

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи

Высотина Алина Евгеньевна

**СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ
АФФИНАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ**

1.4.2 Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:

**Доктор химических наук, профессор
Слепченко Галина Борисовна**

Томск 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Применение платиновых металлов	10
1.2 Технология платиновых металлов.....	11
1.3 Методы количественного определения платиновых металлов	13
1.3.1 Гравиметрические методы	14
1.3.2 Титриметрические методы	15
1.3.3 Пробирный метод.....	16
1.3.4 Электрохимические методы.....	17
1.3.5 Атомно-абсорбционная спектроскопия	18
1.3.6 Атомно-эмиссионная спектроскопия	19
1.3.7 Рентгеновские методы анализа.....	21
1.3.8 Масс спектрометрия.....	22
1.3.9 Экстракция и сорбция.....	23
1.3.10 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение.....	23
1.4 Сорбенты для извлечения платиновых металлов	25
1.4.1 Иониты и комплексообразующие сорбенты	25
1.4.2 Углеродные сорбенты.....	27
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Оборудование	31
2.2 Реактивы, химическая посуда, приготовление растворов	33
2.3 Методы исследования объектов	36
2.4 Пробоподготовка растворов.....	37
ГЛАВА 3 СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	39

3.1 Изучение зависимости извлечения комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) от времени сорбционного концентрирования.....	39
3.2 Изучение влияния свободной кислотности на сорбционное концентрирования комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III).....	41
3.3 Изучение влияния окислительно-восстановительного потенциала на сорбционное концентрирования комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III)	42
3.4 Определение типа сорбционной изотермы, описывающей сорбцию хлоридных комплексов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) на Lewatit AF5	43
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ.....	52
4.1 Сорбционное концентрирование в статических условиях	52
4.1.1. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №1	53
4.1.2 Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2	55
4.2 Сорбционное концентрирование в динамических условиях	58
4.1.1. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №1.....	59
4.1.2. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2.....	63
4.1.3. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2 на сорбент ВСК и углеродный композит.....	67
4.1.4 Проверка влияния концентрации аналита на емкость сорбента	69
4.1.5 Установление ДОЕ сорбента при сорбции из растворов с низкой концентрацией исследуемых элементов	71
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ....	75
5.1 Подбор условий элюирования	75
5.2 Элюирование платины и палладия с помощью раствора царской водки	78
5.3 Методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины и палладия	79

5.4 Метрологические характеристики сорбционно-атомно-эмиссионной методики определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства	80
5.4.1 Показатели качества сорбционно-атомно-эмиссионной методики определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства	81
5.5 Сравнительный анализ разработанной методики с масс-спектроскопией	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	88
Приложение А. Расчет метрологических характеристик для методики по определению платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время потребление металлов платиновой группы (МПГ) значительно преобладает над объемами их производства. Поэтому наблюдается активное вовлечение в переработку не только минерального сырья, но и различного вторичного сырья [1, 2]. Для обеспечения эффективной переработки сырья и анализа потерь необходимо проведение качественного и количественного анализа как сырья, так и образуемых промежуточных продуктов, сбросов и отходов, характеризующихся низкими содержаниями МПГ на фоне высоких концентраций матричных элементов.

Для анализа жидкой фазы с низкими содержаниями МПГ широко применяется метод масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС), который позволяет обнаружить следовые содержания МПГ до 0,001 мг/дм³. Но данный метод обладает своими ограничениями, такими как матричный эффект и спектральные интерференции [4].

Для решения проблемы влияния матричных элементов активно используется сорбционное концентрирование [5,6]. Сорбционное концентрирование успешно решает проблемы извлечения целевых ионов металлов из многокомпонентных систем, а также применяется для извлечения элементов, находящихся в растворе в концентрациях на пределе обнаружения современных аналитических методов [7-9].

Для сорбционного концентрирования МПГ в основном используются комплексообразующие и анионообменные сорбенты [10,11], которые являются малодоступными из-за их высокой стоимости. Углеродные сорбенты в свою очередь являются доступной альтернативой хелатным сорбентам и анионитам.

Таким образом данное исследование направлено на изучение физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования палладия и платины из бедных растворов аффинажного производства на углеродные сорбенты и на основании этих данных разработать методику определения ионов палладия и платины с помощью сорбционно-атомно-эмиссионной спектрометрии с

использованием углеродных сорбентов. Разработанная методика позволит достичь предела обнаружения сопоставимого с методом ИСП-МС при меньшей стоимости аналитического оборудования.

Цель и задачи исследования. Изучить физико-химические закономерности сорбционного концентрирования палладия и платины из модельных и технологических растворов аффинажного производства на углеродный сорбент и разработать методику определения ионов палладия и платины методом сорбционно-атомно-эмиссионной спектрометрии.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

1. изучить физико-химические особенности и подобрать условия сорбции для максимального извлечения ионов Pt (II, IV) и Pd (II) на углеродный сорбент Lewatit AF5 из модельных растворов.

2. изучить сорбционное концентрирование ионов Pt (II, IV) и Pd (II) из технологических растворов аффинажного производства в статических и динамических условиях и сравнить сорбционные характеристики Lewatit AF5 с сорбентами на основе активированных углей.

3. подобрать способ элюирования МПГ с сорбента для их последующего аналитического определения, оценить степень элюирования.

4. Разработать методику сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов Pt (II, IV) и Pd (II) в технологических растворах с различным содержанием матричных элементов с использованием Lewatit AF5.

Научная новизна работы.

1. Изучены физико-химические закономерности сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV) и Pd (II). Подтверждена применимость уравнения Ленгмюра для описания процессов сорбционного концентрирования в статических условиях и моделей Томаса и Юэна-Нельсона для описания процесса сорбционного концентрирования в динамических условиях.

2. На основании экспериментальных исследований впервые подобраны условия сорбционного извлечения платины и палладия с использованием сорбента Lewatit AF5 из технологических растворов с концентрациями данных металлов

менее 0,1 мг/дм³ и относительно высокими содержаниями неблагородных элементов, предложен механизм сорбции из солянокислых растворов.

3. Впервые предложен алгоритм методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства с различным содержанием матричных элементов с использованием синтетического углеродного сорбента (Lewatit AF5), отличающаяся широтой диапазона определяемых содержаний Pt и Pd, которая позволяет увеличить чувствительность определения данных элементов в два раза по сравнению с атомно-эмиссионной спектрометрией.

Теоретическая и практическая значимость. Изучены физико-химические особенности сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV) и палладия (II) на синтетический углеродный сорбент (Lewatit AF5). Разработана новая методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины и палладия.

Практическая значимость работы состоит в возможности использования разработанной методики для определения содержания платины (II, IV) и палладия (II) в технологических растворах с низкими концентрациями анализаторов (менее 0,1 мг/дм³) и возможного внедрения данной методики в аналитические лаборатории аффинажных и добывающих предприятий.

Личный вклад автора заключался в сборе, переработке и анализе литературных источников по теме диссертационного исследования. Диссидентом самостоятельно проводились все опыты, указанные в экспериментальной части, а также обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, подбор условий сорбционного концентрирования и выбор варьируемых параметров, а также оформление результатов научного исследования.

Совместно с научным руководителем проводилось планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материалов для публикаций по теме диссертационного исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования физико-химических закономерностей сорбции ионов платины (II, IV) и палладия (II) на углеродных сорбентах.

2. Условия сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV) и палладия (II) из модельных и технологических растворов на сорбент Lewatit AF5, а также способ их элюирования.

3. Сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения платины (II, IV), палладия (II) в различных технологических растворах аффинажных производств, отличающаяся высокой чувствительностью.

Достоверность результатов работы подтверждается соответствием результатов, полученных при использовании нескольких независимых методов анализа. Работа проводилась на поверенном современном аналитическом оборудовании. Выполнена оценка метрологических характеристик методики.

Апробация работы. Основные результаты работы по теме диссертации были представлены автором на 6 конференциях: Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021» (Москва, 2021), XXII и XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021 и 2022), V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021), IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2022), XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2023).

Публикации результатов работы. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базу Scopus. В материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 18 рисунков, 30 таблиц, список литературы, состоящий из 121 источника.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю д.х.н., профессору ОХИ ИШХБМТ ТПУ Слепченко Г.Б. за всестороннюю поддержку, помощь, полученные знания, ценные советы и наставления в подготовке диссертации. Также автор выражает благодарность руководителю направления альтернативных технологий научно-технологического центра ОАО «Красцветмет», Калинину Р.Г. и ведущему научному сотруднику АО «Аксион, к.х.н. Парфенову В.А. за помощь и содействие в подготовке диссертации, в частности за предоставление объектов исследования и доступ к аналитическому оборудованию. Автор сердечно благодарит всех соавторов работ, вошедших в диссертацию, а также своих коллег за поддержку и мотивацию.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Применение платиновых металлов

Исключительные физико-химические свойства обуславливают высокий спрос на металлы платиновой группы. Среди этих свойств можно выделить: высокую температуру плавления и кипения, низкую химическую активность, высокую коррозионную стойкость и способность сохранять свои свойства в широком интервале температур, давления и состава агрессивных сред и, конечно же, специфические каталитические свойства [12].

С древних времен МПГ были известны, как отличные материалы в ювелирном деле, а также в качестве инвестиционных материалов, однако с развитием промышленности роль данных металлов становилась все более значимой.

В химической промышленности использование платиноидов началось с изготовления из них термостойкой и химически инертной лабораторной посуды. Широкое применение МПГ нашли как в органическом, так и неорганическом синтезе. Сплавы, содержащие МПГ используются в реакциях синтеза аммиака, пероксида водорода, восстановления органических соединений, гидрирования и дегидрирования. Палладий обладает уникальным свойством поглощать водород и благодаря этому он используется в получении сверхчистого водорода и не имеет равных аналогов. Еще одна отрасль эффективная работа которой невозможна без каталитических свойств МПГ – нефтехимия, катализаторы используются на множестве стадий от гидрокрекинга нефти до получения мономеров синтетических каучуков [13].

Драгоценные металлы, а также химические соединения и их сплавы используются в качестве технических изделий при производстве оптических стекол, дисплеев мобильных телефонов, компьютеров и телевизоров. Также нельзя не отметить использование платиновых металлов при изготовлении стекловолокна различного назначения, сплавы на основе МПГ применяются для изготовления

фильтрных питателей, стеклоплавильных сосудов и нагревательных электродов. Из МПГ изготавливают зеркальные покрытия зеркал технического назначения, отражателей прожекторов, платиновое покрытие используется для изготовления зеркал с односторонней прозрачностью.

МПГ находят применение и в производстве различных контрольно-измерительных приборов и оснащении аппаратов, таких как потенциометры, высокопрекциионные термопары, вибропреобразователи, термостаты авиационной техники и космическая техника, где требуется высокая точность показаний при экстремальных условиях окружающей среды.

При производстве радиоактивных элементов, например плутония, используется платина в качестве материала для изготовления контейнеров печей, которые в свою очередь футерованы платиной. Для предотвращения коррозии платиной покрывают поверхности контуров охлаждения атомных реакторов и элементы управления реактором. Палладий же применяется для изготовления сосудов по очистке протия от дейтерия и трития.

Доля использования МПГ в автомобильной промышленности увеличивается с каждым годом, это связано с увеличением выпуска продукции, а также с ужесточением экологических требований к выхлопным газам. Трехкомпонентные сплавы на основе платины, палладия и родия выполняют функцию катализатора дожига выхлопных газов [14].

Соединения на основе платины широко известны, как противоопухолевые препараты для борьбы с онкологическими заболеваниями, помимо этого в медицине сплавы на основе платины используются для изготовления медицинских инструментов, а сплав с палладием и рутением для производства зубных имплантов [15]. Драгоценные металлы находят применение в производстве электрокардиостимуляторов.

1.2 Технология платиновых металлов

Первым этапом производства платиновых металлов является добыча полезных ископаемых, основными природными источниками МПГ являются магматические хромит-содержащие и титансодержащие оксидные, медно-молибденовые сульфидные и медно-никелевые сульфидные руды. После добычи минеральное сырье отправляется на стадию измельчение, классификации и затем обогащения, где происходит отделение ценных компонентов от примесей, основным способом обогащения минерального сырья является флотация, количество ступеней флотации может варьироваться и зависит от типа руды.

Полученные флотоконцентраты поступают на пирометаллургическое обогащение, в результате которого образуется отвальный продукт, шлак, и штейн, сплав в которого содержатся все ценные компоненты. Штейн в последствии проходит операцию окисления с последующей плавкой или сразу же на конверторную плавку, которая позволяет получить еще более богатый продукт, файнштейн, и шлак, содержащие незначительные количества ценных компонентов, которые также будет необходимо извлечь [16].

Существует несколько технологий переработки файнштейна, среди них можно выделить метод Хибинетта и гидрометаллургический метод переработки.

Метод Хибинетта заключается в разделении цветных и благородных металлов электролитическим методом. На первой стадии файнштейн проходит окислительный обжиг, после которого окисленный файнштейн отправляется на операцию выщелачивания меди с ее последующим электролитическим получением. Кек, представленный никелем и содержащий платиновые металлы подвергается восстановительной плавке с получением анодов, которые отправляются на электролиз с получением шлама, содержащего МПГ [17].

Гидрометаллургический метод получения концентратов МПГ включает в себя большое количество стадий, среди которых можно выделить солянокислое выщелачивание для извлечения никеля в жидкий промпродукт, который затем проходит множество ступеней очисток от примесей, среди которых экстракционная очистка от кобальта и железа. Кек выщелачивания же поступает на

обжиг для удаления серы, сернокислое выщелачивание для перевода меди в жидкую фазу и получения кека, концентраты металлов платиновой группы.

Полученные концентраты металлов платиновой группы или же вторичное сырье, содержащее МПГ (электронные лома, катализаторы дожига автомобильного топлива, ювелирные лома и т.д.) поступают на аффинажные производства. Аффинаж платиновых металлов — важный этап, направленный на достижение высокой чистоты и очистке от примесей. Этот процесс подразумевает разделение металлов в индивидуальные промежуточные продукты и их многостадийную очистку различными методами. Аффинаж подвержен строгим нормативам и требованиям, таким как стандарты качества, безопасности и экологической устойчивости. Эти аспекты играют ключевую роль в обеспечении высоких стандартов производства платиновых металлов.

Основными методами очистки являются осаждение малорастворимых солей МПГ, электроррафинирование, экстракция и сорбция. Все эти методы обеспечивают высокую степень очистки МПГ с получением готовой продукции с содержанием ценного компонента выше 99,9 %. Так как аффинаж является многостадийным процессом, он влечет за собой образование большого количества промежуточных продуктов и отходов, которые могут содержать малые количества ценных компонентов МПГ [18].

1.3 Методы количественного определения платиновых металлов

Главными особенностями платиновых металлов являются — широкий спектр определяемых компонентов и высокий диапазон их содержаний в минералах и рудах, высокая стоимость и многообразие форм нахождения. Эти особенности обуславливают высокие требования к точности анализа и его метрологическим характеристикам. Методы анализа платиновых металлов должны быть универсальными, высокочувствительными и, конечно же, точными.

Платиновые металлы могут содержаться в рудах, горных породах, промежуточных продуктах, вторичном сырье и отходах аффинажных производств

в количестве менее одного грамма на тонну, что осложняет процесс их аналитического определения [19].

Для аналитического определения платиновых металлов используются как методы пробирного анализа, так и самые современные физические методы. Вклад в развитие аналитической химии платиновых металлов внесли такие страны как Южная Африка, СГА и другие страны. В России аналитической химией благородных металлов занимались в Красноярском и Свердловском заводах цветных металлов, в Гиредмете и Гохран. Особую роль в аналитической химии платиноидов долгое время играл Норильский горно-металлургический комбинат (НГМК), как главный производитель не только меди и никеля, но и концентратов металлов платиновой группы. На базе НГМК была создана одна из крупнейших лабораторий по анализу платиновых металлов на территории России [20].

Высокая стоимость платиновых металлов, широкий ассортимент сырья, различные формы нахождения, а также высокие содержания неблагородных элементов, мотивируют специалистов аналитической химии применять различные методы их выделения из матрицы пробы и постоянно совершенствовать методы анализа [21].

1.3.1 Гравиметрические методы

Такой прием количественного анализа, как взвешивание, был известен с древних времен. Содержание аналита в изучаемом материале определяли с помощью выделения этого компонента в чистом виде и последующем взвешивании. До XVIII века все количественные анализа осуществлялись именно таким способом. Достоинствами гравиметрии являются высокая точность анализа с погрешностью до 0,2 % и необязательность предварительной градуировки оборудования для измерения. Но стоит отметить, что выполнение данного анализа трудоемко и требует большего времени, нежели другие методы анализа [22].

Успехи химиков позволили к XX веку добиться относительной погрешности гравиметрического анализа до значения 0,1 %, а для некоторых материалов она составляла и вовсе 0,01 %. Но степень использования данного метода анализа стала

уменьшаться, из-за появления менее трудоемкого метода анализа – титриметрии и в последствии появления высокочувствительных инструментальных методов.

Основные этапы проведения гравиметрического анализа:

- отбор усредненной представительной пробы и пробоподготовка;
- взятие навески и ее растворение в растворителе;
- осаждение малорастворимого соединения аналита;
- контроль полноты осаждения;
- фильтрация и промывка полученного нерастворимого вещества;
- сушка или прокалка твердой фазы;
- взвешивание;
- обработка данных и вычисление содержания аналита в исследуемой пробе.

При подборе условий гравиметрического определения содержания анализов главной задачей исследователя является подбор растворителя и реагента осадителя.

Однако, несмотря на длительность и трудоемкость гравиметрических методов, все еще не существует альтернативных способов для анализа материалов с высоким содержанием ценного компонента (сплавы, химические соединения.).

В настоящее время известны комбинированные методы аналитического определения МПГ, включающие в себя гравиметрию и атомно-эмиссионную спектроскопию, и позволяющие определять содержания платины и палладия от 15 до 90 масс. % [23]

1.3.2 Титриметрические методы

Титриметрические методы не так многочисленны и основаны на реакциях окисления-восстановления, реакциях образования в растворах устойчивых комплексных соединений, образования малорастворимых соединений или же соединений, экстрагируемых органическими растворителями [24].

Для определения платины наиболее удобны реакции окисления-восстановления так как они протекают с достаточной скоростью из-за близости значений редокс-потенциалов пары Pt(IV)/Pt(II), чего не скажешь о Pd(IV)/Pd(II) и Rh(IV)/Rh(III).

Комплексообразование удобно для определения палладия, а для платины и родия представляет определённую сложность, так как протекает медленно и только при нагревании [25].

Метод титриметрического анализа имеет существенный недостаток – его избирательность. При проведении титрований в растворах, содержащих несколько платиновых металлов, а также неблагородные металлы возможны сопряженные реакции [26].

1.3.3 Пробирный метод

Типичным представителем классических методов определения драгоценных металлов является пробирный анализ. Аналитические лаборатории XX века интенсивно применяли этот метод из-за его универсальности и распространённости. Минеральные руды и концентраты, полученные в результате обогащения, являются основными объектами для выполнения анализа с помощью данного метода.

Пробирный анализ основан на пирометаллургических операциях с соединениями свинца, меди, никеля или олова в качестве для коллекторов для извлечения платиновых металлов. Главным преимуществом данного метода относится простота отделения аналитов от пустой породы или примесей. Также для выполнения пробирного анализа требуется отбор большой представительной пробы, что позволяет нивелировать эффект неравномерного распределения металлов в анализируемом материале [27].

В настоящее время для определения содержания МПГ в минеральном и вторичном сырье активно используется пробирно-спектральный метод анализа. Данный метод представляет собой два последовательных этапа – пробирную плавку и спектральное определение МПГ в полученном сплаве.

Первый этап заключается в сплавлении с металлом коллектором, где происходит плавка пробы, предварительно зашихтованной с флюсом и коллектором. Флюс – легкоплавкий компонент шихты, традиционно используется смесь, представленная карбонатом натрия, оксидом кремния, тетраборатом натрия.

В качестве металла коллектора МПГ широко используется сульфид никеля, который растворяет МПГ с получением смеси твердого раствора сульфидов платиновых металлов и металлической фазы. Сульфид никеля обладает значительным преимуществом по сравнению со свинцом – при плавке на никелевый коллектор образуется однородная проба, которая легко растворяется в HCl и соответствует требованиям к качеству пробы для спектрального анализа [3, 28].

В работах [29-32] приводятся различные методы интенсификации пробирной плавки и повышения точности их аналитического определения.

Основной проблемой при определении содержания металлов платиновой группы методом пробирной плавки являются потери ценного компонента в шлак [33].

1.3.4 Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа – методы анализа в основе которых лежат электрохимические явления, которые наблюдаются на границе раздела фаз между электродом и анализируемым раствором. В основе анализа лежит измерение электрического сигнала, который дает информацию о составе раствора и процессах, реализуемых на поверхности электрода. Характер сигнала обуславливают различные физические параметры: электродные потенциалы, окислительно-восстановительные потенциалы, скорость массопереноса веществ, сила тока, напряжение и прочие параметры [34]

Среди электрохимических способов определения содержания МПГ можно выделить инверсионный вольтамперометрический анализ [35]. Он обладает высокой точностью при возможности определять содержания очень низких концентраций анализов и характеризуется простотой и высокой воспроизводимостью полученных данных при сравнительно низких затратах на проведение анализа. Однако было установлено, что при определении содержания платины (II, IV) наблюдается ряд сложностей, которые связаны с параллельными

процессами восстановления ионов платины (II, IV) и катализитического восстановления ионов водорода.

Данная проблема была решена осаждением платины в сплавах с одним из неблагородных металлов-активаторов, электроокисление которых происходит в рабочей области потенциалов графитового электрода или же модификацией графитовых электродов, используемых в анализе [36].

1.3.5 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомная абсорбция основана на термическом возбуждении элементов до атомизации в основном состоянии и последующем измерении поглощения спектра с помощью подходящего источника излучения.

В качестве источника атомизации как правило используются пламя и графитовая трубчатая печь. Также известна методика с использованием гидридных соединений и холодных паров ртути.

К концу XX века спектрометры с пламенным и электротермическим источниками возбуждения стали одними из эталонных методов анализа. Это обусловлено возможностью идентификации 70-ти элементов периодической системы, низкими пределами обнаружения и высокой точностью анализа [37].

В современное время ААС широко используется для определения металлов платиновой группы. В Южной Африке более 70% анализов материалов, содержащих платиноиды, проводится с использованием атомной абсорбции.

ААС является относительным методом и все количественные измерения проводятся относительно стандартов, а любая отличающаяся от стандарта характеристика образца может стать источником помех и увеличению погрешностей. Основными помехами являются химические, физические, ионизационные и спектральные помехи.

Химические помехи возникают при образовании соединений, препятствующих количественной атомизации элементов. Физические помехи обуславливают общее число полученных атомов на основе разных физических свойств образца. Причиной физической помехи, как правило, является распылитель.

Ионизационные помехи в основном касаются проб, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, которые характеризуются электронными переходами в видимой области спектра и при относительно малых разностях энергий происходит их значительно возбуждение их атомов.

Спектральные наложения в случае ААС возможно только при использовании многоэлементных ламп с набором неподходящих элементов, что влечет за собой попадание резонансной линии другого элемента на детектор.

Основным недостатком атомной абсорбции является тот факт, что определение элементов в пробе происходит последовательно, а не одновременно, а также малый диапазон определяемых концентраций [38].

В работе [39] приводится способ сорбционно-атомно-абсорбционного определения родия, палладия, платины и золота в растворах сложного состава. Данный метод предусматривает предварительное сорбционное концентрирование Rh, Pd, Pt и Au в динамических условиях на сверхсшитом полистироле в присутствии производных диэтилентриамина. Десорбцию спиртами и последующее атомно-абсорбционное определение содержания анализаторов.

1.3.6 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из распространенных методов количественного определения элементов в веществах любых агрегатных состояний. Данный метод обладает рядом достоинств, среди которых возможность проводить бесконтактное, быстрое и одновременное определение большого спектра элементов в широком диапазоне содержаний с высокой точностью при анализе пробы, характеризующейся малой массой.

В настоящее время атомно-эмиссионная спектроскопия вышла за рамки своего стандартного использования. Данный метод используется в современных лабораториях для решения задач, связанных со снижением предела чувствительности и определением фазы нахождения примесей в анализируемых материалах, в частности платиновых металлов [40,41].

В качестве источников возбуждения и атомизации могут использоваться пламя горелки, плазма электрической искры или дуги, плазма лазерной искры, индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд и прочее. Индуктивно-связанная плазма является одним из самых эффективных источников возбуждения для атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии.

Определение низких концентраций платиновых металлов методом АЭС представляется возможным благодаря качеству разработанных методик проведения эксперимента и, конечно же, высокой точности и многофункциональности используемого оборудования – эмиссионных спектрометров [42].

АЭС-ИСП требует перевода пробы в раствор, таким образом подбор растворителя и условий растворения для количественного растворения пробы, не внося при этом сторонних примесей в анализируемый образец, является непростой задачей [43].

Однако не смотря на многочисленные достоинства данный метод обладает и рядом недостатков, к которым можно отнести необходимость использования инертных газов, что делает использование атомно-эмиссионной спектроскопии достаточно затратным методом. Также нельзя не упомянуть проблему интерференции, причинами которой являются матричные эффекты и спектральные наложения.

Спектральные наложения могут быть полными, частичными или локальными. Проблема спектральных наложений широко изучена и известны способы устранения этих интерференций, которыми являются выбор иных, свободных от наложений линий элементов, увеличение разрешения прибора и измерение фона по обе стороны от исследуемой спектральной линии с последующей корректировкой расчёта [44].

Примерами влияния спектральных наложений при аналитическом определении МПГ является влияние больших количеств железа на определение золота, рутения и осмия. Также наблюдается влияние хрома при определении рутения. Кадмий и медь влияют на количественное определение платины и иридия

соответственно, а никель имеет большое спектральное влияние на определение родия [45].

Матричный эффект – это влияние совокупности веществ, входящих в состав анализируемой пробы на интенсивность аналитического сигнала аналита. Так из-за матричного эффекта одна и та же концентрация аналита в растворах, характеризующихся разной матрицей, может давать разную интенсивность аналитического сигнала. Для нивелирования матричного эффекта при проведении анализа пробы могут быть использованы методы предварительного концентрирования такие как экстракция, сорбция или пробирная плавка [46-49].

1.3.7 Рентгеновские методы анализа

Важными рентгеновскими методами в анализе материалов, содержащих платиновые металлы, являются рентгенофазовый анализ и рентгенофлуоресцентный анализ. Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы широко используются для материалов, содержащих платиновые металлы.

Рентгенофлуоресцентный анализ относится к спектроскопическим методам идентификации веществ для получения информации о его элементном составе. Этот метод позволяет определять элементы Периодической системы от бериллия до урана. Методика анализа основана на получении и анализе спектра, полученного в результате облучения рентгеновским излучением анализируемого образца.

Рентгенофлуоресцентный анализ характеризуется быстротой, простотой пробоподготовки, а также он имеет малое число ограничивающих факторов по физическим и химическим свойствам пробы [50,51]. Этот метод анализа часто используется для определения содержания металлов платиновой группы в различных продуктах от вторичного сырья до отходов аффинажного производства [52].

Рентгенофазовый анализ актуален при разработке технологии переработки новых видов сырья или промышленных продуктов, так как фазовый состав материала имеет сильное влияния на способ вскрытия и его дальнейшей переработки [53].

1.3.8 Масс спектрометрия

Масс-спектрометрия основана на ионизации атомов или молекул анализируемого материала, последующем разделении ионов в магнитном или электрическом полях и их идентификации на фотопластинке.

Современный метод масс-спектрометрии активно используется для определения микроколичеств металлов платиновой группы. Также этот метод позволяет определять ультраследовые количества платиновых металлов в сбросовых растворах и отвальных шлаках производства, что позволяет избежать невозвратных производственных потерь [54].

Определение низких концентраций и высокая точность обусловлены тем, что при масс-спектрометрическом анализе элементы имеют лишь одну спектральную линию на массу. Однако данный метод имеет существенное количество ограничений, а технологией производства оборудования смогло освоить ограниченное число производителей.

Спектральные помехи – ионы молекул, образованные из содержащихся в пробе элементов, а также из кислорода, растворителя могут перекрыть в масс-спектре линию определяемого элемента, даже плазменная среда аргон-кислород образуют ион с массовым числом 56, который перекрывает линию железа.

Для снижения влияния помех на качество анализа могут использоваться методы предварительного концентрирования.

В работе [55] показана возможность комбинированного аналитического определения Pt, Pd, Ir, Ru, Rh и Au, состоящая из предварительного сорбционного концентрирования благородных металлов в динамическом режиме на сорбенты с матрицей из сверхсшитого полистирола с привитыми функциональными группами (гетероциклические амины), десорбции раствором соляной кислоты и определением содержания анализаторов в десорбате методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Растворы, из которых проводилось сорбционное концентрирование были получены в результате плавки образца руды на сульфидноникелевый штейн с последующим его растворением.

Данный метод позволил добиться пределов обнаружения 0,002 – 0,003 г/т при диапазоне определяемых концентраций 0,0001 – 1 г/т.

1.3.9 Экстракция и сорбция

Определение низких концентраций металлов платиновой группы в промышленных продуктах и минеральном или вторичном сырье с использованием только инструментальных методов анализа зачастую не представляется возможным. Для повышения конечной точности анализа с использованием инструментальных методов и нивелирования влияния эффекта матрицы пробы используют экстракцию и сорбцию для выделения веществ.

Метод жидкостной экстракции основан на извлечении веществ при использовании несмешивающихся между собой жидкостей. Этот метод применяется с середины 19 века, в течении долго времени он был самым используемым методом выделения веществ, а также широко использовался в металлургии драгоценных металлов [56].

Конкурентом экстракционного концентрирования является сорбция. Сорбционное концентрирование не требует использования сложного оборудования, не является пожароопасным и не загрязняет сточные воды органическими растворителями. Также сорбция позволяет достичь высоких коэффициентов извлечения платиновых металлов из больших объемов жидкостей при использовании небольшой навески сорбента [57].

Сорбция является одним из наиболее эффективных методов селективного извлечения платиновых металлов из растворов с высоким содержанием солей цветных металлов, в том числе из технологических и сбросных растворов.

1.3.10 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение

Для снижения влияния интерференций и повышения качества аналитического определения элементов и платиновых металлов, в частности, в современной аналитической химии активно используется метод многоэлементной

атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с предварительным концентрированием элементов [58].

В качестве методов предварительного концентрирования платиновых металлов может использоваться пробирная плавка, осаждение, экстракция или же сорбция [59]. Сорбционное концентрирование способно извлечь элементы содержащиеся в низких концентрациях из объема пробы и нивелировать влияние макроэлементов, снизить или полностью устраниить возникновений спектральных и матричных интерференций.

Для извлечения платиновых металлов из сточных вод и технологических растворов с последующим их определением методом АЭС ИСП могут использоваться аниониты, хелатные сорбенты, фитосорбенты или же углеродные сорбенты [60]. Сорбенты подбираются исходя из типа растворов и присутствующих макрокомпонентов.

Сорбционно-атомно-эмиссионное определение МПГ состоит из нескольких стадий [61]:

1. растворение навески, которое может быть как количественным, так и нет;
2. кондиционирование раствора перед сорбционным концентрированием;
3. сорбционное концентрирование на фиксированный объем или массу сорбента;
4. элюирование элементов (может и не проводится, в зависимости от источника возбуждения атомно-эмиссионного спектрометра);
5. непосредственно сам атомно-эмиссионный анализ элюата (десорбата) или твердой фазы сорбента;
6. обработка полученных данных.

Помимо подбора сорбента важной задачей является подбор десорбирующей системы [62], так известно, что тиомочевина может влиять на интенсивность сигнала при аналитическом определении платиновых металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В работе [63] приведен способ анализа возвратного сырья, содержащего благородные металлы, с помощью предварительного группового

концентрирования металлов на серу и азот-содержащие сорбенты с последующим определением их содержания в элюатах методом АЭС ИСП. Данный способ определения позволяет существенно снизить пределы количественного определения платиновых и благородных металлов до 0,001 - 0,01 г/т без применения пробирной плавки.

Авторами [64] разработан способ определения низких концентраций золота и палладия в солянокислых растворах с высоким содержанием цветных металлов. В качестве сорбента на этапе предварительного концентрирования использовался фитосорбент ФС-744, концентрирование протекало в динамических условиях. Затем проводилась десорбция 5 % раствором тиомочевины в растворе соляной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³. Концентрации анализов в десорбате определяли методом АЭС-ИСП. Разработанный способ анализа позволяет определять содержание золота и палладия на фоне 10000-кратного избытка цветных металлов и содержания хлорида натрия 50 г/дм³.

1.4 Сорбенты для извлечения платиновых металлов

Селективность сорбентов определяется строением функциональных групп. К настоящему времени синтезировано и изучено множество сорбентов, способных селективно извлекать благородные металлы. Подавляющее большинство работ посвящено изучению сорбции платиновых металлов из солянокислых растворов, однако также исследована сорбция серебра (I) [65,66], палладия (II) [67-70], родия (III) [71-74] и рутения (IV) [75-77] из азотнокислых растворов и сорбционное концентрирование платиновых металлов из сернокислых растворов.

1.4.1 Иониты и комплексообразующие сорбенты

Наибольшей селективностью по отношению к ионам платиновых металлов характеризуются комплексообразующие сорбенты, содержащие в составе функциональных групп электронодонорные атомы азота или серы [78, 79]. Высокая избирательность комплексообразующих сорбентов обусловлена

способностью ионов благородных металлов к селективному образованию более прочных комплексов с функциональными группами сорбентов по сравнению с ионами неблагородных металлов, что позволяет избирательно извлекать благородные металлы из кислых и нейтральных растворов. Комплексообразующие сорбенты находят широкое применение в гибридных методах анализа с предварительным сорбционным концентрированием для определения благородных металлов в природных и промышленных объектах, в том числе в технологических растворах [80-82].

Основными физико-химическими характеристиками комплексообразующих сорбентов, определяющими их эффективность, являются селективность по отношению к целевым металлам, сорбционная емкость (определяется концентрацией и доступностью функциональных групп), кислотно-основные и комплексообразующие свойства, хорошие кинетические характеристики сорбции целевых металлов. Важное значение имеют пористость, набухаемость сорбента в рабочих растворах, химическая и термическая устойчивость, механическая прочность, регенерационные свойства и возможность многократного использования. Эти свойства сорбентов зависят от природы полимерной матрицы и функциональных групп, способа синтеза сорбентов и условий их применения [83]. При выборе оптимального сорбента имеет значение его доступность и цена.

Органополимерные аниониты и комплексообразующие сорбенты получают тремя основными способами: поликонденсацией, полимеризацией и полимераналогичными превращениями сшитых полимеров [84]. Сорбенты полимеризационного типа обычно характеризуются более высокой химической устойчивостью по сравнению с поликонденсационными сорбентами. Наиболее распространенным методом синтеза комплексообразующих сорбентов является метод полимераналогичных превращений. Он позволяет получать сорбенты на основе различных полимерных матриц, таких как полимеры линейного и пространственного строения, природные органические полимеры (целлюлоза, хитозан), синтетические волокна.

В зависимости от природы матрицы и способа синтеза сорбентов они представляют собой гранулы сферической формы (промышленные сорбенты), порошки, ткани, пленки или волокна. В отношении кинетики сорбции лучшими являются сорбенты на основе пористых гидрофильных полимеров, волокнистых материалов и кремнеземов [85, 86], а также «наполненные» волокнистые материалы, сочетающие в себе селективность наполнителя с хорошими кинетическими свойствами гидрофильных волокон [87].

1.4.2 Углеродные сорбенты

В качестве сорбентов, способных извлекать платиновые металлы, используются комплексообразующие и анионообменные сорбенты [88,89], которые являются малодоступными из-за их высокой стоимости. Альтернативой хелатным и анионообменным сорбентам являются углеродные сорбенты.

Углеродные сорбенты производятся из различного сырья, содержащего углерод, среди которого разновидности древесных пород, антрацит, каменный и бурый угли, торф, отходы переработки сельскохозяйственной продукции. Самым распространенным видом сырья является каменный и битумный угли, их доля составляет 70% [90].

Углеродные сорбенты традиционно выпускаются в трех видах: гранулы, дробь и порошок. При выборе углеродного сорбента следует руководствоваться параметрами характеристик сорбента насыпной плотностью, гранулометрическим составом, зольностью, а также механической прочностью. Еще одним важным параметром является пористость сорбента [91].

В таблице 1 приведены характеристики пористости распространенных углеродных сорбентов.

Таблица 1 – Характеристика углеродных сорбентов

Сорбент	Объем пор, см ³ /г			S _{уд} , м ² /г
	W _s	V _{ми}	V _{ме}	
Антрацит: ископаемый; активированный	0,11	0,07	0,04	178
СКН (синтетический уголь)	0,74	0,61	0,13	840
СКТ (торфяной)	0,58	0,4	0,18	610
БАУ	0,53	0,36	0,06	525
ДОУ	0,23	0,18	0,05	380
АИО	0,36	0,31	0,05	430
Косточковый	0,6	0,42	0,20	720
Природный уголь (Д)	0,07	–	–	95
Антрацитовый уголь ВСК	0,93	0,83	0,10	900
Lewatit AF5	0,54	0,49	0,05	1200

Примечание – V_{ми} – объем микропор; V_{ме} – объем мезопор; S_{уд} – удельная поверхность.

Углеродные сорбенты, активно применяются в качестве материалов, способных к эффективному извлечению благородных металлов. Они обладают меньшей избирательностью по отношению к благородным металлам, нежели хелатные сорбенты, однако их широкое применение обусловлено низкой стоимостью и высокой сорбционной емкостью [92-94]. Также данные сорбенты пригодны для модификации, которая позволяет улучшить характеристики сорбента (емкость, селективность) [95].

Среди углеродных сорбентов можно выделить активированные угли, среди которых синтетический, торфяной, кокосовый и березовый активированные угли. Активированные угли обладают развитой пористой структурой и площадью поверхности до 1000 м²/г. Помимо вышеуказанных углеродных сорбентов существуют синтетические углеродные сорбенты, которые отличаются высокой химической чистотой, высокой механической прочностью гранул, их гладкой поверхностью и еще более высокой площадью поверхности (до 1500 м²/г). В отличии от углеродных молекулярных сит, синтетические сорбенты

характеризуются большими диаметрами пор и могут быть как микро, так и мезопористыми [96].

Так в работе [97] была разработана методика одновременного определения платины, золота и палладия в рудах сложного состава методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с предварительным концентрированием на углеродный сорбент. В качестве углеродного сорбента был предложен активированный уголь марки БАУ. Так как процесс сорбционного концентрирования требовал значительное количество времени авторами был предложен способ интенсификации процесса сорбции с помощью воздействия ультрафиолетового излучения, что сократило время сорбции примерно в 200 раз.

Диапазоны определяемых концентраций благородных металлов в рудах при использовании данной методики для золота 0,125-2500 г/т, платины 0,025- 325 г/т и палладия 80-3250 г/т.

Известен способ концентрирования благородных металлов из бедных технологических растворов, характеризующихся низкими концентрациями золота, серебра и металлов платиновой группы [98]. В данном способе углеродные сорбенты предварительно обрабатывают раствором производного эфира дитиоугольной кислоты, затем сорбент контактирует с раствором, содержащим платиновые металлы в течении 2-24 часов. Однако, для эффективной сорбции pH раствора должен быть в диапазоне 5-8 ед., что подходит не для всех технологических растворов, так как при высоком содержании цветных металлов может протекать гидролиз с образованием нерастворимых осадков, обладающих сорбционной активностью к благородным металлам.

Сорбционное концентрирование на активированные угли и другие углеродные материалы с развитой поверхностью согласно исследованиям авторов [99-101] протекает посредством реализации ионообменных, окислительно-восстановительных и донорно-акцепторных химических реакций.

Так в работе [102] для сорбционного концентрирования платины из технологических растворов использовали модифицированный углеродминеральный сорбент. Данный сорбент был получен путем карбонизации

кремнеземистого сапропеля с последующей модификацией полианилином. Модификация позволила добиться емкости сорбента по платине равной 0,3 ммоль/г, которая не снижается при сорбции из растворов содержащих высокие концентрации ионов меди, никеля и железа. В данном случае сорбция протекает по аминогруппам, привитым в ходе модификации. В качестве способа десорбции авторами приводится десорбция раствором тиомочевины.

Авторами [103] приводится способ сорбционного концентрирования золота и палладия на природных сорбентах, где сорбция золота протекает по окислительно-восстановительному механизму с образованием наночастиц золота на поверхности сорбента, а в случае палладия наблюдается исключительно адсорбция.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Оборудование

Оборудование для сорбционного концентрирования платины, палладия и родия. Для сорбционного концентрирования в статическом режиме использовался платформенный шейкер ELMI S-4 (ELMI laboratory technology, Latvia). Данный шейкер обладает рядом достоинств, среди которых:

- возможность варьирования угла наклона от 1 до 12 градусов;
- возможность управления шейкером с помощью цифрового дисплея и световых индикаторов ключевых параметров;
- высокая точность поддержания заданного режима перемешивания;
- скорость качания шейкера от 1 до 50 об/мин;
- продолжительность непрерывной работы прибора от 1 минуты до 99 часов.

Для сорбционного концентрирования в динамическом режиме использовались ионообменные колонки марки ВЗОР (ВЗОР, Россия), изготовленные из оргстекла. Применение данных колонок позволяет визуально контролировать качество укладки сорбентов в колонку, а также контролировать процесс сорбции и десорбции, фиксировать наличие выпадения твердой фазы, газообразования или же восстановления металлов на поверхности сорбентов. Использование оргстекла в качестве материала также позволяет использовать колонки в различных агрессивных средах от щелочных до кислотных растворов.

Для подачи питающего раствора в колонку использовались программируемые перистальтические насосы Masterflex L/S (Masterflex, USA). Данные насосы оснащены прецизионными цифровыми приводами, обеспечивающими высокую точность дозирования растворов, а также цифровым дисплеем для задания необходимых параметров (длительность и скорость подачи растворов).

Для фракционирования выходящих из сорбционной колонки растворов использовался коллектор фракций Buchi C-660 (BÜCHI Labortechnik AG,

Switzerland). Используемый коллектор фракций позволяет собирать необходимый объем раствора в пробирки и емкости широкого диапазона объемов. Варьируемый временной диапазон сбора фракций составляет от 1 секунды до 100 часов, что позволяет автоматизировать процесс сорбционного концентрирования в динамическом режиме.

Оборудование для исследования содержания элементов в растворах.

Определение содержания элементов в модельных и технологических растворах, а также в рафинатах и элюатах сорбции осуществляли с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Prodigy 7 ICP-OES (Teledyne Leeman Labs, USA). Для определения содержания концентрации МПГ в рафинатах, полученных при сорбционном концентрировании металлов из технологических растворов с концентрацией анализаторов менее 0,1 мг/дм³ использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCap RQ (Thermo Fisher Scientific, USA).

В качестве источника атомизации использовалась аргоновая индуктивно-связанная плазма, характеристики которой приведены ниже:

- частота 27,12 МГц;
- мощность 1 – 1,5 кВт;
- концентрация электронов 10¹⁴ – 10¹⁶ см³;
- электронная температура 6000 – 8000 К.

Другое дополнительное оборудование. Взвешивание навесок для приготовления модельных растворов производилось с использованием аналитических весов Balance XPR226DR/A (Mettler Toledo, Switzerland) с дискретностью 0,0001 г.

Для перемешивания и нагрева растворов использовалась электромагнитная мешалка Ika C-MAG HS 7 digital (IKA-Werke GmbH & Co, Germany) с нагревом и керамической нагревательной поверхностью с подключенным датчиком температуры PT-1000 с покрытием из стекла для использования в агрессивных средах.

Определение pH и ОВП растворов перед сорбционным концентрированием осуществлялось с помощью кондуктометра Seven2Go Pro (Mettler Toledo, Switzerland), pH-электрода Go InLab Expert -ISM с пластиковым небьющимся корпусом из химическистойкого материала, а также с термодатчиком и системой сравнения без ионов серебра. Для определения ОВП использовался комбинированный электрод InLab Redox с платиновым кольцевым индикатором и системой сравнения без ионов серебра.

Плотность растворов определяли с помощью портативного плотномера Handheld Density Meter Densito (Mettler Toledo, Switzerland) способным измерять плотность в диапазоне от 0 до 3 г/см³ с точностью 0,001 г/см³ в диапазоне температур от 0 до 50 °C.

Деионизированную воду II типа получали с использованием системы получения сверхчистой воды Elix (Milipore, France). Данная система основана на технологии электродеионизации с использованием катион- и анион-проницаемых мембранах с ионообменными смолами.

Реактивацию сорбента проводили в муфельной печи Nabertherm L9/11/SKM/B410, данная печь оснащена керамическим муфелем со встроенным обогревом с четырех сторон, а также обладает контроллер управления позволяющий задать несколько временных интервалов при разной температуре, скорость нагрева и остывания печи.

2.2 Реактивы, химическая посуда, приготовление растворов

Реактивы. В работе применялись следующие реактивы и стандартные вещества:

- соляная кислота, о.с.ч. (ГОСТ 14261–77, ЛенРеактив, Россия)
- азотная кислота, о.с.ч. (ГОСТ 11125–84, ЛенРеактив, Россия)
- тиомочевина, ч.д.а (ГОСТ 6344–73, ЛенРеактив, Россия)
- хлорат натрия кристаллический (ГОСТ 12257–93, Волжский Химкомплекс, Россия);

- натрий сернистокислый, ч.д.а. (ГОСТ 195-77, ЛенРеактив, Россия);
- натрий гидроокись, х.ч. (ГОСТ 4328-77, Лабтех, Россия);
- деионизированная вода (ГОСТ Р 52501-2005);
- активированный уголь марки ВСК (ОАО «ЭНПО Неорганика»);
- палладий (II) хлорид (ТУ 2625-058-00196533-2002, ОАО «Красцветмет»);
- кислота платинохлористоводородная кристаллогидрат (ТУ 2612-059-00196533-2002, ОАО «Красцветмет»);
- родий (III) хлорид гидрат (ТУ 2625-065-00196533-2002, ОАО «Красцветмет»);
- сорбент Lewatit AF5 (Lanxess Deutschland GmbH, Германия);
- серная кислота о.с.ч. (ГОСТ 14262-78, ЛенРеактив, Россия);
- хлорная кислота х.ч. (ГОСТ 6552-80, ЛенРеактив, Россия).

Характеристики сорбента Lewatit AF5:

- насыпная плотность 0,602 г/см³
- объем мезопор 0,05 см³/г
- объем микропор 0,49 см³/г
- диаметр пор 8 нм
- размер гранул 0,4-0,8 мм
- площадь поверхности 1200 м²/г.

Технологические растворы были предоставлены руководителем направления научно-технологического центра «ОАО Красцветмет» Р.Г. Калининым.

Химическая посуда. В данной работе использовалась следующая химическая посуда: колбы мерные вместимостью 50, 250 и 1000 см³ (ГОСТ 1770-74); стакан химический вместимостью 50, 100, 250, 2000 см³; тигель никелевый объем 130 см³, тип 4 (2,0 мм), Ni 99,5% (Bochem, Germany); дозаторы одноканальные переменного объема 0,1–1,0 см³, 1,0–5,0 см³ (Eppendorf, Germany). Наконечники для дозаторов использовались однократно для каждого из растворов. Химическая посуда, применяемая в исследованиях, проходила предварительную обработку кипячением в растворе царской водки, после чего ополаскивалась деионизированной водой. Чистота химической посуды, используемой при исследованиях с участием масс-

спектрометра, проверялась путем анализа смывных вод на атомно-эмиссионном спектрометре и считалась чистой при отсутствии детектирования анализируемых элементов.

Приготовление модельных растворов. Для приготовления модельных солянокислых растворов палладия, платины и родия с концентрацией аналитов в 3,0 ммоль/дм³ – 70,0 ммоль/дм³ навески соединений металлов переносили в мерные колбы объемом 250 см³ добавляли 40 см³ концентрированной соляной кислоты, перемешивали с помощью электромагнитной мешалки в течении 10 минут после чего доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Приготовленные модельные растворы хранили в стеклянной таре при комнатной температуре.

Приготовление раствора хлората натрия. Для приготовления раствора хлората натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ навеску хлората натрия массой 1,064 г переносили в мерную колбу объемом 100 см³ доводили объем до метки деионизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения кристаллов хлората натрия. Приготовленный раствор хранили в стеклянной емкости при комнатной температуре.

Приготовление раствора сульфита натрия. Для приготовления раствора сульфита натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ навеску сульфита натрия массой 1,260 г переносили в мерную колбу объемом 100 см³ доводили объем до метки деионизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения кристаллов сульфита натрия. Приготовленный раствор хранили в стеклянной емкости при комнатной температуре.

Приготовление раствора гидроксида натрия. Для приготовления раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ навеску едкого натра массой 0,399 г переносили в мерную колбу объемом 100 см³ доводили объем до метки деионизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения. Приготовленный раствор хранили в стеклянной емкости при комнатной температуре.

Приготовление раствора тиомочевины. Для приготовления 5% раствора тиомочевины навеску массой 5,000 г переносили в мерную колбу объемом 1000 см³

добавляли 500 см³ дейонизированной воды, затем 53,624 г соляной кислоты концентрацией 10,9 моль/дм³ с плотностью 1,169 г/см³, а затем доводили объем до метки дейонизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения. Приготовленный раствор хранили в стеклянной емкости при комнатной температуре.

Приготовление раствора соляной кислоты. Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³ навеску соляной кислоты массой 53,624 г переносили в мерную колбу объемом 1000 см³ и доводили объем до метки дейонизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения.

Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 3,0 моль/дм³ навеску соляной кислоты массой 188,059 г переносили в мерную колбу объемом 500 см³ и доводили объем до метки дейонизированной водой, после чего перемешивали до полного растворения.

Приготовленные раствор хранили в стеклянной емкости при комнатной температуре.

2.3 Методы исследования объектов

Определение pH и ОВП растворов. Для определения pH и ОВП модельных и технологических растворов проводили измерения потенциометрическим методом на приборе Seven2Go Pro с использованием соответствующих электродов.

Перед измерением электроды ополаскивались дейонизированной водой с последующим удалением остатков воды фильтровальной бумагой. Затем электроды и магнитный якорь погружали в анализируемый раствор, включали перемешивание и спустя 1 минуту начинали измерение параметров. Измерения повторяли через 1 мин. За величину pH и ОВП принимали два последних результата измерения, отличающихся не более чем на 0,05 %.

Определение свободной кислотности. Для определения свободной кислотности отбирали аликвоту исследуемого раствора объемом 10 см³ разбавляли

до 100 см³ деионизированной водой, затем добавляли каплю раствора метилового оранжевого и проводили титрование 0,1Н раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора.

Определение содержания МПГ и неблагородных металлов в исследуемых растворах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для определения концентраций металлов в исследуемых растворах, рафинатах и элюатах сорбционного концентрирования растворы при необходимости разбавляли раствором соляной кислоты 3,0 моль/см³ до концентрации анализаторов не более 100 мг/дм³ после чего проводили измерения на атомно-эмиссионном спектрометре. Ожидаемая концентрация анализаторов в исследуемых растворах должна быть не менее 0,1 мг/дм³.

При выполнении измерений вводили в плазму растворы исследуемых проб. Для каждого раствора выполнялось по три измерения интенсивности аналитических линий (за вычетом фона) определяемых элементов, внутреннего стандарта, после чего вычисляли средние значения интенсивностей [104].

Определение содержания МПГ в бедных технологических растворах и рафинатах сорбции методом масс-спектрометрии. В зависимости от предполагаемой концентрации анализаторов в растворах проводят их разбавление так, чтобы массовая концентрация анализаторов была не менее 0,1 нг/см³ и общий солевой фон исследуемых растворов был не более 2 мг/см³.

Выполнение измерений массовой концентрации анализаторов проводилось после подготовки масс-спектрометра (градуировка и контроль). Для каждой пробы проводилось по три измерения аналитического сигнала, относительное стандартное отклонение аналитического сигнала по каждому из анализируемых элементов должно быть не более 3 %. Для расчетов использовались среднее арифметическое трех измерений, удовлетворяющих требованиям методики [105].

2.4 Пробоподготовка растворов

При отборе проб технологических растворов требуется избегать стороннего заражения МПГ и неблагородными металлами, особенно это актуально при проведении исследований растворов с содержанием элементов на уровне их следовых и ультраследовых концентраций.

После отбора образцов растворов их фильтруют через бумажный фильтр с диаметром пор 1 мкм.

ГЛАВА 3 СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Для изучения сорбционного концентрирования ионов МПГ на Lewatit AF5 навеску сорбента массой 1,000 г помещали в 50,00 см³ модельного раствора. Для экспериментов использовали модельные хлоридные растворы ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III).

Сорбцию платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) проводили в статических условиях, раствор с сорбентом помещали на платформенный шейкер, двигающийся с постоянной амплитудой в течении заданного времени. По окончании опыта раствор подвергали фильтрации, фильтраты анализировали на содержание ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Один и тот же опыт проводился не менее трех-четырех раз.

3.1 Изучение зависимости извлечения комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) от времени сорбционного концентрирования

Так как время установления сорбционного равновесия является ключевым параметром при проведении сорбционного концентрирования, на первом этапе была изучена кинетика сорбции Pt (IV), Pd (II) и Rh (III).

Изучение кинетических параметров сорбции ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) проводилось при температуре 20 °C в статических условиях из хлоридных растворов, характеризующихся значениями свободной кислотности 0,01 моль/дм³. Для изучения сорбции хлорокомплексов платины, палладия и родия использовали модельные растворы Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) концентрацией 3 ммоль/дм³. Продолжительность процесса изменялась от 5 до 300 минут. Раствор после сорбции анализировался методом АЭС. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Количество сорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{эксп}} = \frac{C_0 - C_p \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г);

C_0 и C_p – соответственно исходная и равновесная концентрации ионов металлов (ммоль/дм³); V – объем раствора (дм³); m – масса Lewatit AF5 (г);

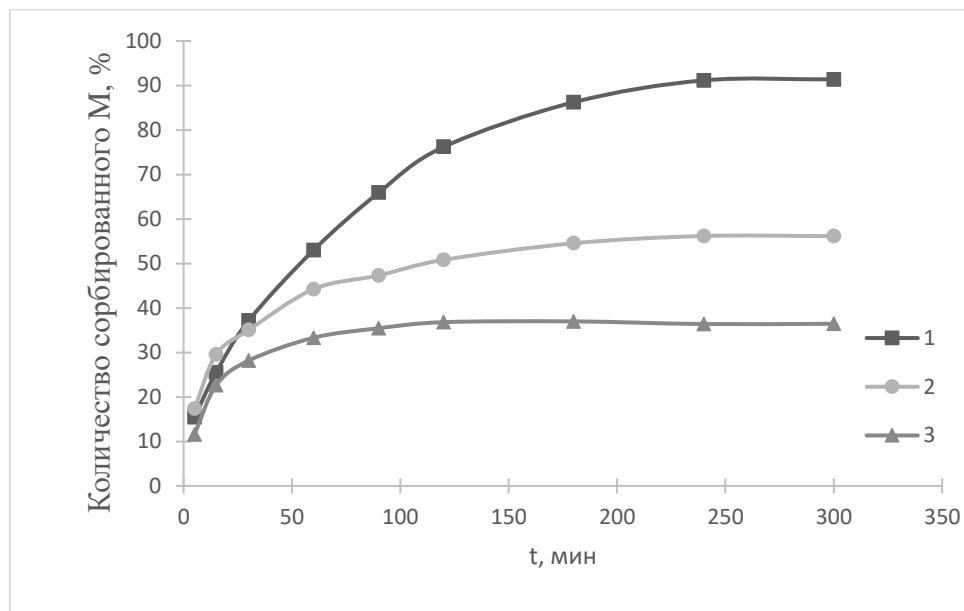


Рисунок 1 – Зависимость извлечения ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) из хлоридных растворов от времени сорбционного концентрирования

Сорбционное концентрирование на Lewatit AF5 показало, что время установления сорбционного равновесия ($t = 293$ К) составляет 4 часа для каждого из исследуемых ионов (рисунок 1). В первые 15 минут скорость сорбции МПГ максимальна.

При сорбционном концентрировании платиновых металлов на сорбенты БАУ, антрацит и косточковый активированный уголь время достижения сорбционного равновесия составляет более 20 часов [101]. В случае концентрирования в статических условиях на сорбент ВСК время достижения равновесия составляет 4 часа [111].

3.2 Изучение влияния свободной кислотности на сорбционное концентрирования комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III)

Другим важным параметром при изучении сорбции МПГ является значение свободной кислотности, так как металлы платиновой группы характеризуются широким разнообразием форм нахождения в хлоридных растворах. В зависимости от значения свободной кислотности изменяется количество молекул воды и число ионов хлора во внутренней координационной сфере. Чем ниже значение свободной кислотности, тем в большей степени наблюдается аквация [78].

Поэтому было исследовано влияние свободной кислотности раствора в интервале от 0,001 моль/дм³ до 6,00 моль/дм³ на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt (II,IV), Pd (II) и Rh (III) на сорбенте Lewatit AF5.

Для изменения значений свободной кислотности использовали растворы HCl и NaOH с концентрацией 0,5 и 0,1 моль/дм³ соответственно. Сорбционное концентрирование проводилось в течении 240 минут.

Результаты сорбционного концентрирования представлены на рисунке 2.

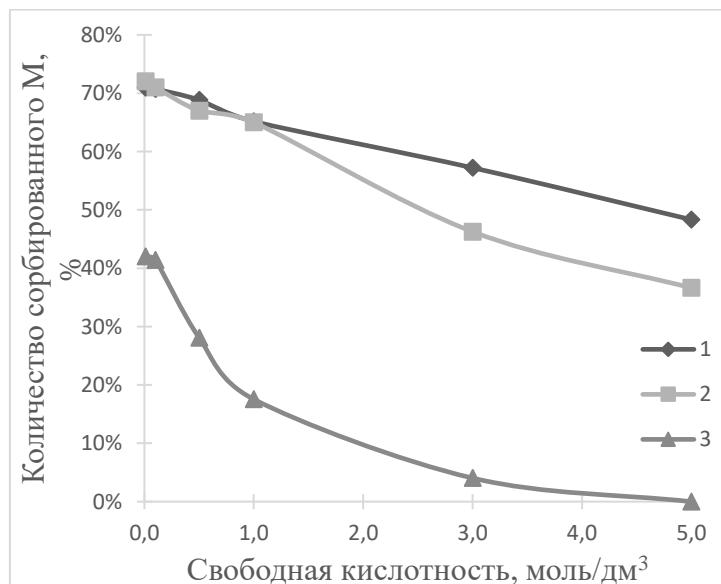


Рисунок 2 – Зависимость количества сорбированных ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) от свободной кислотности раствора

Проведя анализ экспериментальных данных, на рисунке 2 можно выделить 2 участка эффективности сорбционного концентрирования. В интервале свободной кислотности 0,01-1,0 моль/дм³ сорбируется максимальное количество ионов МПГ, затем при повышении значения свободной кислотности от 1,0 моль/дм³ до значения 6,0 моль/дм³ наблюдается снижение сорбционной активности.

При значении свободной кислотности 0,1-1,0 моль/дм³ палладий преимущественно находится в форме $[PdCl_4]^{2-}$, а при снижении свободной кислотности до 0,01 моль/дм³ происходит акватация до формы $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$.

Нахождение хлорокомплексов платины в солянокислых растворах как в степени окисления +2, так и в степени окисления +4 равновероятно и в диапазоне свободной кислотности равном 0,01-1,0 моль/дм³ она будет находиться в следующих формах: $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$ [111].

В случае родия форма нахождения в растворах с низким значением свободной кислотности представлена нейтральной молекулой $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$ [78].

Так как с ростом свободной кислотности наблюдается падение сорбционной активности, то можно сделать вывод о том, что в сорбционном процессе преимущественно участвуют акватированные комплексы платиновых металлов.

3.3 Изучение влияния окислительно-восстановительного потенциала на сорбционное концентрирования комплексов Pt (IV), Pd (II) и Rh (III)

Форма нахождения платиновых металлов в растворе также зависит от значения ОВП, в большей степени это справедливо для платины и палладия, степень окисления которых может варьироваться от II до IV.

Поэтому помимо свободной кислотности также было исследовано влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора в интервале от 600 мВ до 900 мВ на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) на Lewatit AF5. Повышение ОВП раствора до значений 1000 мВ и выше не целесообразно, так как при таком значении начинается взаимодействие хлората

натрия и соляной кислоты с образованием газообразного хлора. Значение ОВП ниже 600 также не целесообразно, так как могут протекать реакции восстановления МПГ с образованием металлов в степени окисления 0.

Для коррекции окислительно-восстановительного потенциала использовали растворы сульфита натрия и хлората натрия концентрацией 0,1 моль/дм³. Сорбционное концентрирование проводилось из растворов с значением свободной кислотности 1,0 моль/дм³ в течении 240 минут. Результаты сорбционного концентрирования представлены на рисунке 3.

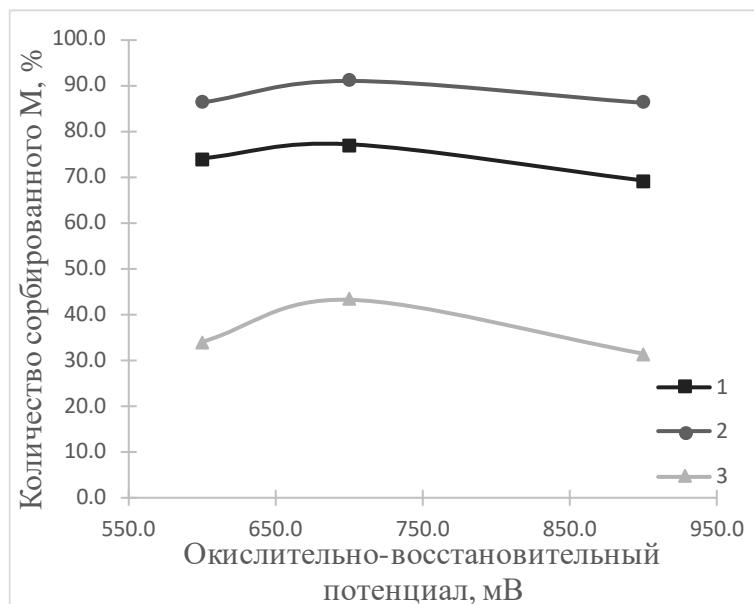


Рисунок 3 – Зависимость количества сорбированных ионов платины (1), палладия (2) и родия (3) от окислительно-восстановительного потенциала раствора

Таким образом можно сделать вывод о том, что сорбция ионов платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) протекает наиболее эффективно при значении окислительно-восстановительного потенциала 700 мВ, это утверждение справедливо для каждого из исследуемых ионов металлов.

3.4 Определение типа сорбционной изотермы, описывающей сорбцию хлоридных комплексов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) на Lewatit AF5

Адсорбционные процессы можно описать математически различными изотермами. Установление типа адсорбционной изотермы позволяет понять и описать механизм сорбции и определить сорбционную емкость сорбента.

Сорбционное концентрирование Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) осуществлялось в статических условиях из растворов с значением свободной кислотности 1,0 моль/дм³ и ОВП 700 мВ в течении 240 минут. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом АЭС ИСП. Количество сорбированных ионов $A_{эксп}$ рассчитывалось согласно формуле 1.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 2–4. На основании этих данных построена изотерма сорбции (рисунок 4).

Таблица 2 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции платины

№ п/п	$C_{исх}$, моль/дм ³	$C_{равн}$, моль/дм ³	$A_{эксп}$, моль/г	C/A , г/дм ³
1	8,179	0,017	0,408	0,041
2	10,159	0,159	0,595	0,267
3	14,767	0,767	0,775	0,990
4	19,831	2,403	0,871	2,757
5	25,167	5,287	0,954	5,543
6	30,083	8,903	1,041	8,552
7	31,651	10,369	1,064	9,745
8	37,507	15,667	1,062	14,758
9	45,369	21,077	1,215	17,353
10	52,308	27,810	1,225	22,705
11	62,851	38,595	1,213	31,822

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции палладия

№ п/п	$C_{исх}$, ммоль/дм ³	$C_{равн}$, ммоль/дм ³	$A_{эксп}$, ммоль/г	C/A , г/дм ³
1	2,350	0,030	0,120	0,188
2	6,032	0,092	0,297	0,298
3	7,833	0,133	0,385	0,285
4	12,043	0,263	0,589	0,433
5	15,870	0,625	0,762	0,854
6	19,145	1,225	0,896	1,410
7	21,749	2,189	0,978	2,238
8	23,540	3,440	1,005	3,259
9	27,813	5,233	1,129	4,635
10	40,725	17,745	1,149	15,450
11	46,563	23,623	1,147	20,601

Таблица 4 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции родия

№ п/п	$C_{исх}$, ммоль/дм ³	$C_{равн}$, ммоль/дм ³	$A_{эксп}$, ммоль/г	C/A , г/дм ³
1	9,640	4,508	0,257	17,567
2	11,971	5,949	0,301	19,755
3	14,388	7,758	0,332	23,403
4	16,990	9,767	0,361	27,043
5	18,922	11,388	0,377	30,232
6	21,965	14,165	0,390	36,321
7	24,223	16,126	0,405	39,832
8	26,708	18,408	0,415	44,356
9	28,097	19,670	0,421	46,682
10	33,408	23,883	0,476	52,000
11	38,699	28,942	0,488	59,323

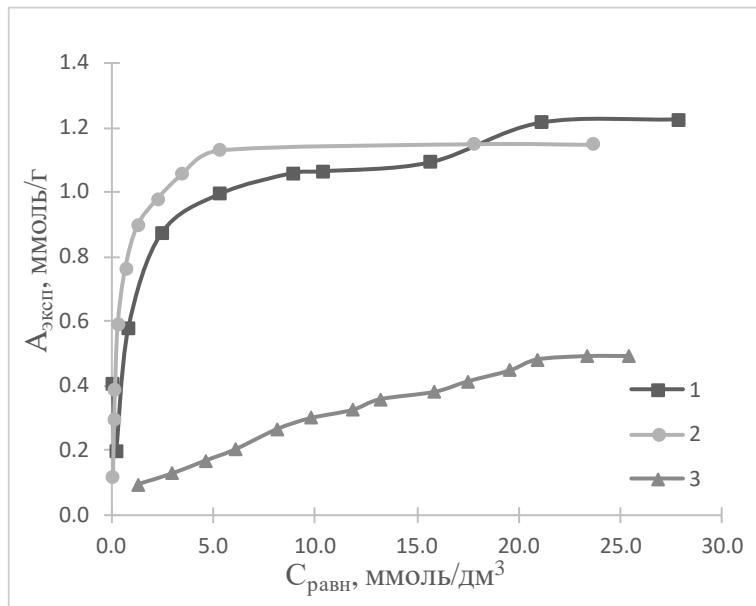


Рисунок 4 – Изотермы сорбции ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^- [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (1), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (2) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (3).

Характер изотерм сорбции, приведенный на рисунке 2, не позволяет однозначно указать тип адсорбционной изотермы. Поэтому экспериментальные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра:

$$A = A_{max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

и Фрейндлиха:

$$A = K C_{\text{равн}}^{1/n}. \quad (3)$$

Уравнение Фрейндлиха в линейных координатах имеет вид:

$$\ln A_{\text{эксп}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p, \quad (5)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г); C_p – равновесная концентрации ионов металлов (ммоль/дм³); K_f и n – константы.

Уравнение Лэнгмюра в линейных координатах имеет вид:

$$\frac{C_p}{A_{\text{эксп}}} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C_p, \quad (4)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г); C_p – равновесная концентрации ионов металлов (ммоль/дм³); A_{∞} - предельное значение абсорбции, K – константа Ленгмюра.

Данные для построения изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные для построения изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра

Платина		Палладий		Родий	
$\ln A_{\text{эксп}}$	$\ln C_{\text{равн}}$	$\ln A_{\text{эксп}}$	$\ln C_{\text{равн}}$	$\ln A_{\text{эксп}}$	$\ln C_{\text{равн}}$
-0,90	-4,08	-2,15	-3,50	-1,36	1,51
-0,69	-1,84	-1,21	-2,38	-1,20	1,78
-0,36	-0,27	-0,95	-2,02	-1,10	2,05
-0,14	0,88	-0,53	-1,33	-1,02	2,28
-0,01	1,67	-0,27	-0,46	-0,98	2,43
0,06	2,19	-0,11	0,20	-0,94	2,65
0,06	2,34	-0,02	0,78	-0,90	2,78
0,09	2,75	0,00	1,24	-0,88	2,91
0,19	3,05	0,12	1,65	-0,80	2,98
0,20	3,33	0,14	2,88	-0,74	3,17
0,19	3,65	0,15	3,16	-0,72	3,37
-0,90	-4,08	-2,15	-3,50	-1,36	1,51

Для проверки применимости уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для описания сорбции были построены графики, изображенные на рисунках 5,6.

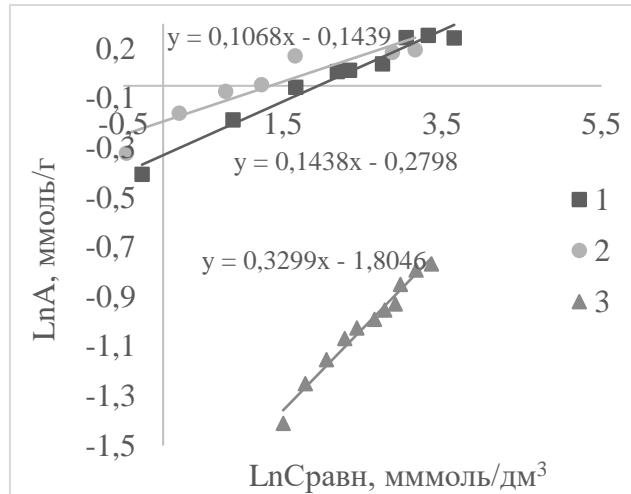


Рисунок 5 – Изотермы Фрейндлиха в линейных координатах для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$.

Константы K_f и n были определены графически по экспериментальным данным, величины приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Константы уравнения Фрейндлиха

	K_f	n	R
Pt	0,756	6,944	0,969
Pd	0,866	9,346	0,864
Rh	0,164	3,039	0,978

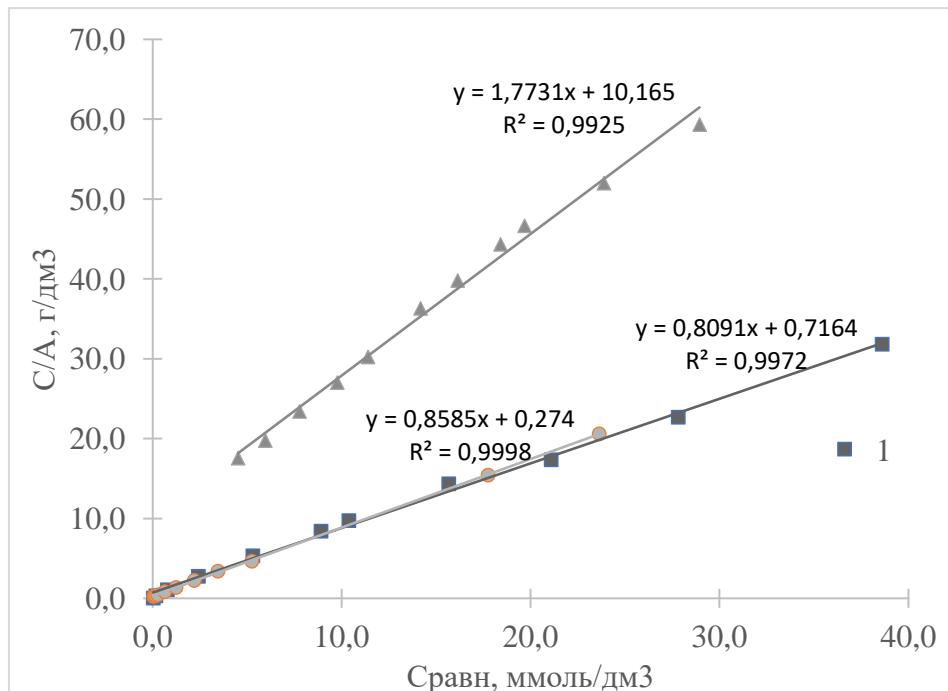


Рисунок 6 – Изотермы Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$.

По экспериментальным данным были графически определены константы уравнения Ленгмюра и предельные значения адсорбции A_∞ (таблица 7).

Таблица 7 – Постоянные уравнения Ленгмюра

	A_∞ , ммоль/г	K_L	R
Pt	1,240	1,104	0,997
Pd	1,160	3,926	0,999
Rh	0,570	0,174	0,993

Сравнение графиков (5) и (6) показывает, что наиболее правильно для описания экспериментальных данных использовать изотерму Лэнгмюра, потому что коэффициенты корреляции для изотерм Лэнгмюра для сорбции ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ составили: 0,997; 0,999 и

0,993 соответственно в отличие от коэффициентов корреляции для изотерм Френдлиха (0,969; 0,864 и 0,978).

Так как полученное линейное уравнение для изотермы Ленгмюра адекватно описывает опытные данные были рассчитаны предельные значения адсорбции, которые позволяют оценить сорбционную емкость AF5 (таблица 8).

Таблица 8 – Сравнительные данные, полученные экспериментально и рассчитанные теоретически по уравнению Ленгмюра с экспериментально найденными коэффициентами, ммоль/г.

Платина			Палладий			Родий		
$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл- е, %	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл- е, %	$A_{\text{эксп}}$	$A_{\text{теор}}$	Откл- е, %
0,195	0,182	6,43	0,116	0,111	4,10	0,257	0,247	3,91
0,575	0,562	2,31	0,297	0,285	4,19	0,301	0,286	5,00
0,871	0,891	-2,29	0,385	0,370	3,97	0,332	0,324	2,28
0,994	1,049	-5,53	0,589	0,558	5,28	0,361	0,356	1,5
1,059	1,116	-5,35	0,762	0,798	-4,74	0,372	0,376	0,16
1,064	1,131	-6,24	0,896	0,943	-5,27	0,390	0,403	-3,41
1,092	1,162	-6,44	0,978	1,029	-5,20	0,405	0,418	-3,34
1,215	1,179	2,94	1,055	1,074	-1,74	0,415	0,433	-4,31
1,225	1,191	2,77	1,129	1,103	2,33	0,421	0,440	-4,38
1,213	1,202	0,93	1,149	1,144	0,37	0,487	0,459	6,10

Сорбционная емкость AF5 для Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) составила 1,21 ммоль/г; 1,14 ммоль/г и 0,49 ммоль/г соответственно. Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают с теоретическими, что говорит о применимости уравнения изотермы Ленгмюра для описания исследуемых процессов.

Значительное отличие величины сорбционной емкости для Rh можно объяснить механизмом сорбции. Сорбционный механизм углеродных сорбентов, заключается в ионообменной сорбции анионов платиновых металлов на поверхности активированного угля и самопроизвольном восстановлении ионов за счет электронодонорных свойств активированного угля.

Главную роль в восстановлении платиновых металлов проявляет углерод, обладающий более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом, чем потенциалы систем $[PtCl_6]^{2-}/Pt_0$, $[PdCl_4]^{2-}/Pd_0$.

Анион $[RhCl_6]^{3-}$ не обладает способностью восстановления на активированном угле. Это связано с более отрицательным значением стандартного потенциала для данного аниона, чем потенциал активированного угля. Таким образом можно предположить, что емкость сорбента Lewatit AF5 для анионов Rh равная 0,49 ммоль/г обусловлена исключительно ионообменным сорбционным механизмом.

Возможность применения уравнения Ленгмюра говорит о том, что сорбированные молекулы равномерно распределены по всей поверхности сорбента в виде монослоя. Таким образом, зная удельную поверхность активированного угля ($S_{уд} = 1200 \text{ м}^2/\text{г}$ согласно таблице 1) и экспериментально определенное значение предельной адсорбции A_{∞} , возможно теоретически рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата:

$$W_0 = S_{уд} / (A_{\infty} * N_A), \quad (5)$$

где W_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата;

$S_{уд}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$;

A_{∞} – предельная адсорбция, моль/г;

N_A – число Авогадро.

Площадь, рассчитанная по формуле 5, приходящаяся на одну молекулу хлорокомплекса платины будет составлять $1,700 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ($1,700 \text{ нм}^2$), хлорокомплекса палладия $1,603 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ($1,603 \text{ нм}^2$), хлорокомплекса родия $4,058 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ($4,058 \text{ нм}^2$).

Несовпадение полученных данных по площади сорбированного комплексного иона, рассчитанных по уравнению Ленгмюра и теоретических, указывают на то, что в процессе сорбции принимают участие аквативированные формы металлов платиновой группы.

Таким образом сорбент Lewatit AF5 обладает достаточно высокой сорбционной емкостью к ионам Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) равной 1,21 ммоль/г (235,95 мг/г); 1,14 ммоль/г (120,84 мг/г) и 0,49 ммоль/г (50,47 мг/г) соответственно.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В качестве объектов исследования были выбраны технологические растворы аффинажного производства, характеризующиеся высоким содержанием неблагородных элементов и низкими концентрациями платиновых металлов. Были определены физико-химические характеристики растворов (таблица 9), а также проведен анализ методом АЭС ИСП, элементный состав приведен в таблице 10.

Таблица 9 – Физико-химические характеристики технологических растворов

Раствор	Свободная кислотность, моль/дм ³	ОВП, мВ	Плотность, мг/см ³
№1	0,10	675,3	1,185
№2	0,98	260,6	1,151

Таблица 10 – Состав технологических растворов

Раствор	C, мг/дм ³					
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au
№1	243,9±8,6	86,4±3,1	109,9±3,9	<0,1	<0,1	<0,5
№2	16,1±0,6	219,3±7,7	23,1±0.8	<0,1	<0,1	<0,5
Элемент	Ag	Cu	Fe	Pb	Ca	S
№1	<0,1	46,9±1,7	2142±75	<0,1	4457,8±156,9	1876,4±66,1
№2	100,4±3,6	788,5±27,8	9499±334	61,4±2,2	<0,1	<0,1

Так как физико-химические параметры растворов отличаются от оптимальных для проведения сорбционного концентрирования, было проведено кондиционирование растворов в отношении ОВП.

Корректировка значения свободной кислотности раствора №2 до значений 0,01–0,1 моль/дм³ представляется нецелесообразной, так как повлечет за собой осаждение гидратов железа, которые обладают высокой сорбционной активностью [112-114].

4.1 Сорбционное концентрирование в статических условиях

Для изучения сорбционного концентрирования ионов МПГ на Lewatit AF5 навеску сорбента массой 1,00 г помещали в 50,0 – 300 см³ исследуемого раствора.

Сорбционное концентрирование проводили в статических условиях, раствор с сорбентом помещали на платформенный шейкер, двигающийся с постоянной амплитудой в течении 240 минут при температуре 20 °С. По окончании опыта растворы подвергали фильтрации. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом АЭС ИСП. Количество сорбированных ионов $A_{\text{эксп}}$ рассчитывалось согласно формуле 1. Один и тот же опыт проводился не менее трех-четырех раз.

4.1.1. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №1

Результаты сорбционного концентрирования из технологического раствора №1 представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции платины и палладия

V p-pa, см ³	Pt	Pd	Rh	Ca	Cu	Fe	S
	C _{исх} , ммол/дм ³						
	1,251	0,815	1,067	111,445	0,780	38,253	58,637
C _{равн} , ммол/дм ³							
50	0,316	0,031	1,012	106,363	0,709	33,834	52,497
100	0,613	0,260	1,034	107,048	0,750	36,091	53,834
150	0,784	0,405	1,050	107,098	0,770	36,136	49,272
200	0,901	0,520	1,054	106,195	0,775	35,246	52,488
250	0,979	0,592	1,056	103,705	0,778	34,882	48,634
300	1,046	0,636	1,058	102,915	0,789	34,286	48,484

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать количество сорбированных ионов $A_{\text{эксп}}$ по формуле 1, а также отношение равновесной концентрации к $A_{\text{эксп}}$ (таблица 12).

Таблица 12 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции платины и палладия

p-pa, см ³	0,047	0,039	0,003	0,254	0,004	0,221	0,307
50	0,064	0,055	0,003	0,440	0,003	0,216	0,480
100	0,070	0,062	0,002	0,652	0,001	0,318	1,405
150	0,070	0,059	0,003	1,050	0,001	0,601	1,230
200	0,068	0,056	0,003	1,935	0,000	0,843	2,501
250	0,061	0,054	0,003	2,559	-0,003	1,190	3,046
C/A, г/дм ³							
50	6,769	0,781	366,667	418,578	200,444	153,138	170,997
100	9,625	4,689	312,222	243,451	251,053	166,964	112,094
150	11,179	6,576	422,963	164,244	519,873	113,797	35,075
200	12,882	8,829	409,286	101,146	821,667	58,622	42,676
250	14,371	10,658	382,666	53,597	1980,000	41,397	19,449
300	17,055	11,840	383,333	40,219	-278,889	28,809	15,919

Для проверки воспроизводимости данных о применимости модели Ленгмюра, полученных на модельных растворах, экспериментальные данные для платины и палладия были обработаны по уравнению Ленгмюра в линейных координатах (рисунки 7, 8).

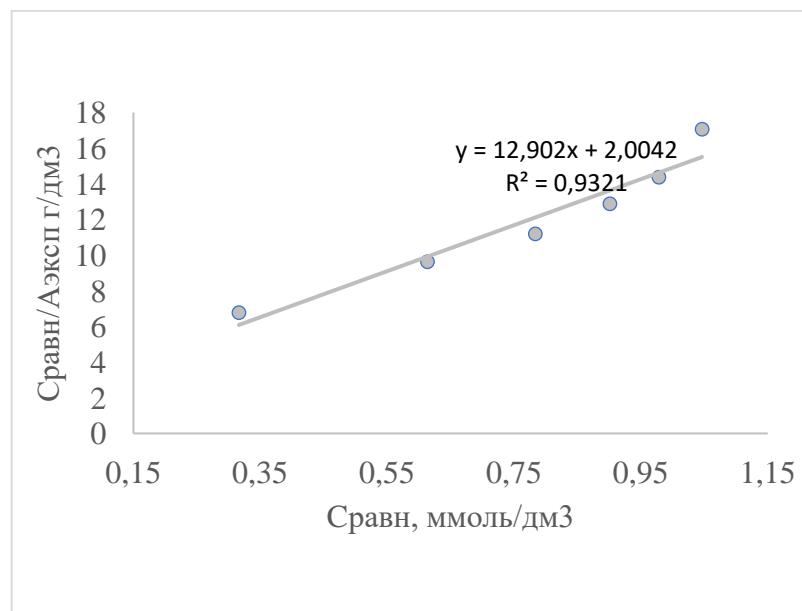


Рисунок 7 – Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$

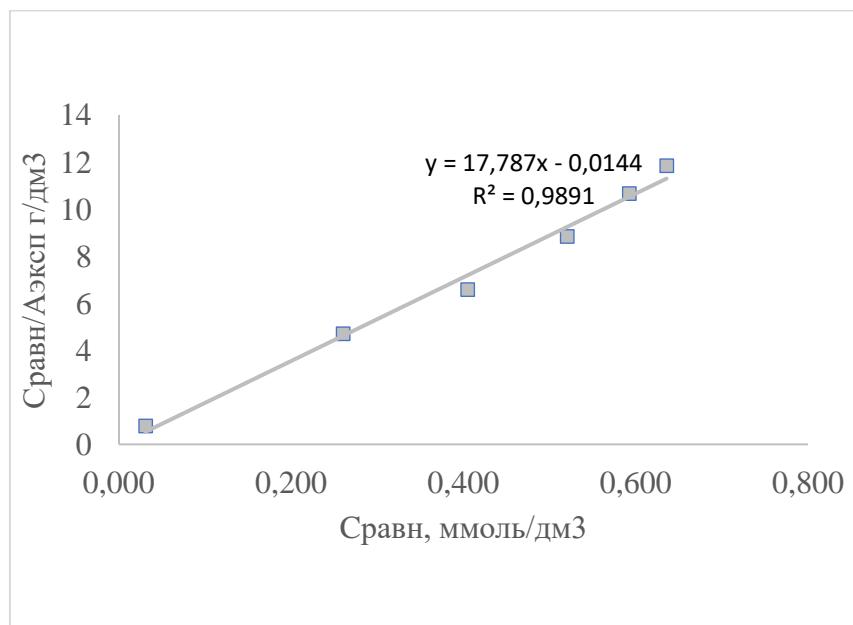


Рисунок 8 – Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$

По экспериментальным данным были графически определены предельные значения адсорбции A_∞ , которые для платины и палладия составили 0,078 и 0,056 ммоль/г соответственно (15,21 и 5,94 мг/г соответственно).

Высокое значение коэффициентов корреляции (0,9321 для Pt и 0,9891 для Pd) позволяют сделать вывод о применимости уравнения Ленгмюра как для модельных, так и для технологических растворов. Низкое значение предельной адсорбции, вероятней всего, связано с низким содержанием платины и палладия в исследуемом растворе.

Обработка экспериментальных данных других элементов, содержащихся в растворе, по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина не позволила установить применимость данных уравнений для описания процесса сорбционного концентрирования остальных элементов, содержащихся в растворе в виду низких значений коэффициентов корреляции.

4.1.2 Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2

Результаты сорбционного концентрирования из технологического раствора №2 представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции платины и палладия

V p-ра, см ³	Pt	Pd	Rh	Ag	Cu	Fe	Pb
	C _{исх} , ммоль/дм ³						
	0,087	2,069	0,251	1,098	13,636	182,378	0,260
C _{равн} , ммоль/дм ³							
50	0,009	0,154	0,051	0,026	3,419	53,833	0,042
100	0,002	0,186	0,010	0,005	1,765	30,048	0,008
150	0,016	0,385	0,015	0,179	3,359	49,815	0,056
200	0,023	0,566	0,041	0,320	4,838	68,818	0,092
250	0,035	0,748	0,060	0,462	6,317	87,820	0,129
500	0,075	1,745	0,246	0,991	13,114	178,979	0,253

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать количество сорбированных ионов A_{эксп} по формуле 1, а также отношение равновесной концентрации к A_{эксп} (таблица 14).

Таблица 14 – Экспериментальные и расчетные значения некоторых величин, необходимых для построения изотерм сорбции платины и палладия

V p-ра, см ³	Pt	Pd	Rh	Ca	Cu	Fe	S
	A _{эксп} , ммоль/г						
50	0,004	0,096	0,010	0,054	0,511	6,427	0,011
100	0,008	0,114	0,020	0,107	0,481	3,214	0,022
150	0,005	0,118	0,030	0,075	0,366	2,449	0,011
200	0,006	0,131	0,030	0,059	0,308	2,067	0,006
250	0,004	0,143	0,033	0,043	0,251	1,684	0,000
500	0,006	0,162	0,003	0,053	0,261	1,699	0,003
C/A, г/дм ³							
50	2,310	1,608	5,146	0,484	6,693	8,376	3,805
100	4,430	1,630	0,515	0,048	3,672	9,350	0,381
150	5,386	3,260	0,515	2,374	9,184	20,342	5,027
200	6,745	4,317	1,353	5,397	15,695	33,300	16,160
250	8,348	5,234	1,814	10,641	25,195	52,141	364,485
500	12,487	10,771	82,918	18,551	50,303	105,326	75,410

Для проверки воспроизводимости данных о применимости модели Ленгмюра, полученных на модельных растворах, экспериментальные данные для

платины и палладия были обработаны по уравнению Ленгмюра в линейных координатах (рисунки 9, 10).

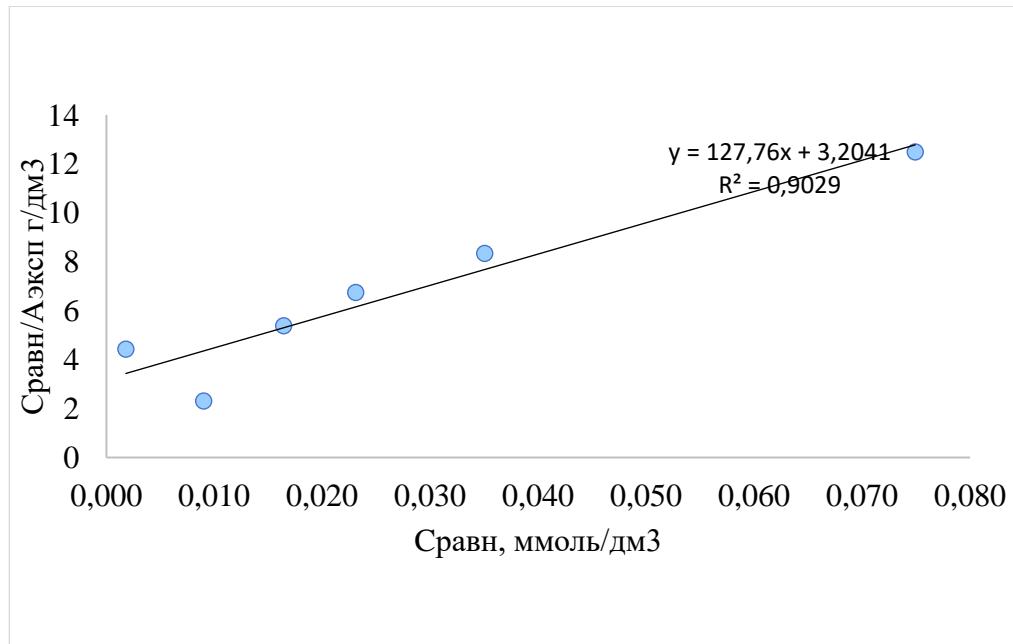


Рисунок 9 – Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$

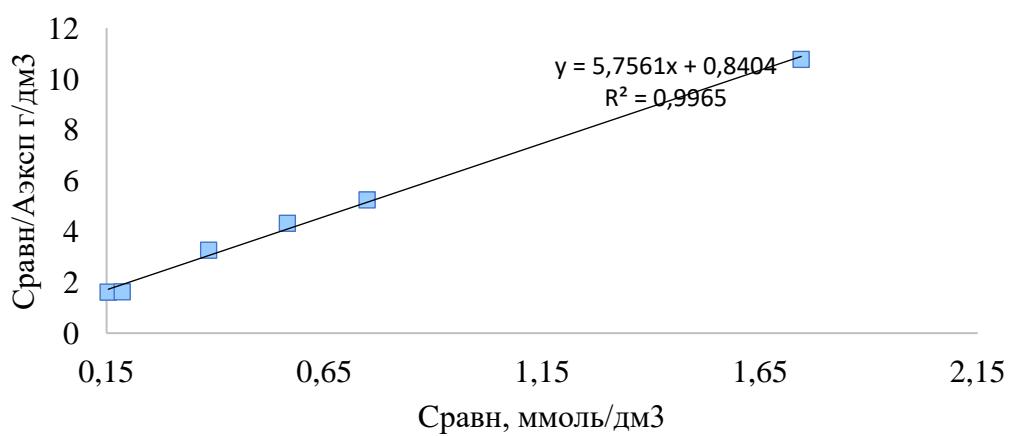


Рисунок 10 – Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для ионов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$

По экспериментальным данным были графически определены предельные значения адсорбции A_∞ , которые для платины и палладия составили 0,008 и 0,174 ммоль/г соответственно (1,56 и 18,44 мг/г соответственно).

Высокое значение коэффициентов корреляции (0,9029 для Pt и 0,9965 для Pd) позволяют сделать вывод о применимости уравнения Ленгмюра для технологических растворов с высоким значением свободной кислотности. Низкое значение предельной адсорбции, вероятней всего, связано с низким содержанием платины и палладия в исследуемом растворе.

4.2 Сорбционное концентрирование в динамических условиях

Так как наиболее эффективным способом сорбционного концентрирования является динамический режим, было принято решение о проведении исследований сорбционного концентрирования платиновых металлов из технологических растворов в динамических условиях.

Для изучения сорбционного концентрирования навеску углеродного сорбента предварительно выдерживали в деионизированной воде в течении не менее 3 часов для удаления воздуха из пор сорбента, затем углеродный сорбент загружали в сорбционную колонну в виде пульпы, не допуская высыхания сорбента.

После переноса навески сорбента в колонну осуществляли подачу соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ со скоростью 3 колоночных объема в час (К.О./ч). Подачу соляной кислоты продолжали до достижения концентрации соляной кислоты 3 моль/дм³ в выходящем из колонны растворе. Кондиционирование сорбента необходимо для предотвращения гидролиза элементов, содержащихся в растворах.

После кондиционирования сорбента все шланги подвергались опорожнению и заполнению исследуемым раствором, после чего через колонну, заполненную сорбентом, пропускали исследуемый раствор со скоростью 1 К.О./ч в течении необходимого времени.

Выходящий раствор (далее рафинат) собирали с помощью коллектора фракций в отдельные пробирки так, чтобы объем одной фракции был равен 2–5 К.О.

По истечении времени подачи раствора часов шланги с исследуемым раствором опорожняли, заполняли раствором соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ и осуществляли подачу соляной кислоты со скоростью 3 К.О./ч в течении одного часа для вытеснения исследуемого раствора из пор сорбента и межгранульного пространства, а также для элюирования неблагородных металлов.

Все выходящие из колонны растворы анализировались на содержание элементов методом АЭС ИСП.

4.1.1. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №1

Результаты сорбционного концентрирования из технологического раствора №1 в динамическом режиме представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Состав рафинатов от сорбционного концентрирования из технологического раствора №1

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³						
	Pt	Pd	Rh	Ca	Cu	Fe	S
0	1,251	0,815	1,067	111,445	0,780	38,253	58,637
1-5	<0,001	<0,001	0,181	71,062	<0,002	18,248	40,388
6-10	<0,001	<0,001	0,819	102,818	0,253	25,821	49,831
11-15	<0,001	<0,001	1,124	114,135	1,294	43,041	55,084
16-20	0,013	<0,001	1,105	114,900	0,847	39,332	56,825
21-25	0,076	0,075	1,091	114,700	0,800	39,159	56,234
26-30	0,214	0,187	1,074	117,113	0,783	39,784	55,356
31-35	0,400	0,320	1,086	115,540	0,794	39,654	58,566
36-40	0,586	0,436	1,090	114,678	0,799	39,368	55,769
41-45	0,739	0,533	1,083	114,508	0,794	39,127	57,938
46-50	0,862	0,602	1,075	117,653	0,786	40,339	58,428
51-55	0,910	0,626	1,081	115,818	0,791	39,630	58,003
56-60	0,958	0,650	1,086	113,983	0,796	38,921	57,578
61-65	1,016	0,672	1,083	113,483	0,792	38,806	58,373
65-70	1,074	0,694	1,080	112,983	0,789	38,691	59,169
70-75	1,101	0,708	1,070	113,696	0,781	38,975	58,859
76-80	1,127	0,721	1,061	114,410	0,774	39,259	58,550
81-85	1,158	0,740	1,067	112,703	0,778	38,642	57,063
86-90	1,190	0,759	1,074	110,995	0,783	38,025	55,575
91-95	1,209	0,775	1,079	112,370	0,787	38,472	55,809
96-100	1,229	0,790	1,084	113,745	0,791	38,920	56,044

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³						
	Pt	Pd	Rh	Ca	Cu	Fe	S
101-105	1,233	0,797	1,077	112,135	0,785	38,449	56,338
106-110	1,236	0,805	1,069	110,525	0,780	37,979	56,631
111-115	1,253	0,809	1,083	118,380	0,792	40,563	61,569
116-120	1,257	0,811	1,083	117,978	0,792	39,995	61,177
121-125	1,261	0,813	1,083	117,575	0,792	39,427	60,784
126-130	1,255	0,817	1,074	114,675	0,786	38,859	60,442

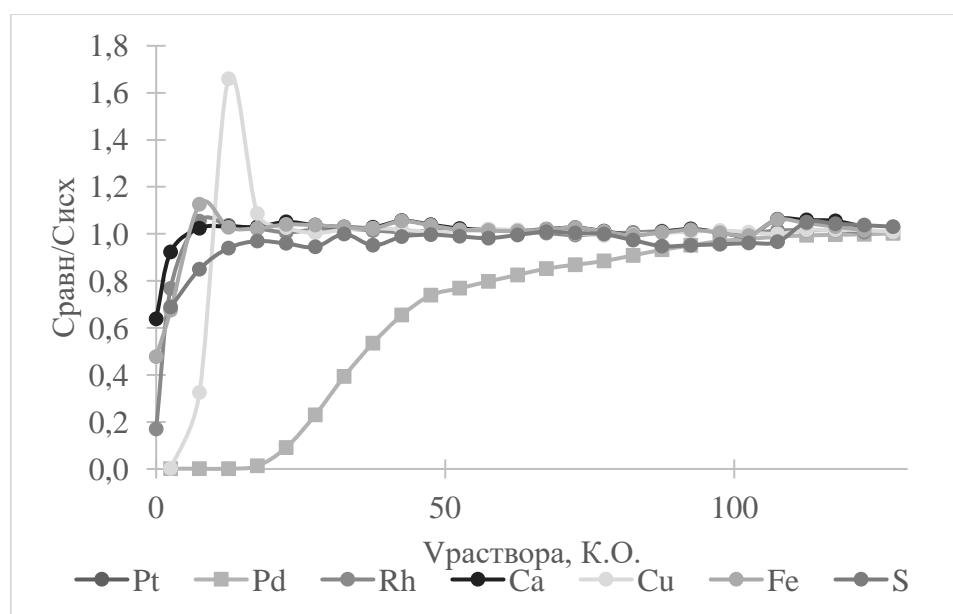


Рисунок 11 – Выходные кривые сорбции

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о крайне низкой сорбционной активности сорбента к меди как в статическом, так и в динамическом режиме. Об этом свидетельствует пик повышения концентрации меди в рафинате 11–15 К.О. такое повышение концентрации обусловлено вытеснением ионов меди ионами МПГ. Также можно сделать вывод о наибольшей активности сорбента к МПГ, так как все неблагородные элементы стали характеризоваться исходной концентрацией к 15 К.О. в то время, как платина и палладий выходят на значение исходных концентраций после 115 К.О.

Также были рассчитаны динамическая и полная динамическая обменные емкости по формулам 6 и 7.

$$\text{ДОЕ} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{рафината}}}{m_c}, \quad (6)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{\Sigma(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\phi}}{m_c}, \quad (7)$$

где ДОЕ – динамическая обменная емкость (ммоль/г), $C_{\text{исх}}$ – концентрация металла в исходном растворе (ммоль/дм³), $V_{\text{рафината}}$ – объем раствора пропущенного через сорбент до проскока поглощаемого металла (дм³), m_c – масса сорбента, ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость, $C_{\text{равн}}$ – концентрация металла до момента выравнивания концентраций (ммоль/дм³), V_{ϕ} – объем фракции выходящего раствора.

ДОЕ и ПДОЕ для платины составили 0,030 ммоль/г и 0,112 ммоль/г (5,85 и 21,84 мг/г), а для палладия 0,026 и 0,070 ммоль/г (2,76 и 7,42 мг/г) соответственно.

Для определения динамических характеристик сорбции платины и палладия использовали модели Томаса [115] и Юна-Нельсона [116].

Модель Томаса подразумевает, что данные полученные при сорбционном концентрировании в статических условиях описываются изотермой Ленгмюра, а в динамических – обратимой моделью второго порядка. Линеаризованная форма модели Томаса описывается уравнением (2)

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t \quad (2)$$

где: C_0 – концентрация в исходном растворе (ммоль/дм³); C – концентрация в рафинате (ммоль/дм³) в момент времени t (мин); K_T – константа скорости Томаса (дм³/(мин·ммоль)), q_0 – сорбционная емкость по извлекаемому компоненту (ммоль/г), Q – скорость подачи раствора (дм³/мин), а m – масса сорбента (г).

Линеаризованные данные выходных кривых сорбции платины и палладия углеродными материалами по модели Томаса представлены на рисунке 12.

Модель Юна-Нельсона учитывает вероятность проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением (3),

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (3)$$

где t – время (мин), K_{YN} – величина константы (1/мин), τ – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента (мин).

Линеаризованные кривые по модели Юна-Нельсона представлены на рисунке 13.

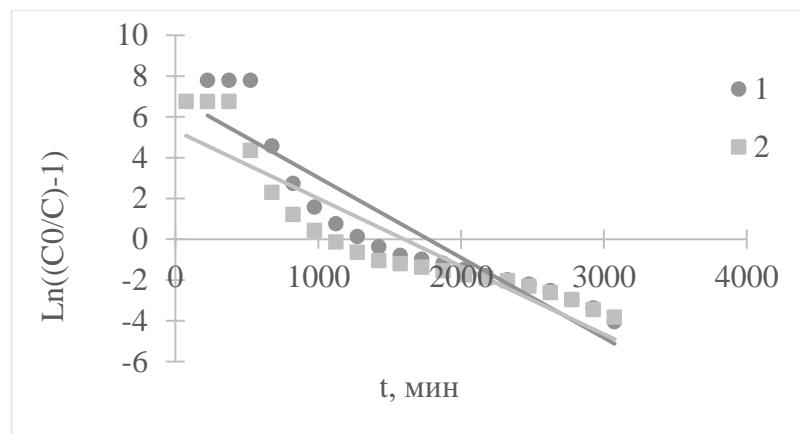


Рисунок 12 – Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (1), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (2) по модели Томаса

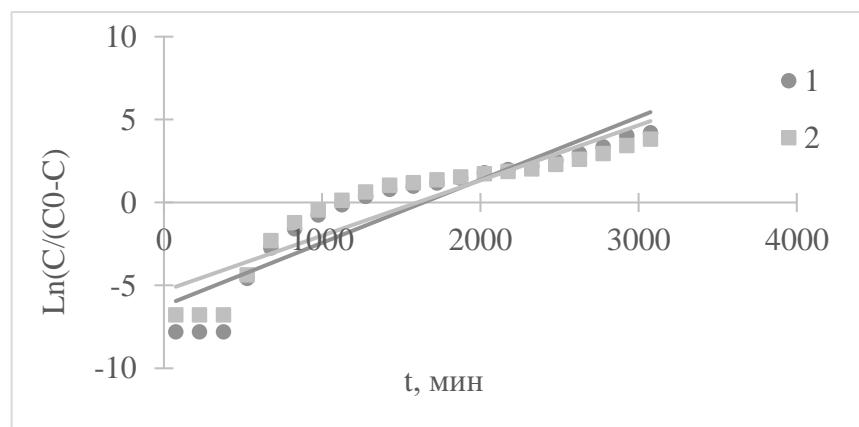


Рисунок 13 – Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (1), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (2) по модели Юна-Нельсона

В таблице 16 приведены результаты обработки экспериментальных данных сорбции платины и палладия в динамических условиях по представленным моделям.

Таблица 16 – Математическое моделирование динамики сорбции платины и палладия углеродным композитом

Элемент	Модель Томаса			Модель Юна-Нельсона		
	$K_T, \text{дм}^3/(\text{мин}\cdot\text{ммоль}) \cdot 10^4$	$q_0, \text{ммоль/г}$	R^2	$K_{YN}, 1/\text{мин}\cdot 10^2$	$\tau_{0,5}, \text{ч}$	R^2
Pt	26,4	0,11	0,84	0,33	26,9	0,84
Pd	47,9	0,08	0,86	0,38	27,3	0,86

Показатели сорбционной емкости, полученные при обработке экспериментальных данных по модели Томаса, имеют достаточно близкие значения к экспериментально рассчитанным значениям ПДОЕ и отличаются на 3,85 % для платины и на 9,51 % для палладия.

4.1.2. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2

Сорбционное концентрирование металлов из технологического раствора №2 продолжалось в течении 80 часов, так как данного времени было достаточно для предыдущего исследуемого раствора для достижения ПДОЕ по всем исследуемым элементам.

Результаты сорбционного концентрирования из технологического раствора №2 в динамическом режиме представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Состав рафинатов от сорбционного концентрирования из технологического раствора №2

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³						
	Pt	Pd	Rh	Ag	Cu	Fe	Pb
0	0,087	2,069	0,251	1,098	13,636	182,378	0,260
1-6	<0,001	<0,001	0,220	<0,001	1,125	143,570	0,005
7-8	0,004	<0,001	0,233	0,001	2,151	164,959	0,025
9-10	0,004	<0,001	0,234	0,025	3,661	165,648	0,051
11-12	0,004	<0,001	0,235	0,048	5,170	166,336	0,078
13-14	0,004	<0,001	0,236	0,072	6,680	167,025	0,105
15-16	0,004	<0,001	0,237	0,095	8,190	167,714	0,132
17-18	0,005	<0,001	0,238	0,119	9,699	168,403	0,159
19-20	0,005	<0,001	0,239	0,143	11,209	169,092	0,186
21-22	0,005	<0,001	0,241	0,190	14,228	170,470	0,239
23-24	0,005	<0,001	0,245	0,207	13,690	170,473	0,247
25-26	0,005	<0,001	0,250	0,252	14,452	175,004	0,260
27-28	0,005	<0,001	0,248	0,377	14,115	170,186	0,261

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³						
	Pt	Pd	Rh	Ag	Cu	Fe	Pb
29-30	0,005	<0,001	0,246	0,520	14,009	169,210	0,262
31-32	0,005	<0,001	0,246	0,648	13,775	167,628	0,261
33-34	0,005	<0,001	0,247	0,777	13,540	166,047	0,259
35-36	0,005	<0,001	0,250	0,896	13,570	167,145	0,260
37-38	0,005	<0,001	0,250	0,980	13,671	168,957	0,257
39-40	0,005	<0,001	0,248	1,044	13,624	169,054	0,253
41-42	0,007	0,001	0,249	1,065	13,657	171,838	0,252
43-44	0,009	0,003	0,250	1,086	13,690	174,622	0,251
45-46	0,010	0,004	0,251	1,107	13,724	177,406	0,249
47-48	0,014	0,007	0,253	1,148	13,791	182,975	0,247
49-50	0,016	0,019	0,252	1,143	13,750	182,545	0,247
51-52	0,018	0,031	0,251	1,138	13,709	182,115	0,248
53-54	0,020	0,043	0,250	1,133	13,668	181,685	0,248
55-56	0,024	0,067	0,249	1,123	13,586	180,824	0,249
57-58	0,032	0,155	0,248	1,116	13,535	180,860	0,249
59-60	0,040	0,244	0,248	1,109	13,485	180,896	0,249
61-62	0,048	0,332	0,247	1,102	13,435	180,932	0,249
63-64	0,064	0,508	0,247	1,087	13,334	181,004	0,249
65-66	0,076	0,768	0,251	1,117	13,655	187,097	0,256
67-68	0,086	1,074	0,251	1,123	13,668	181,004	0,260
69-70	0,090	1,383	0,251	1,105	13,619	180,287	0,263
71-72	0,088	1,658	0,253	1,106	13,619	181,720	0,273
73-74	0,087	1,934	0,254	1,107	13,619	183,154	0,282
75-76	0,084	2,069	0,246	1,075	13,395	176,756	0,287
77-78	0,087	2,069	0,251	1,105	13,619	181,004	0,260
79-80	0,087	2,069	0,251	1,106	13,619	180,287	0,261

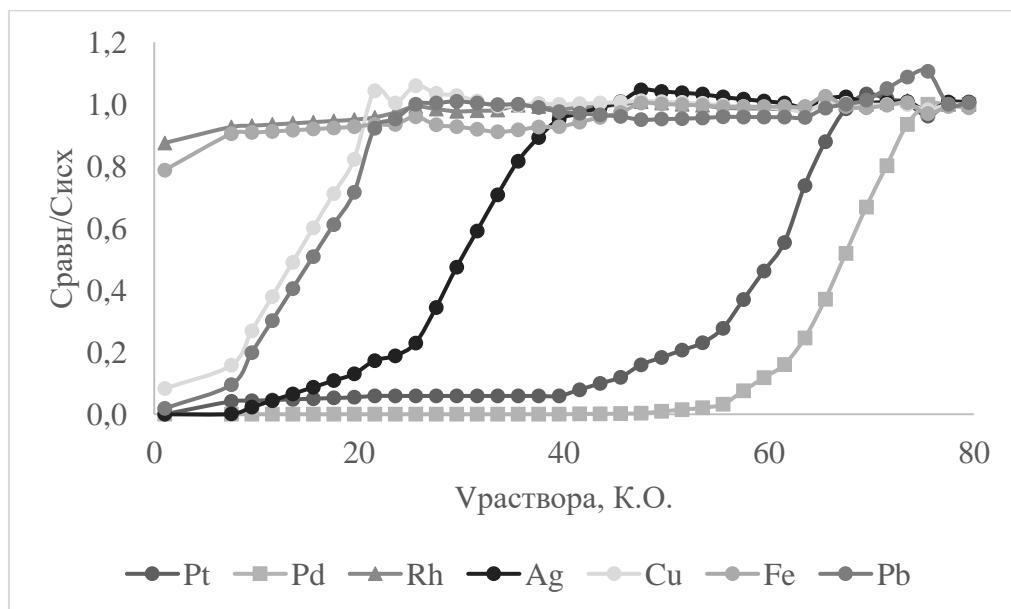


Рисунок 14 – Выходные кривые сорбции

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о низкой сорбционной активности сорбента к железу как в статическом, так и в динамическом режиме.

В отличии от сорбционного концентрирования из технологического раствора №1 при сорбции из раствора №2 наблюдается большая активность к меди, свинцу и серебру, что обусловлено более высокой свободной кислотностью раствора, при которой данные металлы способны образовывать комплексные анионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, $[\text{AgCl}_2]^-$.

Однако медь и свинец в рафинатах достигают своей исходной концентрации к 25 К.О., а серебро к 45 К.О. в то время, как платина к 68 К.О., а палладий к 75 К.О., что свидетельствует о наибольшей активности сорбента к платине и палладию.

После сорбционного концентрирования из данного раствора были рассчитаны динамическая и полная динамическая обменные емкости для платины 0,001 ммоль/г и 0,008 ммоль/г (0,20 и 1,56 мг/г) и для палладия 0,133 ммоль/г и 0,220 ммоль/г (14,10 и 23,32 мг/г) соответственно.

Для определения динамических характеристик сорбции платины и палладия использовали модели Томаса [115] и Юна-Нельсона [116].

Линеаризованные данные выходных кривых сорбции платины и палладия углеродными материалами по модели Томаса представлены на рисунке 15.

Линеаризованные кривые по модели Юна-Нельсона представлены на рисунке 16.

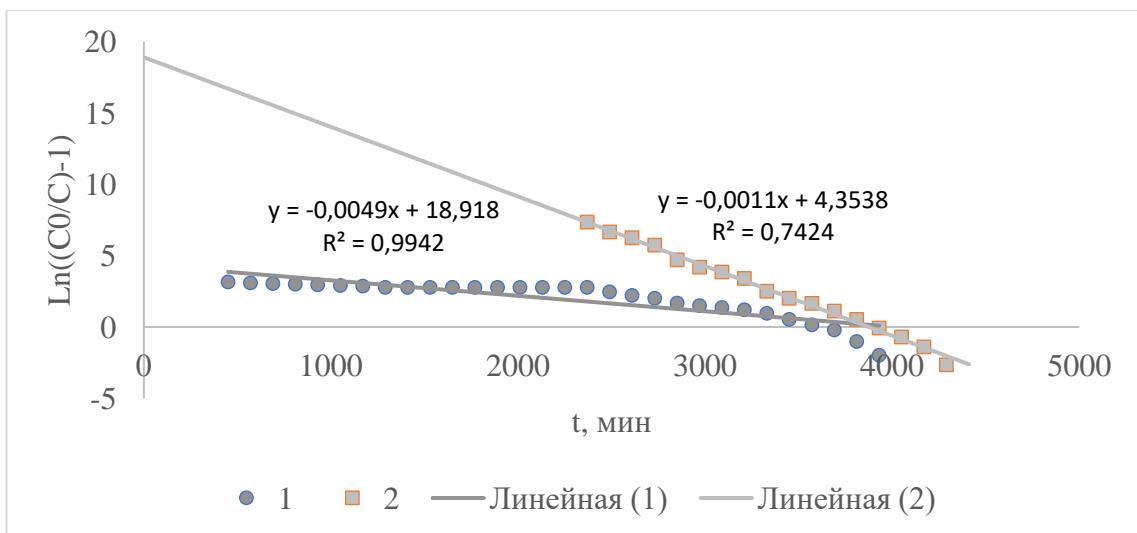


Рисунок 15 – Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (1), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (2) по модели Томаса

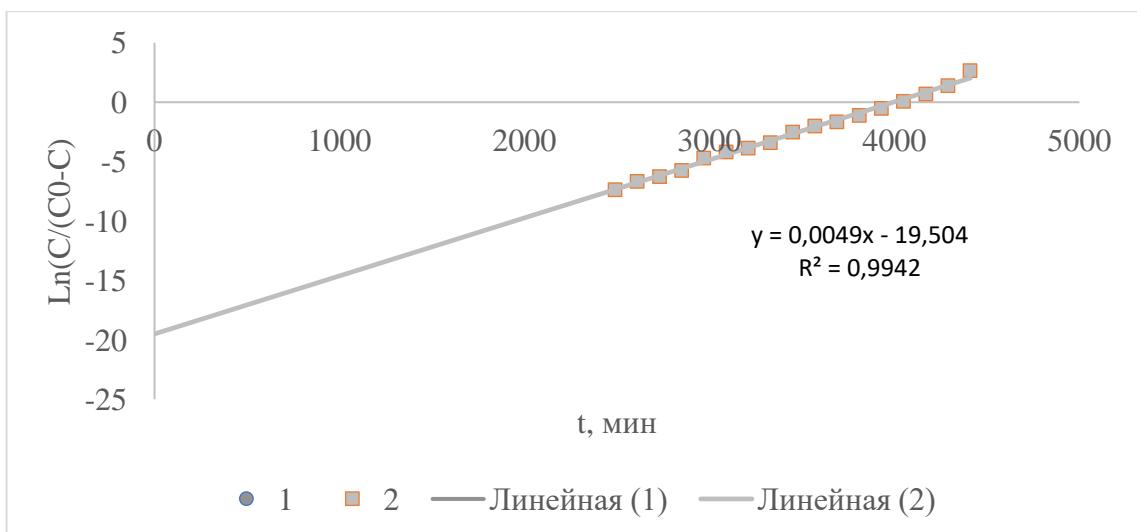


Рисунок 16 – Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (1), $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (2) по модели Юна-Нельсона

В таблице 18 приведены результаты обработки экспериментальных данных сорбции платины и палладия в динамических условиях по представленным моделям.

Таблица 18 – Математическое моделирование динамики сорбции платины и палладия углеродным композитом

Элемент	Модель Томаса			Модель Юна-Нельсона		
	$K_T, \text{дм}^3/(\text{мин}\cdot\text{ммоль}) \cdot 10^4$	$q_0, \text{ммоль/г}$	R^2	$K_{YN}, 1/\text{мин}\cdot 10^2$	$\tau_{0,5}, \text{ч}$	R^2
Pt	126,5	0,01	0,74	0,1	65,9	0,74
Pd	23,7	0,21	0,99	0,5	66,3	0,99

Показатели сорбционной емкости, полученные при обработке экспериментальных данных по модели Томаса, имеют достаточно близкие значения к экспериментально рассчитанным значениям ПДОЕ и отличаются на 12,21 % для платины и на 2,72 % для палладия.

4.1.3. Сорбционное концентрирование из технологического раствора №2 на сорбент ВСК и углеродный композит

Для сравнения сорбционных характеристик исследуемого сорбента с существующими аналогами были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию металлов из технологического раствора №2 на сорбент ВСК и углеродный композит модифицированный фторопластом в условиях аналогичных представленным в разделе экспериментам (рисунок 17). Полученные данные были обработаны в моделях Томаса и Юэна-Нельсона.

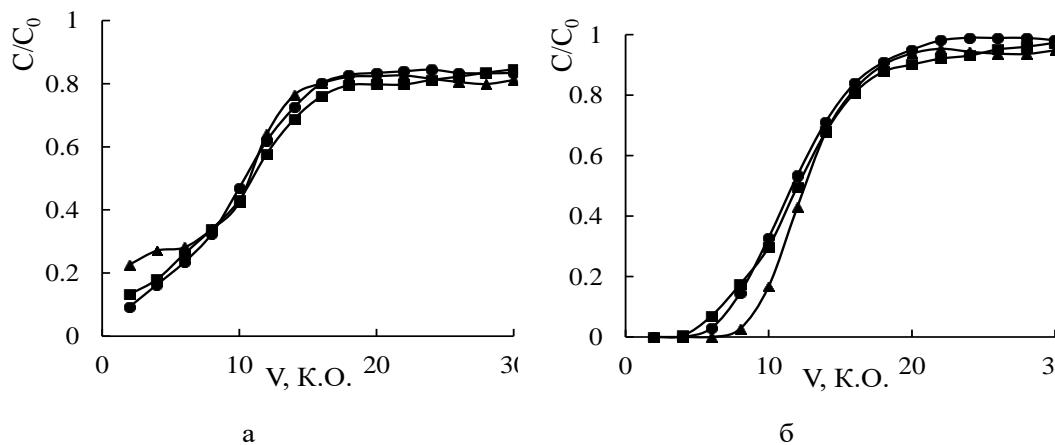


Рисунок 17 – Выходные динамические кривые сорбции платине (а) и палладия (б) исходным углем (●), углеродным композитом (■), Lewatit AF-5 (▲)

В результате проведенных сорбционных экспериментов в статическом и динамическом режиме были получены ключевые параметры сорбционного процесса (таблица 19).

Таблица 19 – Сравнение сорбционных характеристик при концентрировании Pt и Pd из разных технологических растворов

Раствор	Раствор №1		Раствор №2							
	Сорбент		Lewatit AF5		Lewatit AF5		ВСК		У.К.	
Элемент	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
СОЕ, ммоль/г	0,070	0,062	0,006	0,162	-	-	-	-	-	-
А _∞ , ммоль/г	0,078	0,056	0,008	0,174	-	-	-	-	-	-
ДОЕ, ммоль/г	0,030	0,026	0,001	0,133	0,001	0,012	0,012	0,015		
ПДОЕ, ммоль/г	0,112	0,070	0,008	0,220	0,008	0,252	0,008	0,243		
q ₀ , ммоль/г	0,108	0,077	0,009	0,214	0,008	0,252	0,008	0,242		
τ _{0,5} , ч	26,90	27,31	65,97	66,34	15,00	15,00	15,00	15,00		

Как следует из полученных данных, при сорбционном концентрировании из технологического раствора №2 систематически наблюдаются более высокие значения ПДОЕ сорбента, что вероятно связано с более высоким значением свободной кислотности. Однако высокая кислотность негативно влияет на параметр ДОЕ, так как наблюдается конкуренция Pt и Pd с медью, серебром и свинцом, которые в последствии вытесняются.

При сравнении исследуемого карбонизированного сорбента с другими углеродными сорбентами (ВСК и углеродный композит) установлено, что микропористый сорбент Lewatit AF5 обладает более высоким значением ДОЕ при концентрировании платины и палладия из технологического раствора №2, что делает его предпочтительным для дальнейшего исследования, так как он обеспечивает более глубокое извлечение платины и палладия, не допуская раннего обнаружения исследуемых металлов в рафинате.

4.1.4 Проверка влияния концентрации аналита на емкость сорбента

Так как технологические растворы характеризуются переменчивостью состава и содержаний МПГ, то для установления чувствительности емкости сорбента к исходной концентрации аналита в исследуемом растворе были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию в динамических условиях из растворов с различным содержанием палладия. Состав растворов приведен в таблице 20. Эксперименты проводились в условиях аналогичных приведенным в разделе 4.2 в течении 30 часов.

Таблица 20 – Состав исследуемых технологических растворов

Раствор	Концентрация, мг/дм ³							
	Pt	Pd	Ag	Cu	Fe	Pb	Ca	S
№1	243,8±10,6	86,9±2,5	<0,1	49,9±1,4	2142±92,6	<0,1	0,4±0,1	1,8±0,1
№2	16,9±0,5	219,4±9,5	117,7±5,1	873±38	1,0±0,1	53,8±1,5	<0,1	<0,1
№3	122,9±5,3	44,5±2,0	<0,1	37,8±1,1	1641,9±71,0	<0,1	1,4±0,1	0,9±0,1
№4	48,8±1,4	709,1±30,7	209,5±5,9	1187±51	0,8±0,1	74,5±2,1	<0,1	<0,1

Все растворы, выходящие из сорбционной колонны, были проанализированы на содержание платины и палладия методом АЭС ИСП (таблица 21).

Таблица 21 – Содержание платины и палладия в растворах сорбции

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³								ДОЕ, мг/г
	0	1-5	6-10	11-12	13	14-15	16-20	21-25	
Pt	243,8±10,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,5±0,1	14,8±0,4	5,9±0,2
Pd	86,9±2,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,0	2,8±0,1

Объем раствора, К.О.	Концентрация, ммоль/дм ³								ДОЕ, мг/г
	0	1-5	6-10	11-12	13	14-15	16-20	21-25	
Pt	16,9±0,5	<0,1	0,8±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,4±0,1	0,14±0,006
Pd	219,4±9,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	14,1±0,5
Объем раствора, К.О.	0	1-25	26-30	31-35	36-40	41-45	46-50	51-55	ДОЕ, мг/г
Pt	122,9±5,3	<0,1	<0,1	0,4±0,04	0,8±0,05	1,1±0,1	1,7±0,07	2,1±0,1	5,9±0,2
Pd	44,5±2,0	<0,1	0,2±0,03	0,3±0,04	0,5±0,04	1,3±0,1	2,1±0,2	3,0±0,1	1,8±0,1
Объем раствора, К.О.	0	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	ДОЕ, мг/г
Pt	48,8±1,4	<0,1	13,1±0,4	13,6±0,4	16,4±0,5	20,5±0,6	30,9±0,9	36,9±1,1	0,16±0,005
Pd	709,1±30,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,1	15,9±0,5

Зависимость ДОЕ от исходной концентрации металлов представлена на рисунке 18.

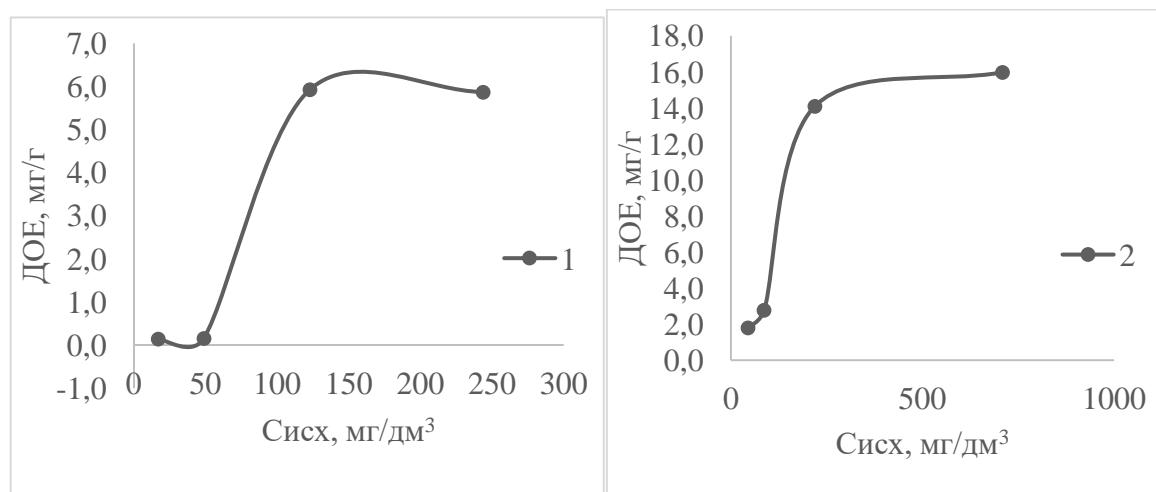


Рисунок 18 – Зависимость ДОЕ от исходной концентрации Pt (1), Pd (2)

На графиках представленных на рисунке 18 наблюдается достижение предельного значения ДОЕ при сорбционном извлечении платины и палладия из солянокислых технологических растворов, характеризующихся высоким содержанием матричных элементов (таблица 20). Предельное значение ДОЕ Lewatit AF-5 для платины и палладия составило 5,9±0,2 мг/г и 15,9±0,5 мг/г соответственно.

Также нельзя не отметить снижение ДОЕ сорбента при снижении концентрации платины и палладия при высоких концентрация матричных элементов. Данный факт требует установления значения ДОЕ при сорбционном концентрировании из растворов с низким содержанием платины и палладия.

4.1.5 Установление ДОЕ сорбента при сорбции из растворов с низкой концентрацией исследуемых элементов

Аналитическое определение платины и палладия в растворах с низкой концентрацией требует количественного извлечения данных металлов из исследуемых растворов. В связи с этим необходимо определить динамическую обменную емкость сорбента с использованием масс-спектрометра при анализировании рафинатов сорбции.

Для установления ДОЕ были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию из технологических растворов с концентрацией МПГ минимально определяемой методом АЭС ИСП (таблица 22).

Таблица 22 – Состав исследуемого раствора

	Концентрация, мг /дм ³							
	Pt	Pd	Rh	Cu	Fe	Pb	Ca	S
Минимально определяемая концентрация (АЭС ИСП)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Минимально определяемая концентрация (ИСП-МС)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Раствор №5	0,051±0,008	0,099±0,013	1,8±0,2	168,3±5,9	155,6±5,5	201±7	<0,1	<0,1
Раствор №6	0,079±0,012	0,05±0,01	<0,001	49,9±1,8	214,2±7,6	<0,1	268±10	138±5

Навеску углеродного сорбента массой 124,5 г предварительно выдерживали в деионизированной воде в течении не менее 3 часов для удаления воздуха из пор сорбента, затем углеродный сорбент загружали в сорбционную колонну в виде пульпы, не допуская высыхания сорбента.

После переноса навески сорбента в колонну осуществляли подачу соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ со скоростью 3 колоночных объема в час (К.О./ч).

После кондиционирования сорбента все шланги подвергались опорожнению и заполнению исследуемым раствором, после чего через колонну, заполненную сорбентом, пропускали исследуемый раствор со скоростью 1 К.О./ч в течении 12 часов.

Выходящий раствор (далее рафинат) собирали с помощью коллектора фракций в отдельные пробирки так, чтобы объем одной фракции был равен 1 К.О.

По истечении времени подачи раствора часов шланги с исследуемым раствором опорожняли, заполняли раствором соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ и осуществляли подачу соляной кислоты со скоростью 3 К.О./ч в течении одного часа для вытеснения исследуемого раствора из пор сорбента и межгранульного пространства, а также для элюирования неблагородных металлов.

Все выходящие из колонны растворы анализировались на содержание элементов методом ИСП МС, (таблица 23).

Таблица 23 – Содержания МПГ в рафинатах сорбции

Объем раствора, К.О.	Концентрация, мг/дм ³				
	Раствор №5			Раствор №6	
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd
0	0,051±0,008	0,099±0,013	1,80±0,20	0,079±0,012	0,049±0,008
1	<0,001	<0,001	0,15±0,02	<0,001	<0,001
2	<0,001	<0,001	0,40±0,02	<0,001	<0,001
3	<0,001	<0,001	0,58±0,03	<0,001	<0,001
4	<0,001	<0,001	0,71±0,03	<0,001	<0,001
5	<0,001	<0,001	0,80±0,02	<0,001	<0,001
6	<0,001	0,003±0,001	0,85±0,02	<0,001	<0,001
7	<0,001	0,004±0,001	0,89±0,04	<0,001	<0,001
8	<0,001	0,005±0,002	0,93±0,04	<0,001	<0,001
9	0,002±0,001	0,006±0,002	0,96±0,04	<0,001	0,003±0,001
10	0,002±0,001	0,006±0,002	0,99±0,04	<0,001	0,003±0,001
11	0,002±0,001	0,006±0,002	1,01±0,04	<0,001	0,004±0,001
12	0,002±0,001	0,007±0,002	1,03±0,04	0,002±0,001	0,006±0,002
Промывка	0,001±0,0004	0,003±0,001	0,61±0,03	0,002±0,0007	0,003±0,001

На основании полученных значений были рассчитаны ДОЕ (таблица 24), а также сорбционное извлечение платины и палладия.

Таблица 24 – Сорбционные характеристики

Параметр	Раствор №5		Раствор №6	
	Pt	Pd	Pt	Pd
ДОЕ, мг/г·10 ³	0,75±0,12	0,91±0,14	1,61±0,19	0,71±0,10
Извлечено, мг	0,14±0,02	0,26±0,04	0,22±0,03	0,13±0,02
Извлечено, %	97±16	96±13	98±15	96±15
Потери в фракции с проскоком, %	1,27±0,21	3,63±0,49	1,02±0,15	3,19±0,52

ДОЕ для родия не установлено в связи с отсутствием фракций с содержанием Rh меньше предела обнаружения аналитического метода.

Исходя из значений ДОЕ, приведенных в таблице 24, по формуле 9 была рассчитана эффективная навеска сорбента для количественного сорбционного извлечения платины и палладия из 1,0 дм³ технологического раствора, содержащего 0,1 мг/дм³ и менее Pt и Pd.

$$m_{\text{lewatit AF5}} = \frac{\text{м.о.}}{\text{ДОЕ}\cdot V} \cdot 1,1, \quad (9)$$

где: $m_{\text{lewatit AF5}}$ – эффективная навеска сорбента (г), м.о. – минимально определяемая концентрация АЭС ИСП (мг/дм³), ДОЕ – динамическая обменная ёмкость (мг/г), 1,1 – коэффициент запаса сорбента 10 %.

Таким образом минимальная масса сорбента для количественного извлечения платины и палладия из 1 дм³ технологического раствора составила 155,9 г или 250,4 см³.

Также извлечение платины и палладия можно увеличить, сократив объем подаваемого раствора с 12 до 4 К.О., что снизит вероятность проскока анализов в выходящий рафинат. Данные меры позволяют увеличить извлечение анализов до 98,7-99,3 % для платины и до 98,9-99,7 % для палладия.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

5.1 Подбор условий элюирования

В качестве реагентов для элюирования платиновых металлов широко используется растворы тиомочевины с добавкой неорганических кислот, а также смесь азотной и соляной кислот (далее царская водка) [117-118].

Перед элюированием металлов с сорбентов, через сорбционную колонну после сорбционного концентрирования в течении 1 часа подавали раствор соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ со скоростью 3 К.О./ч. Данная операция позволяет вытеснить исследуемый раствор из пор сорбента, а также из свободного объема колонны, кроме того, солянокислая промывка позволяет снизить содержание неблагородных металлов в элюатах.

В качестве элюентов использовали раствор 5 % тиомочевины в растворе соляной кислоты 0,5 моль/дм³ и царскую водку.

Элюирование платиновых металлов раствором тиомочевины проводили в динамических условиях в течении 10 часов со скоростью 1 К.О./ч при температуре элюента 55 °С и подаче раствора снизу вверх. Для обеспечения заданной температуры элюент нагревали до 55 °С, а колонну с насыщенным сорбентом погружали в водянную баню с таким же значением температуры. По истечении элюирования через колонну с сорбентом подавали раствор соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ со скоростью 3 К.О./ч. в течении 1 часа. Данная операция служит в качестве регенерирующей и позволяет снова использовать сорбент.

Для определения содержания металлов в элюате отбирали аликовоту объемом 25,0 см³ переносили ее в мерную колбу на 50 см³, доводили до метки концентрированным раствором соляной кислоты и анализировали методом АЭС ИСП. Результаты элюирования представлены в таблице 20.

Царсководочное элюирование проводилось в статических условиях, так как при контакте царсководочного раствора с сорбентом происходит интенсивное газовыделение и проведение такого процесса в колонне не целесообразно. Для этого сорбент количественно переносили из колонны в термостойкий стакан, затем добавляли свежеприготовленный раствор царской водки в соотношении твердого и жидкого 1:4,5 и выдерживали при постоянном перемешивании. Первые 30 минут процесса сопровождаются интенсивной экзотермической реакцией, поэтому реакционную смесь нагревали до 100 °C по истечении 30 минут и выдерживали при данной температуре в течении 2 часов при постоянном перемешивании. Затем смесь охлаждали до температуры не выше 35 °C, отфильтровывали жидкую фазу количественно переносили ее в мерную колбу на 100 см³ и доводили до метки свежим раствором царской водки через промывку сорбента. Затем раствор анализировали методом АЭС ИСП на содержание металлов.

Таблица 25 – Результаты элюирования

Элемент	Концентрация элементов в элюате, мг/дм ³ при использовании элюентов состава:	
	5 % тиомочевины в 0,5 М HCl	Царская водка
V раствора, дм ³	0,2	0,1
Раствор №1		
Pt	189±7	1470±50
Pd	8,2±0,3	918±32
Раствор №2		
Pt	8,0±0,3	105±4
Pd	49,7±1,8	2890±100

По полученным данным была рассчитана степень элюирования по формуле 10:

$$E = \frac{C_M \cdot V_e}{\text{ПДО}E_M \cdot m_c} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где Е – степень элюирования (%), С_М – концентрация металла в элюате (мг/дм³), V_е – объем элюата, ПДОЕ_М – полная динамическая емкость сорбента для металла М (мг/г), m_с – масса сорбента.

Результаты расчеты представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Степень элюирования

Элемент	Степень элюирования, % при использовании элюентов состава:	
	5 % тиомочевины в 0,5 М HCl	Царская водка
Раствор №1		
Pt	13,87±0,49	99,3±3,5
Pd	0,96±0,04	99,4±3,5
Раствор №2		
Pt	8,23±0,32	99,3±3,5
Pd	1,86±0,07	99,4±3,5

Данные, представленные в таблице 26, свидетельствуют, что элюирование с использованием раствора тиомочевины протекает с крайне низкой эффективностью, в отличии от элюирования царсководочным раствором, которое протекает почти количественно. Совокупность этих факторов позволяет сделать вывод о том, что сорбционное концентрирование платины и палладия из технологических солянокислых растворов протекает преимущественно по механизму электрохимического восстановления.

Для дополнительной оценки полноты элюирования платины и палладия царсководочным раствором было проведено мокрое озоление. Для этого отбирали 1,00 мл сорбента после элюирования в царской водке, переносили в термостойкий химический стакан и приливали смесь серной и хлорной кислот в соотношении 10:1 в объёме 25,0 см³, затем тщательно перемешивали стеклянной палочкой в течении 10 минут, после чего оставляют стакан в поддоне на 1,5-2 для первичного озоления сорбента при комнатной температуре. Затем стакан помещали на плитку и нагревали до образования однородной черно-коричневой массы, после чего повышали температуру до слабого кипения смеси и продолжали процесс озоления до полного растворения твердой фазы. После полного растворения смесь охлаждали до комнатной температуры, отбирали аликвоту 20 см³ и переносили в мерную колбу на 50 см³, где доводили раствор до метки соляной кислотой концентрацией 3,0 моль/дм³. Полученный раствор анализировали на содержание

металлов методом ИСП АЭС (таблица 27) и рассчитывали степень элюирования по данным мокрого озоления.

Таблица 27 – Результаты мокрого озоления.

Элемент	Концентрация в растворе мокрого озоления, мг/дм ³	Остаточное содержание, мг/г	Степень элюирования, %
Раствор №1			
Pt	3,1±0,1	0,150±0,004	99,3±2,9
Pd	0,9±0,03	0,050±0,002	99,4±3,1
Раствор №2			
Pt	0,2±0,01	0,010±0,001	99,3±4,2
Pd	2,7±0,1	0,130±0,004	99,4±2,9

Данные о степени элюирования полученные при определении концентрации металлов в царсководочном элюате и растворе мокрого озоления сорбента имеют близкие значения. Воспроизводимость полученных данных позволяет сделать вывод о достоверности количественного элюирования платины и палладия с сорбента при использовании царской водки.

5.2 Элюирование платины и палладия с помощью раствора царской водки

Одной из операций сорбционно-атомно-эмиссионного определения элементов является элюирование. Для проверки воспроизводимости данных о степени элюирования с использованием царской водки была проведена проварка сорбентов после исследований сорбционного концентрирования платины и палладия из растворов с низкими содержаниями исследуемых элементов (раздел 5.3).

Для этого сорбенты количественно переносили из сорбционных колонн в термостойкие стаканы, затем добавляли свежеприготовленный раствор царской водки в соотношении твердого и жидкого 1:4,5 и выдерживали при постоянном перемешивании. По истечении 30 минут реакционную смесь нагревали до 100 °С и

выдерживали при данной температуре в течении 3 часов при постоянном перемешивании. Затем смесь охлаждали до температуры не выше 35 °C, отфильтровывали жидкую фазу промывали сорбент свежим раствором царской водки в фильтрат, после чего упаривали полученный раствор до объема не более 25 см³. После чего охлаждали полученный раствор, количественно переносили в мерную колбу на 25 см³ и доводили до метки дейонизированной водой. Затем раствор анализировали методом АЭС ИСП на содержание металлов (таблица 28).

Таблица 28 – Содержание Pt и Pd в элюатах.

	Концентрация, ммоль/дм ³	
	Pt	Pd
Раствор 5	5,4±0,1	10,4±0,2
Степень элюирования, %	98,7±2,0	99,0±1,8
Раствор 6	8,5±0,2	5,2±0,1
Степень элюирования, %	98,7±1,9	98,9±2,1

5.3 Методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины и палладия

Навеску сорбента массой 155,6 г (250,4 см³), предварительно выдержанную в дейонизированной воде переносят в сорбционную колонну, не допуская высыхания сорбента. Затем сорбент промывают раствором соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ со скоростью 751,2 см³/ч. После чего опорожняют шланги и заполняют образцом раствора и пропускают его через колонну, заполненную сорбентом, со скоростью 250,0 см³/ч в течении 4 часов.

По истечении заданного времени колонну с сорбентом осушают, сорбент количественно переносят в термостойкий стакан объемом 2 дм³, затем добавляют свежеприготовленную царскую водку в соотношении твердого и жидкого 1:4,5 и выдерживают при постоянном перемешивании в течении 30 минут без нагревания. По истечении 30 минут реакционную смесь нагревают до 100 °C и выдерживают при данной температуре в течении 2 часов при постоянном перемешивании.

Затем смесь охлаждают до температуры не выше 35 °С, отфильтровывают жидкую фазу, промывают сорбент свежим раствором царской водки в фильтрат, полученный раствор упаривают до объема не более 25 см³. Полученный раствор, количественно переносят в мерную колбу на 25 см³ и доводят до метки деионизированной водой. Затем раствор анализируют методом АЭС ИСП на содержание металлов.

Концентрацию Pt и Pd в исследуемом растворе определяют по формуле 10:

$$C_M = \frac{C_{\text{АЭС}} \cdot V_2}{V_1}, \quad (10)$$

где С_M – концентрация металла в исследуемом растворе (мг/дм³), С_{АЭС} – концентрация металла определенная АЭС ИСП в элюате (мг/дм³), V₂ – объем упаренного элюата (дм³), V₁ – объем исследуемого раствора (дм³).

Время, затрачиваемое на анализ с учетом подготовки оборудования, составляет не более 7 часов.

5.4 Метрологические характеристики сорбционно-атомно-эмиссионной методики определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства

Метрологические характеристики методики представляют собой ключевой, обязательный и финальный этап создания методики количественного анализа различными методами. Они должны включать данные о:

1. точности;
2. правильности (или оценке систематической погрешности);
3. воспроизводимости (или оценке случайной погрешности).

Стандартные образцы солянокислых растворов платины и палладия были использованы при экспериментальном наборе статистических данных для установления метрологических характеристик САЭС методики определения платины и палладия в технологических растворах. В качестве аналитического сигнала для разработки САЭС методики определения платины и палладия в

технологических растворах были выбраны наиболее чувствительные аналитические линии 265,945 нм (Pt) и 340,458 нм (Pd).

Были оценены следующие метрологические характеристики методик:

1. Показатель повторяемости, представляющий собой среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов, полученных в условиях повторяемости;
2. Показатель внутрилабораторной прецизионности, представляющий собой СКО результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (разное время, разные операторы, разные приборы);
3. Показатель точности методики, представляющий собой аддитивную сумму характеристик случайной и систематической погрешности

5.4.1 Показатели качества сорбционно-атомно-эмиссионной методики определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства

Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики по определению платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства приведен в Приложении 1.

Метрологические характеристики были рассчитаны согласно РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». Результаты показателей качества сорбционно-атомно-эмиссионной методики представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Значение показателей точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности при определении платины и палладия в технологических растворах ($P=0,95$, $n=3$, $L=5$)

$C, \text{мг}/\text{дм}^3$	$\sigma_r, \%$	$\sigma_{R\text{л}}, \%$	$\pm\Delta c, \%$	$\pm\Delta, \%$
Платина				
0,10	4,5	5,0	9,8	14
0,07	4,3	4,9	10	14
0,05	3,9	4,4	11	14

C, мг/дм ³	σг, %	σRл, %	±Δс, %	±Δ, %
Палладий				
0,10	4,3	4,9	10	14
0,07	4,2	4,7	10	14
0,05	3,8	4,2	11	14

Из данных таблицы можно сделать вывод, что при определении платины и палладия сорбционно-атомно-эмиссионным методом показатель точности не превышает 14 %, показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности 4,5 % и 5,0 %, соответственно.

5.5 Сравнительный анализ разработанной методики с масс-спектроскопией

Для оценки правильности сорбционно-атомноэмиссионного определения платины и палладия в технологических растворах проводилось сравнение разработанной методики с определением анализов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой [105].

Пробоподготовка раствора проводилась согласно разделу 2.4, а также включала в себя предварительную сорбционную очистку от платины и палладия до содержания данных металлов концентраций меньше предела обнаружения метода ИСП-МС.

Для этого раствор №5 пропускали через колонну, заполненную 300,00 г сорбента Lewatit AF5 в течении 4 часов со скоростью 1 К.О./ч. Полученные рафинаты собирались в одну приемную емкость.

После очистки раствора к нему добавляли модельные растворы платины и палладия известной концентрации, усредняли и определяли содержание анализов методом ИСП-МС и разработанной сорбционно-атомно эмиссионной методикой.

Результаты количественного определения платины и палладия в технологическом растворе №5 представлены в таблице 30.

Таблица 30 – результаты определения платины и палладия в технологическом растворе сорбционно-атомно эмиссионным (САЭ) методом и методом ИСП-МС

Аналит	Концентрация, мг/дм ³				Среднее взвешенное двух дисперсий, \bar{S}^2	Рассчитанное значение критерия Стьюдента, $t_{\text{эксп}}$. ($t_{\text{крит}} = 2,78$ при $P = 0,95$ и $f = n_1 + n_2 - 2 = 4$)		
	В растворе №1	Введено	Найдено					
			САЭ	ИСП-МС				
Pt	Менее 0,001	0,100	0,097±0,013	0,096±0,013	0,000396	0,12		
		0,070	0,068±0,009	0,067±0,010	0,000277	0,15		
		0,050	0,049±0,007	0,049±0,008	0,000219	0,10		
Pd	Менее 0,001	0,100	0,098±0,013	0,096±0,013	0,000398	0,25		
		0,070	0,069±0,009	0,068±0,010	0,000281	0,15		
		0,050	0,049±0,007	0,051±0,008	0,000204	0,34		

Значимость различия между средними данными, полученными по разработанной методике САЭС и референтной методикой ИСП-МС определяли с помощью модифицированного теста Стьюдента по тем сравнения средних взвешенных дисперсий результатов [121]. Из представленных данных, приведенных в таблице 4, следует вывод, о том, что расхождение между средними результатами незначимо ($t_{\text{эксп}} \leq t_{\text{крит}}$).

При сравнении разработанной САЭС методики и референтной ИСП-МС можно сделать вывод, что результаты разработанной методики соотносятся с результатами ИСП-МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Были изучены закономерности сорбционного концентрирования ионов платины, палладия и родия из модельных растворов в статических условиях на сорбент Lewatit AF5 и подобраны условия сорбционного концентрирования: время концентрирования – 4 часа, кислотность раствора – 0,01-0,1 моль/дм³, ОВП раствора – 700 мВ. Установлено, что сорбционное концентрирование ионов платины, палладия и родия описывается уравнением Ленгмюра и определены значения сорбционной емкости по ионам Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) равной 1,21 ммоль/г; 1,14 ммоль/г и 0,49 ммоль/г соответственно.

2. Проведены исследования по сорбционному концентрированию ионов Pt (II, IV), Pd (II) в статических условиях из технологических растворов. Подтверждена применимость уравнения Ленгмюра для описания процессов сорбционного концентрирования, рассчитаны значения сорбционной емкости для ионов Pt (II, IV), Pd (II) составили 0,008-0,078 и 0,056-0,174 ммоль/г соответственно.

3. Исследования по сорбционному концентрированию ионов платины и палладия из технологических растворов в динамическом режиме на Lewatit AF5 свидетельствуют о низкой сорбционной активности сорбента к неблагородным элементам, в отличии от платины и палладия. Рассчитаны значения ДОЕ и ПДОЕ для ионов Pt (II, IV) составили 0,001-0,030 ммоль/г и 0,008-0,112 ммоль/г, а для ионов Pd (II) 0,026-0,133 и 0,070-0,220 ммоль/г соответственно.

4. Обработка экспериментальных данных по различным математическим моделям показала применимость моделей Томаса и Юэна-Нельсона для описания процесса сорбционного концентрирования в динамических условиях. Было рассчитано время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента, которое составило 26,9-65,9 ч для ионов Pt (II, IV) и 27,3-66,3 ч для ионов Pd (II).

Показатели сорбционной емкости, полученные при обработке экспериментальных данных по модели Томаса, имеют достаточно близкие

значения к экспериментально рассчитанным значениям ПДОЕ и отличаются на 3,85-12,21 % для ионов Pt (II, IV) и на 2,72-9,51 % для ионов Pd (II).

5. Проведено сравнение исследуемого карбонизированного сорбента Lewatit AF5 с другими углеродными сорбентами (ВСК и углеродный композит) установлено, что микропористый сорбент Lewatit AF5 обладает более высоким значением ДОЕ при концентрировании платины и палладия из технологического раствора, что делает его предпочтительным для дальнейшего исследования, так как он обеспечивает более глубокое извлечение платины и палладия, не допуская раннего «проскока» исследуемых металлов в рафинат.

6. Были подобраны условия элюирования платины и палладия с сорбента Lewatit AF5 – элюирование в растворе царской водки в статических условиях при температуре 100 °С при соотношении твердой и жидкой фаз 1:4,5 в течении 2,5 часов. Данный режим элюирования позволяет добиться степени элюирования платины и палладия выше 98,7 %.

7. Установлены предельные значения ДОЕ при сорбционном извлечении ионов Pt (II, IV), Pd (II) из солянокислых технологических растворов, характеризующихся высоким содержанием матричных элементов, которые составили $5,9 \pm 0,2$ мг/г и $15,9 \pm 0,5$ мг/г соответственно. Отмечено снижение ДОЕ сорбента при снижении концентрации платины и палладия при высоких концентрациях матричных элементов.

8. Установлена ДОЕ ионов Pt (II, IV), Pd (II) при сорбционном концентрировании платины и палладия из технологических растворов со следовыми концентрациями исследуемых элементов на фоне высокого содержания неблагородных элементов. ДОЕ ионов Pt (II, IV), Pd (II) составила 0,78-0,98 мг/г и 0,64-0,74 мг/г соответственно. Рассчитана эффективная навеска сорбента для количественного сорбционного извлечения платины и палладия из 1,0 дм³ технологического раствора, которая составила 155,9 г или 250,4 см³.

10. Разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов Pt (II, IV), Pd (II) в технологических растворах аффинажного производства.

Проведена оценка основных метрологических показателей разработанной методики.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

ДОЕ – динамическая обменная емкость

ИСП – индуктивно-связанная плазма

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

МПГ – металлы платиновой группы

НБМ – неблагородные металлы

НБЭ – неблагородные элементы

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал

САЭС – сорбционно-атомно-эмиссионная спектрометрия

СОЭ – сорбционная обменная емкость

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry// Journal of the minerals metals & materials society. 2012, Vol. 64, № 11, pp. 1279-1284. DOI: 10.1007/s11837-012-0452-8 Available at: link.springer.com (accessed 10.05.2022).
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 14-2016. Производство драгоценных металлов. – М.: Бюро НДТ, 2016. – 173 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.gost.ru.
3. Методика определения массовых долей золота и серебра в пробах руд золотосодержащих и продуктов их переработки пробирным методом и массовых долей золота пробирно-атомно-абсорбционным методом. Иркутск, Иргиредмет, 2004. (МА ИАЦ-43-2004, ФР.1.31.2004.01195)].
4. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.
5. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Ленинград, Наука, 1991. – 246 с.
6. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Муринов Ю.И., Золотов Ю.А. Гетероцепные полимеры – комплексообразующие сорбенты нового типа //Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1988. – Т. 31, № 5. – С. 3-14.
7. 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. 16-24.
8. Лосев В.Н. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов / В.Н. Лосев, О.В. Буйко, Б.А. Величко // Journal of Siberian Federal University. –2010. –Т. 3. – С. 73-78.

9. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. Москва, Наука, 2007. 320 с
10. Мясоедова Г.В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г.В. Мясоедова, П.Н. Комозин // Журнал неорганической химии. –1994. –Т. 39, № 2. – С. 280-288.
11. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема / В.К. Рунов, Т.В. Стрепетова, В.М. Пуховская, А.К. Трофимчук, Н.М. Кузьмин // Журнал аналитической химии. –1993. – Т. 48, № 11. – С. 43-49.
12. Свойства элементов: Справочное издание. В 2-х кн. Кн. 2. – М.: Металлургия, 1997. – 448 с.
13. Российский рынок катализаторов, содержащих металлы платиновой группы // http://www.info-mine.info/rus/product/chem/sorbents/cat_pt.shtml
14. Platinum Review. – Royston: Johnson Matthey PLC. – 2013. – 36 Р.
15. Преснов М.А. Второе поколение противоопухолевых комплексных соединений платины в экспериментальной и клинической практике / М.А. Преснов, А.Л. Коновалова, В.А. Горбунова // Вестник АМН СССР. –1986. – № 12. – С. 79–89.
16. Худяков, И.Ф. Металлургия меди, никеля и сопутствующих элементов [Текст] / И.Ф. Худяков, С.Э. Кляйн, Н.Г. Агеев - М.: Металлургия, 1993.-432 с.
17. Производство металлов за Полярным кругом / И. В. Бойко В. Б. Фомичев, М. Н. Нафталь [и др.] ; под ред. Н. Г. Кайтмазова. – Норильск: Издательство «Антей лимитед», 2007. – 296 с.
18. Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов: учебное пособие [Текст] / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков - М.: АСМИ, 2002. - 446 с.
19. Бусев, А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов – М.: Наука, 1973. – 469

20. Золотов Ю. А. История и методология аналитической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. – 2-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 464 с.
21. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. – М.: Наука, -1972. – 613 с.
22. Венецкий С.И. В мире металлов. М.: Металлургия, 1988. - 167 с.
23. Шнейдер Б.В. Совместное применение гравиметрии и атомно-эмиссионной спектроскопии для прецизионного определения высоких содержаний платины и палладия. [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02 / Шнейдер Б.В. – М., 2013. - 171 с.
24. Васильев В. П. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. — 4 е изд. — М.: Дрофа, 2004. — 368 с.
25. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование: Перевод с немецкого. - М.:Химия, 1970. -360 с.
26. Анализ и технология благородных металлов. //Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. –М.: Металлургия, 1971. - 468 с.
27. Маренков Е.А. Справочник пробирера. – М.: Госфиниздат, 1953. – 230 с.
28. Пробирно-спектральный метод определения металлов платиновой группы во вторичном сырье в практике деятельности УП "Унидрагмет БГУ" / В. В. Володько, Л. Ф. Кисель, А. Е. Коляго [и др.] // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2013. – № 1. – С. 33-37.
29. Макарова Т.А. Усовершенствование метода пробирного коллектирования платиновых металлов, золота и серебра в никелевый штейн / Т.А. Макарова, Д.Ф. Макаров, А.П. Кузнецов // Аналитика Сибири и Дальнего. Востока - 2004. Новосибирск. –2004. –Т.1. – С.38.
30. Крюков С.В. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение Au, Pt, Pd после вскрытия пробы методом пробирной плавки с сульфидно-

никелевым коллектором. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Крюков С.В. – Казань., 2004. - 139 с.

31. Шунькин Д.В. Зависимость результатов пробирного анализа кварцевых золотосодержащих руд от содержания восстановителя в шихте / Д.В. Шунькин, В.А. Швецов, О.А. Белавина, В.В. Пахомова // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2017. – № 39. – С. 32-36.

32. Современные методики анализа горных пород, руд и технологических продуктов при лабораторно-аналитическом сопровождении ГРР на благородные и цветные металлы / А. В. Мандругин, Г. В. Седельникова, А. П. Кузнецов [и др.] // Руды и металлы. – 2015. – № 1. – С. 64-73.

33. Нагуслаев, С. Н. Основные проблемы потерь металлов при пробирной плавке / С. Н. Нагуслаев, А. В. Аксенов // Переработка природного и техногенного сырья : Сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. – Иркутск : Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2019. – С. 50-53.

34. Козицина А.Н. Электрохимические методы анализа: Учебное пособие / А.Н. Козицина, А.В. Глазырина, Ю.А. Герасимова и др. – Издательство Уральского университета. –2017. – 128 с.

35. Езерская Н.А. Полярографические методы определения платиновых металлов // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1974. – № 4. –С. 12-23.

36. Устинова, Э. М. Определение платины в золоторудном минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированном индием графитовом электроде: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Устинова Э.М.. – Томск., 2013. - 103 с.

37. Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.-М.: Техносфера, 2009. - 784 с.

38. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М. Э. Брицке.– Москва : Химия, 1982.– 223 с.

39. Богачева, Л. В. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение родия, палладия, платины и золота в растворах сложного состава: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Богачева, Л. В. с М.: 2000. - 135 с.
40. Коротков, В. А. Определение платины и рения в катализаторах методом АЭС-ИСП // XX Международная «Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. — Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/conf/chernyaev2013/report?memb_id=7868, свободный.
41. Бухбиндер Г.Л. Прямое определение элементов в органических средах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой / Г.Л. Бухбиндер, Л.Н. Шабанова, Э.Н. Гильберт //Журнал аналитической химии. Новосибирск.: Наука. – 1991. – Т. 46, № 3. –С. 437-451.
42. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1997. – 200 с.
43. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с массспектрометрическим окончанием / С. В. Палесский, И. В. Николаева, О. А. Козьменко, Г. Н. Аношин //Журнал аналитической химии. Новосибирск.: Наука. – 2009. –Т.63. — №3. – С. 287-291.
44. Атомно-эмиссионный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / С.И. Ивлев, В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 26 с.
45. Гуськова Е.А. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование платиновых металлов и золота в ААС-ЭТА и АЭС-ИСП методах анализа технологических и геологических объектов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Гуськова Е.А. – Новосибирск: 2013. - 127 с.

46. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой после автоклавного разложения геологических проб / Г. Л. Бухбиндер, Т. М. Корда, М. Г. Демидова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 611-619

47. Определение золота и платиновых металлов во вторичном и техногенном сырье сорбционно-атомно-эмиссионным методом с МАЭС / А.М. Петров, О.И. Климова, О.А. Дальнова, Ю.А. Карпов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2013. –Т. 79, № 2. – С. 14-18.

48. Экстракционно-реэкстракционное концентрирование в системе на основе n-алкиланилина и сульфидов нефти для определения платиновых металлов и золота методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой / В. Г. Торгов, Т. М. Корда, М. Г. Демидова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 901-909.

49. Определение серебра и палладия методами атомной спектрометрии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках / С.С. Гражулене, Г.Ф. Телегин, Н.И. Золотарева, А.Н. Редькин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015.- Т. 81. № 8.- С. 5-10.

50. Карпов Ю.А. Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография / Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская, Л.П. Житенко. - Москва : Техносфера, 2019. - 400 с

51. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова. - Москва : Химия, 1982. - 207 с.

52. Доронина, М. С. Комбинированные методы анализа возвратного металлсодержащего сырья (обзор) / М. С. Доронина, Ю. А. Карпов, В. Б. Барановская // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, № 4. – С. 5-12.

53. Богдак Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии. М.: МГУ, 2012. – 64 с.

54. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. – 632 с.
55. Дубенский А.С. Групповое сорбционно-масс-спектрометрическое определение Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в горных породах и рудах с использованием сверхсшитых полистиролов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Дубенский А.С. – М: 2018. - 129 с.
56. Гулевич А. Л. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ: Пособие для студентов хим. фак. спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» / А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е.М. Рахманько. – Минск: БГУ, 2009. – 153 с.
57. Сорбционные технологии в аналитической химии: сборник тезисов докладов внутривузовской студенческой научной конференции (Санкт-Петербург, 27-28 апреля 2017 года) /сост.: И.Н. Дмитревич, А.Р. Иванов, О.В. Фёдорова, Р.А. Смит; ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2018. - 58 с.
58. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. – 267 с.
59. 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. 2. 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.
60. Симанова С.А. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах /С.А.Симанова, Ю.Н.Кукушкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1986. – Т.29, №5. – С.3-14.
61. Сафонов Н.И. Комплексный химикоадсорбционный спектральный анализ рудных проб на золото // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан: Изд-во «Советская Колыма», 1955. – Вып. 9. – С. 139-150.

62. Цизин Г.И. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе.; дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.02 / Цизин Г.И. – М: 2000. - 318 с.
63. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ / И. Е. Васильева, Ю. Н. Пожидаев, Н. Н. Власова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 16-24.
64. Лосев, В. Н. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента / В. Н. Лосев, О. В. Буйко, Б. А. Величко // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2010. – Т. 3, № 4. – С. 355-361.
65. Эфендиева, Н. Т. Сорбция ионов серебра (I) синтетическим сорбентом из водных растворов / Н. Т. Эфендиева, А. М. Магеррамов, Ф. М. Чырагов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2022. – Т. 12, № 1(40). – С. 30-37. – DOI 10.21285/2227-2925-2022-12-1-30-37.
66. Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил- 3-аминопропилсилесквиоксаном) / Е. А. Мельник, А. А. Сысолятина, А. С. Холмогорова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. – 2022. – Т. 18, № 2. – С. 57-71. – DOI 10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-7.
67. Сорбция палладия и платины из азотнокислых растворов серебра / А. Б. Лебедь, С. А. Краюхин, В. И. Скороходов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 3. – С. 32-35.
68. Опенько В.В. Сорбция палладия (II) на силикагеле с иммобилизованным тиосемикарбазоном 3-гидроксибанзальдегида / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // / XX Международная «Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. — Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/conf/chernyaev2013/report?memb_id=7820, свободный.

69. Адеева Л.Н. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л.Н. Адеева, А.В. Миронов // Вестник Омского университета. – 2013. – № 4. – С. 128-131.
70. Сорбция ионов палладия (II) хелатообразующими сорбентами / У. М. Абилова, С. Р. Гаджиева, Е. Н. Гашимова, Ф. М. Чырагов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов (Екатеринбург, 23–26 апреля 2019 года). — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2019. — С. 68.
71. Кононова, О.Н. Сорбция и разделение платины и родия в присутствии переходных металлов / О.Н. Кононова, А.М. Мельников, Е.В. Дуба // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2015. – Т. 2 № 7. – С. 170-184.
72. Метелица С. И. Исследование сорбции родия (III) и иридия (III, IV) из растворов их хлоридных и нитритных комплексов модифицированными кремнеземами / С. И. Метелица, Г. В. Волкова, В. Н. Лосев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : Тезисы докладов XVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В. П. Кочергина (Екатеринбург, 25-28 апреля 2006 г.). — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2006. — С. 85-86.
73. Патент № 2573853 Российской Федерации, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ сорбционного извлечения и разделения родия и рутения : № 2014104946/02 : заявл. 11.02.2014 : опубликовано 27.01.2016 / Кузьмин В. И., Жидкова Т. И.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН). – 6 с. : ил. – Текст: непосредственный.
74. Кинетика сорбции родия на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами из хлоридных растворов / А. А.

Блохин, О. В. Молошнева, Ю. В. Мурашкин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 4. – С. 577-580.

75. Сорбция рутения в виде гетерометаллических комплексов фосфорилсодержащими импрегнированными сорбентами / Г.А. Костин, Т.М. Корда, Т.В. Ус, В.Г. Торгов, Т.А. Баева // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 8. – С. 897-902.

76. Лосев В. Н. Сорбция рутения (IV) и осмия (IV) из хлоридных растворов хемосорбционными волокнами ВИОН / В. Н. Лосев, Г. В. Волкова, Н. В. Мазняк // Вестник Красноярского государственного университета. Естественные науки. – 2003. – № 2. – С. 148-153.

77. Парфёнова В.В. Сорбция хлорокомплексов рутения(IV) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами / В.В. Парфёнова, Е.В. Елсуфьев // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 213.

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

79. Муринов Ю. И. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями / Ю. И. Муринов, В. Н. Майстренко, Н. Г. Афзалетдинова. - М.: Наука, 1993. – 192 с.

80. Мясоедова, Г. В. Сорбционные методы концентрирования благородных металлов / Г. В. Мясоедова, Г. И. Малофеева // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т. 34, № 8. – С. 1626 – 1636.

81. Малофеева, Г. И. Гетероцепные полимеры – комплексообразующие сорбенты нового типа / Г. И. Малофеева, О. М. Петрухин, Ю. И. Муринов, Ю. А. Золотов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 5. – С. 3-14.

82. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука, 1984. – 171 с.

83. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 220 с.
84. Ергожин, Е. Е. Полифункциональные ионообменники / Е. Е. Ергожин, Е. Ж. Менлигазиев – Алма-Ата : Наука, 1986. – 304 с.
85. Симанова, С. А. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах / С. А. Симанова, Ю. Н. Кукушкин // Изв. вузов. Химияхим. технология. – 1986. – Т. 29, № 5. – С. 3 – 14.
86. Tikhomirova, T. I. Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands / T. I. Tikhomirova, V. I. Fadeeva, G. V. Kudryavtsev, P. N. Nesterenko, V. M. Ivanov, A. T. Savitchev, N. S. Smirnova // Talanta. – 1991. – Vol. 38, N 3. – P. – 267274.
87. Myasoedova, G. V., Sorption preconcentration of platinum-group metals with filled fibrous Polyorgs sorbents / G. V. Myasoedova, E. A. Zaharchenko, O. B. Mokhodoeva, I. V. Kubrakova, V. A. Nikashina // Journal Analytical Chemistry – 2004. – Vol. 59, №3. – P. 536 – 540.
88. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журнал неорганической химии. –1994. – Т. 39, № 2. – С. 280-288.
89. Рунов В.К., Стрепетова Т.В., Пуховская В.М., Трофимчук А.К., Кузьмин Н.М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема // Журнал аналитической химии. –1993. – Т. 48, № 11. – С. 43-49.
90. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. – Л.:Химия, 1984. – 216 с.
91. Тарковская И.А. Сто профессий угля. Киев: Наукова думка. 1990. - 200 с. 3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир.1984. – 306 с.
92. Милютина А.Д. Сорбционные характеристики углеродных наноматериалов по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} / А.Д. Милютина,

В.А. Колесников, А.В. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 1. – С. 42-43.

93. изучение сорбционного извлечения никеля(II) из водных растворов / Г.Н. Дударева, Н.В. Иринчинова, В.И. Дударев, Г.А. Петухова // Физикохимия поверхности и защита материалов. –2019. –Т. 55, № 5. – С. 488-495.

94. Славинская Г.В. Использование активных углей сорбции ПАВ природного происхождения / Г.В. Славинская, О.В. Ковалева, Г.И. Бычковская // Сорбционные и хроматографические процессы. –2008. – Т.8, №4. – С. 626-635.

95. Сорбция платинохлористоводородной кислоты модифицированными углеродными материалами / В.С. Головизин, Л.М. Левченко, С.В. Трубин [и др.]// Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 23-28.

96. Романенко А. В. Симонов П. А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. Москва, Калвис, 2007, 128 с.

97. Агеева Л.Д. Сорбционное концентрирование платины, палладия и золота активированным углем с целью определения рентгенофлуоресцентным методом в минеральном сырье : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Агеева Л.Д. – Северск: 2001. - 143 с.

98. Патент № 2267544 С2 Российская Федерация, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ сорбционного извлечения благородных металлов сорбцией : № 2004123277/02: заявл. 28.07.2004 : опубликовано 10.01.2006 / Лобанов В.Г., Радионов Б.К., Скороходов В.И., Горяева С.А., Притчин А.А.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный технический университет-УПИ". – 5 с. : ил. – Текст: непосредственный.

99. Тарасенко Ю.А. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями / Ю.А. Тарасенко, А.А. Багреев, В.В. Яценко // Журнал физической химии. –1993. Т. – 67, № 11. –С. 2328-2332.

100. . Van Dam H.E., Van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon // Journal of Catalysis. 1991. Vol. 131, №2. pp. 335–349. DOI: 10.1016/0021-9517(91)90269-A Available at: sciencedirect.com (accessed 10.05.202)

101. Совместное определение в рудах и концентратах золота, серебра и металлов платиновой группы. Л.Д. Агеева, А.С. Буйновский, Н.А. Колпакова, Т.В. Ковыркина. – Северск. СГТИ, 2003. – 99 с.
102. Коваленко, Т. А. Сорбция платины(IV) модифицированным углеродминеральным сорбентом / Т. А. Коваленко, Л. Н. Адеева // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33, № 1. – С. 104-108.
103. Сорбционные свойства торфа и гуминовых кислот по отношению к благородным металлам / В. И. Радомская, Л. М. Павлова, Л. П. Носкова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 279-288.
104. ГОСТ Р 54313-2011 Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанный плазмой. – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.
105. ГОСТ Р 56219-2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. – М.: Стандартинформ, 2016. – 36 с.
106. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. – М.: Стандартинформ, 2011. – 16 с.
107. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – М.: Стандартинформ, 2009. – 33 с.
108. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – М: Госстандарт России, 2002. – 51 с.
109. РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки – М.: Стандартинформ, 2013. – 62 с
110. Nikoloski A.N., Kwang-Loon Ang. Review of the application of ionexchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions // Journal of mineral processing and extractive metallurgy review. 2014. Vol

35, № 6. pp. 369-389. DOI: 10.1080/08827508.2013.764875 Available at: tandfonline.com (accessed 10.05.202)

111. Тарганов И. Е. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов / И. Е. Тарганов, А. В. Бардыш, И. Д. Трошкина // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 11-12. – С.1439-1447.

112. Фролова С. И. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа / С. И. Фролова, Г.А. Козлова, Н.Б. Ходяшев // Вестник пермского университета. – 2011. – Вып. 2 (2). – С. 60-87

113. Линников О. Д. Сорбционные свойства свежесажденного гидроксида железа (III) в отношении ионов никеля. Часть 1. Механизм и эффективность сорбционного процесса / О. Д. Линников, И. В. Родина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. –Т. 58, № 6. – С. 574-582

114. Жаброва Г.М. Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях / Г.М. Жаброва, Е.В. Егоров // Russian Chemical Reviews. –1961. – Вып. 30 (6). – С. 338–346

115. Thomas H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system // J. of the American Chemical Society. – 1944. –V. 66, № 10. – P. 1466–1664.

116. Yoon Y.H., Nelson J.H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life // AIHA Journal. – 1984. –V. 45, № 8. – P. 509–516.

117. Лебедь А.Б. Десорбция палладия и платины из анионита ВП-1П. / А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, С.А. Краюхин [и др.]: Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2012. – № 3. – С. 17-20.

118. Дуба Е. В. Сорбционное концентрирование платины (II, IV) на ионитах CYBBER и отделение ее от сопутствующих ионов железа (III), меди (II) и цинка / Е. В. Дуба, Н. С. Карплякова, О. Н. Кононова // Национальная Ассоциация Ученых. – 2015. – № 2-2(7). – С. 143-146.

119. Хайитов, Р. Р. Разработка способа восстановления активированного угля из местного сырья, использованного при регенерации алканоламинов / Р. Р. Хайитов, Ф. С. Сайпуллаев, Г. Р. Нарметова. — Текст : непосредственный // Молодой ученый. — 2015. — № 9 (89). — С. 339-342. — URL: <https://moluch.ru/archive/89/17622/> (дата обращения: 07.04.2024).
120. Портнова Т. М. Реактивация сорбента (гранулированного активированного угля) двухслойных скорых фильтров для оптимизации качества питьевого водоснабжения / Т. М. Портнова, Р.Ф. Витковская, А.М. Дрегуло [и др.] // Вода и экология: проблемы и решения. – 2021. – № 1(85). – С. 3-8.
121. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. – М.:Мир, 1994. – 268 с.

Приложение А. Расчет метрологических характеристик для методики по определению платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства.

1. Оценка показателя повторяемости методики.

Для каждой серии параллельных определений вычисляют среднее арифметическое значение результатов единичных анализов по формуле А.1:

$$X_l = \frac{\sum X_i}{N}, \quad (A.1)$$

где X_i — результат единичного анализа,

N — количество параллельных определений в серии.

Внутрисерийная изменчивость характеризует степень близости результатов параллельных определений и рассчитывается по формуле А. 2 как, выборочная дисперсия для каждой строки:

$$S_l^2 = \frac{\sum (X_{l,n} - X_l)^2}{N-1}, \quad (A.2)$$

Для статистической проверки возможности пренебрежения разбросом между сериями анализов применяют критерий Кохрена. Для всех дисперсий выбирается максимальное значение S_{max}^2 , рассчитывают сумму всех дисперсий $\sum S_l^2$. Проводят расчет значения критерия Кохрена по формуле А.3:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{max}^2}{\sum S_l^2} \quad (A.3)$$

Полученное значение $G_{\text{расч}}$ сравнивают с табличным значением $G_{\text{табл}}$ ($P=0,95$; $v=N-1$; $f=1$), где:

- $v = N-1$ - число степеней свободы (N - количество измерений в серии);
- $f = 1$ - количество сравниваемых дисперсий.

Если $G_{\text{расч}} > G_{\text{табл}}$, соответствующую дисперсию (наибольшую) исключают из расчетов.

Процедуру повторяют для оставшихся дисперсий:

1. находят новое максимальное значение среди оставшихся дисперсий;
2. пересчитывают сумму дисперсий без исключенных значений;

3. снова вычисляют критерий Кохрена;
4. процесс продолжают до выполнения условия $G \leq G_{\text{табл.}}$.

Оставшиеся после проверки L' серий считают однородными. По ним вычисляют стандартное отклонение (СКО) по формуле А.4:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_l^2}{L'}}, \quad (\text{A.4})$$

где L' - количество серий, которое осталось после проверки серий на однородность.

Полученное значение S_r (σ_r) является характеристикой повторяемости методики и отражает внутрилабораторную изменчивость результатов, используется, как базовая характеристика методики в конкретной лаборатории, а также может применяться для контроля стабильности методики во времени.

2. Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности.

Проводят расчет общего среднего результатов анализа X_m по формуле А.5:

$$X_n = \frac{\sum X_{l,n}}{L}, \quad (\text{A.5}),$$

где X_n – общее среднее результатов анализа;

$X_{l,n}$ – среднее арифметическое результатов единичного анализа;

L – число независимых опытов.

Далее проводят расчет СКО результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности по формуле А.6:

$$S_{R,n} = \sqrt{\frac{\sum (X_{l,n} - X_n)^2}{L-1}}, \quad (\text{A.6})$$

где $S_{R,n}$ – СКО результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;

$X_{l,n}$ – среднее арифметическое результатов единичного анализа;

X_n – общее среднее результатов анализа;

L – число независимых опытов.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в образце, устанавливают, принимая равным $S_{R,n}$.

3. Оценка показателя правильности методики.

Рассчитывают значение смещения Θ_n как разность между средним значением результатов анализа и аттестованным значением компонента в образце по формуле А.7:

$$\Theta_n = X_n - C_n, \quad (A.7)$$

где Θ_n – смещение;

X_n – общее среднее результатов анализа;

C_n – аттестованное значение содержания компонента в образце.

Проверяют значимость вычисленного значения Θ_n по критерию Стьюдента, который рассчитывают по формуле А.8:

$$t_n = \frac{|\Theta_n|}{\sqrt{\frac{s_{R,n}^2 + \Delta_{0,n}^2}{L + \frac{3}{3}}}}, \quad (A.8)$$

где t_n – критерий Стьюдента;

Θ_n – смещение;

$s_{R,n}^2$ – дисперсия общего среднего результата;

L – число независимых опытов;

$\Delta_{0,n}$ – погрешность аттестованного значения содержания компонента в образце.

Полученное значение t -критерия сравнивают с табличным при числе степеней свободы $f=L-1$ и доверительной вероятности $P = 0,95$.

Если $t_n \leq t_{\text{табл}}$, то значение смещения незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае смещение принимают равным нулю ($\Theta=0$).

Если $t_n > t_{\text{табл}}$, то значение смещения значимо на фоне случайного разброса. В этом случае может быть рассмотрено внесение поправки на значение Θ в результаты анализа, полученные по данной методике.

При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении поправки в результаты анализа показатель правильности методики для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывают по формуле А.9:

$$\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{s_{R,n}^2}{L} + \frac{\Delta_{o,n}^2}{3}} = 1,96\sigma_c, \quad (A. 9)$$

где Δ_c – показатель правильности методики анализа;

Θ_n – смещение;

σ_c – среднеквадратичное отклонение неисключенной систематической погрешности лаборатории.

4. Оценка показателя точности методики анализа.

Показатель точности методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывают по формуле А.10:

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{R,n}^2 + \sigma_c^2}, \quad (A.10)$$

где Δ – показатель правильности методики анализа;

$\sigma_{R,n}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности;

σ_c – среднеквадратичное отклонение неисключенной систематической погрешности лаборатории.

Расчет метрологических характеристик для методики количественного определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства проводился для диапазона концентраций анализов от 0,05 до 0,1 мг/дм³.

1. Концентрация платины и палладия = 0,1 мг/дм³. Основные результаты расчета повторяемости приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Расчет показателя повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Номер серии, L=5	Результаты параллельного определения, мг/дм ³			Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L	S^2_{\max}	G_{\max}	$G_{\text{табл}}$	$S_r = \sigma_r, \text{мг/дм}^3$	$\sigma_r, \%$	Общее среднее арифметическое по 5 сериям	$S_R = \sigma_R, \text{мг/дм}^3$	$\sigma_R, \%$
	1	2	3										
Платина													
1	0,092	0,100	0,100	0,097	2,13333E-05	4,433E-05	0,4404	0,683	0,004	4,487	0,097	0,005	5,0
2	0,105	0,097	0,096	0,099	2,43333E-05								
3	0,090	0,094	0,093	0,092	4,33333E-06								
4	0,099	0,103	0,090	0,097	4,43333E-05								
5	0,098	0,095	0,100	0,098	6,33333E-06								
Палладий													
1	0,101	0,100	0,091	0,097	3,03333E-05	5,733E-05	0,6078	0,683	0,004	4,344	0,098	0,005	4,9
2	0,101	0,100	0,097	0,099	4,33333E-06								
3	0,102	0,100	0,100	0,101	1,33333E-06								
4	0,096	0,095	0,094	0,095	0,000001								
5	0,092	0,090	0,104	0,095	5,73333E-05								

Из таблицы А.1 следует, что $G_{\max} < G_{\text{табл}}$, что подтверждает гипотезу о равенстве генеральных дисперсий.

Результаты расчета показателя внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Расчет показателя правильности и точности

Θ	t	$t_{\text{табл}}$	$\pm\Delta_c, \text{мг/дм}^3$	$\pm\Delta_c, \%$	$\Delta, \text{мг/дм}^3$	$\Delta, \%$
Платина						
0,003	0,09	3,182	0,010	9,8	0,014	14
Палладий						
0,002	0,06	3,182	0,010	9,5	0,013	14

2. Концентрация платины и палладия = 0,07 мг/дм³. Основные результаты расчета повторяемости приведены в таблице А.3.

Таблица А.3 – Расчет показателя повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Номер серии, L=5	Результаты параллельного определения, мг/дм ³			Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S^2_L	S^2_{\max}	G_{\max}	$G_{\text{табл}}$	$S_r = \sigma_r, \text{мг/дм}^3$	$\sigma_r, \%$	Общее среднее арифметическое по 5 сериям	$S_R = \sigma_R, \text{мг/дм}^3$	$\sigma_R, \%$
	1	2	3										
Платина													
1	0,070	0,066	0,065	0,067	7E-06	0,000021	0,4667	0,683	0,003	4,286	0,068	0,003	4,8
2	0,070	0,067	0,065	0,067	6,33333E-06								
3	0,071	0,067	0,071	0,070	5,33333E-06								
4	0,062	0,068	0,071	0,067	0,000021								
5	0,070	0,066	0,070	0,069	5,33333E-06								
Палладий													
1	0,070	0,067	0,068	0,068	2,33333E-06	0,000019	0,4318	0,683	0,003	4,238	0,069	0,003	4,7
2	0,073	0,065	0,066	0,068	0,000019								
3	0,069	0,063	0,071	0,068	1,73333E-05								
4	0,074	0,071	0,075	0,073	4,33333E-06								
5	0,066	0,067	0,068	0,067	0,000001								

Результаты расчета показателя внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице А.4.

Таблица А.4 – Расчет показателя правильности и точности

Θ	t	$t_{\text{табл}}$	$\pm \Delta_c, \text{мг/дм}^3$	$\pm \Delta_c, \%$	$\Delta, \text{мг/дм}^3$	$\Delta, \%$
Платина						
0,002	0,06	3,182	0,007	10	0,010	14
Палладий						
0,001	0,03	3,182	0,007	10	0,010	14

3. Концентрация платины и палладия = 0,05 мг/дм³. Основные результаты расчета повторяемости приведены в таблице А.5.

Таблица А.5 – Расчет показателя повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Номер серии, L=5	Результаты параллельного определения, мг/дм ³			Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S ² _L	S ² _{max}	G _{max}	G _{табл}	S _r = σ _r , мг/дм ³	σ _r , %	Общее среднее арифметическое по 5 сериям	S _R = σ _R , мг/дм ³	σ _R , %
	1	2	3										
Платина													
1	0,050	0,046	0,049	0,048	4,33333E-06	6,333E-06	0,3276	0,683	0,002	3,933	0,048	0,002	4,4
2	0,050	0,048	0,046	0,048	4E-06								
3	0,050	0,047	0,049	0,049	2,33333E-06								
4	0,048	0,049	0,051	0,049	2,33333E-06								
5	0,050	0,047	0,045	0,047	6,33333E-06								
Палладий													
1	0,048	0,048	0,050	0,049	1,33333E-06	1,033E-05	0,5741	0,683	0,002	3,795	0,049	0,002	4,2
2	0,047	0,050	0,050	0,049	3E-06								
3	0,047	0,048	0,053	0,049	1,03333E-05								
4	0,049	0,048	0,047	0,048	0,000001								
5	0,047	0,050	0,048	0,048	2,33333E-06								

Результаты расчета показателя внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице А.6.

Таблица А.6 – Расчет показателя правильности и точности

Θ	t	t _{табл}	±Δ _c , мг/дм ³	±Δ _c , %	Δ, мг/дм ³	Δ, %
Платина						
0,002	0,06	3,182	0,006	11	0,007	14
Палладий						
0,001	0,03	3,182	0,006	11	0,007	14