ионов Pd (II), так и от концентрации ионов Bi (III). В приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$  и показано, что пик при потенциале 0,15 В может быть обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ .

6. Показана возможность определения ионов палладия (II) как с использованием ГЭ, так и с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Чувствительность определения палладия по пику селективного электроокислением висмута из ИМС  $\text{Bi}_2\text{Pd}$  в два раза больше, чем по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ, что обусловлено составом ИМС, образующимся на поверхности ГЭ на стадии предэлектролиза.

7. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения палладия в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированным висмутом. Предел количественного определения ионов палладия(II) с использованием ГЭ составил 0,0002 г/т, а с использованием ГЭ, модифицированном висмутом, составил 0,0001 г/т.

8. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения серебра в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ с использованием ГЭ. Выделение дитизонатного комплекса серебра(I) из матрицы пробы, после ее растворения, проводилось  $\text{CSCl}_4$  с последующей реэкстракцией ионов серебра(I) фоном (1М  $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) и определением ионов серебра методом ИВ. Предел количественного определения серебра в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ составил 0,016 г/т.

9. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения золота в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Выделение ионов золота (III) из матрицы пробы, после ее растворения, проводилось диэтиловым эфиром из солянокислых растворов. Предел количественного определения золота методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом составил 0,0086 г/т.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИВ – инверсионная вольтамперометрия;

МППГ – металлы платиновой группы;

БМ – благородные металлы;

УГС – углистые сланцы;

УФО – ультрафиолетовое облучение;

ИМС – интерметаллическое соединение;

ГЭ – графитовый электрод;

ХСЭ – хлоридсеребряный электрод;

СЭМ-ЭДС – сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром;

МС ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия;

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия;

ГСО – государственный стандартный образец;

СО – стандартный образец;

ОО – определяемый объект;

ос.ч. – особо чистые;

х.ч. – химически чистые;

АО – автоклавное окисление;

НПОК – нижний предел определяемых концентраций;

ПО – предел обнаружения;

Е – потенциал, В;

І – ток, А;

Q – количество электричества, Кл;

с – концентрация, мг/дм<sup>3</sup>;

Θ - степень заполнения электрода осадком.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Курский А.Н., Мандругин А.В., Пахомов Д.Ю. Современные методы спектроскопии при анализе минерального сырья на металлы платиновой группы // Лаб. и технол. исслед. минерального сырья. Обзор. М. –1990. –54 с.

2. Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А. Определение платиновых металлов и золота в углеродсодержащих геологических объектах//Завод. лабор. Диагностика материалов. –2012.–Т.78. №5.–С. 5-7.

3. Торгов В. Г., Хлебникова А. А. Атомно-абсорбционное определение золота в пламени и беспламенном графитовом анализаторе с предварительным выделением экстракцией сульфидами нефти // Журн. аналит. химии. –1977. –Т.32, № 5. –С. 960-964.

4. Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Окунев Р.В., Мусин Р.Х., Хайбуллин Р.Р. Прямое определение золота в суспензиях стандартных образцов горных пород и руды методом электротермической атомноабсорбционной спектроскопии высокого разрешения //Аналитика и контроль. –2014. –Т. 18. № 4.–С.392-398.

5 Торгов В.Г., Корда Т.М., Демидова М.Г. Гуськова Е.А., Бухбиндер Г.Л. Экстракционно реэкстракционное концентрирование в системе на основе п-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. –2009. –Т. 64, № 9. –С. 901-909.

6. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ //Аналитика и контроль. –2010. –Т. 14, № 1.–С. 398-403.

7. Горчаков Э. В., Михайлова З. С. Определение палладия и золота в серебряных рудах методом инверсионной вольтамперометрии // Труды IX Международного симпозиума им. Академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». –Томск. –2005.–С. 726 – 727.

8. Колпакова Н.А. Определение серебра, золота и металлов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии /В книге: Аналитический контроль благородных металлов. Под ред. Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.- М:ТЕХНОСФЕРА. –2019.–400 с.

9. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением/ И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. –2010. –Т. 14, № 4. –С. 201-213.

10. Колпакова Н. А., Панова С. М., Оськина Ю. А., Сабитова Ж. К. Устранение мешающего влияния водорода при определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. –2017. –Т. 72, № 12. – С. 1113–1116.

11. Кулышва С.Е., Еремеев С.В., Кульков С.С., Бажанов Д.И., Шуи Д.Ш., Ху, Ц.М., Хао Ю.Л. Исследование сорбции водорода в сплавах палладия. Физическая мезомеханика. – 2005.–№ 8 (S). –С.25-35. doi: 10.24411/1683-805X-2005-00082.

12. Will E.L., Knorr C.A. Электрохимическое окисление  $H_2$  на частично погруженных платиновых электродах // Z. Electrochem.– 1964.–V.8. – № 6. –Р.449.

13. Фрумкин А.Н., Аладжалова Н.А. К теории водородного перенапряжения на палладии // Журн. физ. химии. – 1944.–Т. 18. – №11/12. –С. 493-517.

14. Собкевич В.А., Антонов С.П., Степаненко В.Г. // Электродные процессы при электроосаждении и растворении металлов. Киев.: Наукова думка – 1978. - 48-58 с.

15. Сорокин А.П., В.И. Рождествина, В.М. Кузьминых и др. Закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока // Геология и геофизика.– 2013. – Т.54, № 7. –С. 876–893. Режим доступа:

<http://www.sibran.ru/upload/iblock/f0f/f0f2df5d705c0add03a032e42d6f4b84.pdf>

16. Коробейников А.Ф. Новый тип золото-платиноидных месторождений в черносланцевых толщах офиолитового пояса Северо-Восточного

Казахстана.//Томск.:Политихн. Ин-т 19.03.1991г. Деп. В ВИНТИ –№1187-891, – 90 с.

17. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Волк А.С., Каплун Е.В., Иванов В.В., Сергиенко В.И. Способ извлечения золота из золотосодержащего органического сырья // Патент РФ №2380434. Оpubл. 27.01.2010 г. Бюл. –2010, № 3. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/238/2380434.html>.

18. Styrkas A.D. Electrolytic extraction of gold // Extract. Met. Gold and Base Metals. Melbourne.– 1992. – С.355-359.

19. Цимбалист В.Г. Методы определения золота и серебра при геохимических исследованиях. //Методические разработки. ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск.– 1980.– 48 с.

20. Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н.. Исследование сырья и продуктов термической переработки горючих сланцев. Записки Горного института. – 2016, №217. –С. 88-95.

21. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Дорофеева В.А., Баучидзе Н.С., Касимова О.Г., Махарадзе Г.А. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Журн. аналит. химии.– 1983.– Т. 38, № 9. –С. 1590-1599.

22. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. – 1994, № 6. – С. 814-824.

23. Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юговосточной части западно-сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 7 –С. 26-30. [http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/492/1/bulletin\\_tpu-2004-307-7-06.pdf](http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/492/1/bulletin_tpu-2004-307-7-06.pdf)

24. Арбузов С.И., Маслов С.Г., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф. Формы концентрирования золота в углях // Геология и охрана недр. – 2003, № 3. – С. 15–20.



25. Чухарева Н.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот. Дис. к.х.н. Барнаул.– 2003. – 154 с.

26. Blok H., Morse R.D., Twaites B.L. Comparison of analysis techniques for gold // J. Geochem. Explor. –1986. –V. 25, № 1-2. –P. 243-244.

27. Hall G.E.M., Bonham C.G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production oriented geochemical laboratories with application of a statistical procedure to test for bias //J. Geochem. Explor. –1988. –V. 30, № 3. –P. 255-289.

28. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС. – 2003. –592 с.

29. Аксенов А.В., Васильев А.А., Яковлев Р.А. Способы переработки упорных сульфидных золотосодержащих продуктов с тонковкрапленным золотом //Новые технологии, инновации, изобретения. Режим доступа: <http://econf.rae.ru/pdf/2010/09/846c260d71.pdf>

30. Комогорцев Б.В., Вареничев А.А. Проблемы переработки бедных и упорных золотосодержащих руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016, № 2. – С. 204-218. Режим доступа: [http://www.giab-online.ru/files/Data/2016/2/204\\_218\\_2\\_2016.pdf](http://www.giab-online.ru/files/Data/2016/2/204_218_2_2016.pdf)

31. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева В.Я. О механизме концентрации благородных металлов углеродистым веществом пород // Совещ. «Геология и генезис месторождений платиновых металлов». Тез.докл. Москва. – 1992. – С. 47.

32. Митькин В.Н., Васильева А.А., Корда Т.М. и др. Разложение проб жидковазным окислительным фторированием трифторидом брома при анализе на благородные металлы // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 9. – С. 1589-1593.

33. Гуськова, Е. А. Земсков С.В., Митькин В.Н., Торгов В.Г., Глинская А.Н. Окислительное фторирование при вскрытии и анализе золотосодержащих материалов // Журн. аналит. химии. –1983. – Т. 38, № 1. – С. 38-41.

34. Гуськова, Е. А. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование платиновых металлов и золота в ААС-ЭТА и АЭС-ИСП методах анализа технологических и геологических объектов. Новосибирск.– 2013. – С. 127.

35. Гуськова, Е. А., Хайнасова Т.С., Левенец О.О. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование платиновых металлов и золота. // Вестник камчатской региональной организации учебно-научный центр. Серия: науки о земле. –2008, № 2 (12). – С.76-86.

36. Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 611–619.

37. Максимова А.В. Повышение степени извлечения золота при бактериальном тионовом выщелачивании из труднообогатимых золотосодержащих руд. Дис. д.т.н. Санкт-Петербург. – 2016. – С. 129.

38. Сергиенко В.И., Волк А.С., Братская С.Ю., Каплун Е.В., Иванов В.В., Авраменко В.А. Способ извлечения золота из золотосодержащего органического сырья. Патент РФ. № 2380434. Оpubл.–2010.01.27.

39. Simmons G.L. Method for treating mineral material having organic carbon to facilitate recovery of gold and silver. US patent № 5536480. –1996.

40. Кузьминых В.М., Чурсинов Л.А, Савченко И.Ф. Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья. Патент РФ №2249054. – 2005.

41. Лукомская Г.А. Извлечения меди, золота и серебра из отвальных продуктов методом Кучного Тиосульфатного Выщелачивания / Г.А. Лукомская, В.М. Пилецкий // Цветная металлы. – 1999, № 4. – С. 49-50.

42. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука.–1973.

43. Zhang H., Dreisinger D. Gold recovery from thiosulfate leaching. Патент US 6632264. Оpubл. –2003.10.14.

44. Епифоров, А.В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных сульфидных золото-медных флотоконцентратов. Дис. к.т.н. Иркутск. – 2014. – 144с.
45. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Волк А.С., Е.В. Каплун, В.В. Иванов, В.И. Сергиенко Способ извлечения золота из золотосодержащего органического сырья // Патент РФ №2380434. Оpubл.: –27.01.2010 г. Бюл. № 3.
46. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., Химия.– 1971. – 272 с.
47. Моррисон Дж., Фрейзер Г.. Экстракция в аналитической химии. М., Госхимиздат.– 1960. –311 с.
48. Справочник по экстракции. Т. 1. М.. Атомиздат. –1976. – 600 с.
49. Kryazhova A., Panova S., Kolpakova N., Pshenichkin A. Determination of Au, Pb, Ni and Co in mineral raw materials by atomic absorption spectroscopy with graphite furnace. International Scientific Conference «Chemistry and Chemica» // Procedia Chemistry. –2014, № 10. –P.437-440.
50. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Романенко С.В. Определение платиновых металлов в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Успехи современного естествознания. – 2007, № 10. – С. 92-93.
51. Жидкова Т.И. Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N, S-содержащими экстрагентами. Автореф. дис к.х.н. Красноярск. – 1997. – 20 с.
52. Драенков А.Н., Татаринцев А.Н., Кутилов В.А. и др. Способ извлечения и очистки металлов платиновой группы и золота Патент РФ №2108294. Оpubл. – 1998.04.10. Бюл. № 1.
53. Серебряный Б.Л.и др. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки Патент РФ №2288288. Оpubл. –2006.11.27
54. Серебряный Б. Л., Макаров Ю.Б., Симакова Л.Г., Чекашкина Л.В., Мандругин А.В. Способ пробирного определения золота в рудах и продуктах их переработки. Патент РФ №2288288. Оpubл. –2006.11.27.
55. Анализ минерального сырья /Под общей редакцией Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского Издание третье стереотипное, исправленное. Ленинград:

Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1959. –143 с.

56. Плаксин И.Н. Опробование и пробирный анализ. – М.: Metallurgizdat.– 1947. – 267с.

57. Начаров В.Б., Лобанов В.Г. Способ определения золота в рудах и концентратах Пат. РФ №2434063. Опубликовано –2011.11.20. Бюл. № 32.

58. Кузнецов А.П., Коротков В.А. Пробирный анализ. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов /В книге: Аналитический контроль благородных металлов. Под ред Карпов Ю.А., Барановская В.Б., житенко Л.П..- М:Техносфера. –2019.-400 с.

59. Квасов А.И. Определение палладия, платины, иридия и золота с использованием концентрования элементов на сульфидно-никелевый штейн и последующий нейтронно-активационный анализ // Геохимия. –1987. –№ 7. –С. 1045-1047.

60. Mit'kin V.N., et al. Determination of Noble Metals in Black Shales from Ore Deposits in Eastern Siberia, Northeast Russia, and Primorye in Noble and Rare Metals of Siberia and the Russian Far East: Ore-Forming Systems of Complex and Non-Conventional Ore Deposits (Inst. Geogr. Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, Irkutsk. – 2005. – V. 2. –P. 228–231.

61. Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю., Бердников Н.В., Александрова Т.Н. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем востоке России. //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. –2010,№3. – С.3-12.

62. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.– 2003. –V.58,№ 2.–P.311–328.

63. Щербаков Ю.Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М.: Наука.– 1967. – 267 с.

64. Аношин Г.Н. Золото в магматических горных породах. Новосибирск: Наука. – 1977. – С. 9-38.

65. Баргер Г.И., Брук Б.С. К вопросу нахождения величины навески при определении золота в рудах и продуктах их переработки // Журн. аналит. химии. – 1977.–Т. 32, № 8. –С. 1025-1027.
66. Demir J., Noga K. Влияние массы аналитической навески на правильность аналитических результатов // Z. Angew. Geol.– 1989.– V. 35, № 12. – С. 364-366.
67. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. –2013. –Т. 7, № 4.–С.414-422.
68. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. –1982. – 298 с.
69. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы Вильнюс: Мокслас. –1976. –148 с.
70. Феттер М. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. –1967. –856 с.
71. Фрумкин А.Н., Аладжалова Н.К теории водородного перенапряжения на палладии // Журн. физ. химии. –1944. –Т. 18, № 11/12. –С. 493-517.
72. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия. –1977. –240 с.
73. Акопян М.Е.Молекулярные фотопроцессы на границе газ–твердое тело // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. –С. 115.
74. Evteev A.V., Ievlev V.M., Kosilov A.T., Prizhimov A.S. The Physics of Metals and Metallography. –2005. –V. 100, №. 2. –P. 179-181.
75. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // Взаимодействие водорода с металлами. / Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. Под ред. Захарова А.П.. - М.: Наука. –1987. –С. 105-143.
76. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф. Адсорбция и растворение водорода монодисперсными палладиевыми катализаторами // Электрохимия.–1983. –Т 19, №7. –С. 938-940.

77. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука– 2006.—400 с.

78. Городынский А.В., Иванова Н.Д., Иванов С.А. Моделирование процессов восстановления в катодной пленке // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 9. – С. 1155-1158.

79. Volke J., Wollenweber G., Klatt K.H., Alefeld G. Reversed Isotope Dependence for Hydrogen Diffusion in Palladium // Z. Naturforsch. –1971. – V. 26a. – P. 922.

80. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М.: «Металлургия».–1974. –272 с.

81. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Metallurgiya. –1977. –240 с.

82. Тюрин Ю.И., Ларионов В.В., Чернов И.П., Складорова Е.А. Особенности возбуждения системы водород (дейтерий)-металл электронным пучком //Журнал технич. физики. –2011. –Т.81, №1. – С.35-41.

83. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. – 2010. – 416 с.

84. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Кабакаев А.С. Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа // Известия Томского политехнического университета. –2012. –Т. 320, № 3. – С. 109-115.

85. Sabitova Zh.K., Oskina Yu.A., Kolpakova N.A. Study of electrooxidation of binary electrolytic deposit palladium–bismuth deposited on graphite electrode surface // J. Solid State Electrochem. –2018. –V. 22, №. 12. –P.1-7.

86. Glyzina T.S. Electrochemical behavior of bismuth on mercury and graphite electrodes modified with gold and platinum and its determination by methods of voltammetry in gold ore mineral raw. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Tomsk Polytechnic University, Tomsk.–2009.

87. Gorchakov E.V. Stripping-voltammetric determination of gold and palladium in gold mineral raw. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Tomsk Polytechnic University, Tomsk.– 2008.

88. Глызина Т. С., Колпакова Н. А. Определение висмута в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – V. 4, № 5. – P. 569-573.

89. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. М.: Наука. – 1979. –576 с.

90. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: «Янус-К». –1997. –384с.

91. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем.Алма-Ата: Наука Каз. ССР. –1977. –343 с.

92. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. –1963. – Т. 2. –1086 с.

93. Андреев Ю.А. Электрохимия металлов и сплавов. М.: ИД «Высшее Образование и Наука». –2016. –314 с.

94. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред.акад. В.Н. Кондратьева. М.: Наука. –1974. – 351 с.

95. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир. – 1978. – 683 с.

96. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии.Л.: Химия. –1981. –488 с.

97. Zalineeva A., Serov A., Padilla M., Martinez U., Artyushkova K., Baranton S., Coutanceau C., Atanassov P.B. Self-supported Pd(x)Bi catalysts for the electrooxidation of glycerol in alkaline media. *J Am Chem Soc.* –2014. –V.136. – P.3937–3945.

98. Cherkasov N., Ibadon A. O., McCue A. J., Anderson J. A., Johnston S. K. Palladium-bismuth intermetallic and surface-poisoned catalysts for the semi-hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol. *Applied catalysis. A, General.* –2015. – V.497. – P.22-30.

99. Rezaein B., Shams-Ghahfarokhi L., Havakeshian E., Ensafi A. An electrochemical biosensor based on nanoporous stainless steel modified by gold and

palladium nanoparticles for simultaneous determination of levodopa and uric acid // *Talanta*. – 2016. – С. 42-50.

100. H. Okamoto The Bi-Pd (Bismuth-Palladium) System \ \ Phase Diagram Evaluations: Section II // *Journal of Phase Equilibria*. –1994. –V.15,№.2.– P. 191-194.

101. Dechong Maa, Jingzhe Zhaoa, Yan Zhaoa, Xinli Haoa, Linzhi Li, Li Zhanga, Yan Lua, Chengzhong Yua Synthesis of bismuth nanoparticles and self-assembled nanobelts by a simple aqueous route in basic solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. –2012. – P. 276-283.

102. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.

103. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981. 159 с.

104. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // *Analyst*. 1999. V. 124. P. 1531-1540.

105. Resano M., Aramendia M., Garcia-Ruiz T., Belarra M.A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Au in samples of various natures // *J. Anal. At. Spectrom.* –2005. –V. 20.– PP. 479-481.

106. Швецов В.А. Пробирный анализ при разведке золоторудных месторождений: дис. ... д -ра хим. наук. Иркутск.– 2006. –259 с.

107. Конышев В.О. Опыт оценки погрешностей опробования и совершенствование методологии разведки месторождения с бонанцевым распределением золота // *Отечественная геология*.– 2004, № 6. –С. 22-34.

108. Kolpakova N.A., Sabitova (Fazlutdinova) Zh.K. , Sachkov V.I., Medvedev R.O., Nefedov R.A., Orlov V.V Determination of Au(III) and Ag(I) in Carbonaceous Shales and Pyrites by Stripping Voltammetry / // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9, № 78. – P.13-18.

109. 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.



110. Смагунова А.Н., Карпукова О.М.. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: «Феникс». –2012. –348с.

111. Ларина Н. В. (2005) Моделирование процессов зарождения и роста тонкодисперсных фаз при осаждении металлов на индифферентных электродах Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Тюмень.

112. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Razvozzhaeva E.A. Noble metals in the insoluble carbonaceous substance of black shales and ores: Direct atomic emission data. *Geochem. Int.* –2012.– V.50.-С. 771–776, doi:10.1134/S0016702912080071.

113. Varshal G.M. Noble–metal accumulation by carbonaceous material. *Geochem. Int.* –1995.-Т.32. –С. 47-56.

114. Zeng X., Cai J.G. Relationship between mineral and organic matter in shales: The case of shahejie formation, Dongying Sag, China. *Minerals.* –2018.–Т. 8. –P.222, doi:10.3390/min8060222.

115. Dobrowolski R., Kuryło M., Otto M., Mróz A. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta.* –2012. –Т. 99. –P.750-757, doi:10.1016/j.talanta.2012.07.016.

116. Sorokin A.P., Eirish L.V., Kuz'minykh V.M. Noble metal mineralization in carbonaceous rocks: A synthesis of data on the Russian Far East. // *Russ. J. Pac. Geol.* – 2007. –№1. –С. 43-54. doi:10.1134/S1819714007050041.

117. Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. Some observations on the determination of gold and the platinum–group elements in black shales. // *Geostand. Newsl.* –2000. –Т.24. –P.227-240.

118. Losev V.N., Borodina E.V., Buiko O.V. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups // *J. Anal. Chem.* –2014. –Т.69. –С. 413–419. doi:10.1134/S1061934814030101.

119. Tu Z., Lu S., Chang X., Li Z., Hu Z., Zhang L., Tian H. Selective solid–phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chrobut-2-enoate // *Microchim. Acta.* – 2011. –Т.173. –P.231-239. doi:10.1007/s00604-011-0552-0.

120. Torgov V.G., Kostin G.A., Us T.V., Korda T.M., Drapailo A.B. Palladium and silver extraction with thiacalix[4]arenes and their acyclic analogs from carbonate and ammonia-carbonate solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* –2015. –Т. 60. –Р. 372–378. doi:10.1134/S0036023615030213.

121. Захарчук Н.Ф., Бихматова Г.С., Юделевич И.Г. Определение микроколичеств золота методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* –1971. –№ 37. –С. 531-533.

122. Колпакова Н.А., Стромберг А.Г., Каплин А.А. Методика определения нанogramмовых количеств Hg, Ag, Au в природных водах, рудах и свинце высокой чистоты методом пленочной полярографии с накоплением // *Анализ и технология благородных металлов.* –М. – 1971.

123. Monieen H. Inverse voltammetric determination of small amounts of gold by peak potential measurements. *Fresenius` Z. Anal. Chem.* –1968. –V. 237. –Р. 409.

124. Горностаева Т.Д., Пронин В.А. Полярографическое определение золота в некоторых золотосодержащих рудах и продуктах их переработки с предварительным концентрированием его на графитовом электроде // *Журнал аналитической химии.* 1971. Т. 26. № 9. С. 1736-1739..

125. Дьяченко Е.Н., Колпакова Н.А. Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* Иваново: Изд-во Ивановского государственного химик.

126. Dyachenko E.N., Kolpakova N.A., Oskina U.A. Determination of Gold by Stripping Voltammetry in Platinum Gold Ore Mineral Raw Materials on Graphite Electrode Modified by Bismuth // *Procedia Chemistry* 2014. №10. P. 47 – 50.

127. Слепченко Г.Б., Мартынюк О.А., Постников П.С., Трусова М.Е., Бондарев А.А., Смирнов И.В., Быстрицкий Е.Л. Новые возможности вольтамперометрического определения фармацевтических препаратов на органо-модифицированных электродах // *Сибирский медицинский журн.*

128. Сладков В.Е., Осипова ЕА., Каменев А.И., Шкинев В.М. Электрохимическое поведение ионов Ag (I) на угольнопастовом электроде в водных растворах полиэтиленimina //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т.39. №3. С. 178-180.

129. Минаев К.М., Шелковников В.В. Формирование модифицированных электродов на основе акриловых сополимеров в методе ИВА для анализа тяжелых металлов. // Труды Томского государственного университета, 2010. Т. 273, вып. 2, С. 119–122.