

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА CONTRAA 700

© 2015 г. Ю. А. Курмачев, А. А. Пупышев, Н. Н. Адамович, О. А. Березикова

Определение элементов платиновой группы (ЭПГ) в углистых сланцах является перспективной аналитической задачей, так как они представляют собой нетрадиционное, но очень перспективное сырье для извлечения платиновых металлов.

Целью исследований было изучение возможности определения ЭПГ и золота в углистых сланцах с пределом обнаружения 0.1 нг/г при использовании группового концентрирования данных элементов и их определения методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии.

Органический углерод (содержание до нескольких массовых процентов) обволакивает микрочастицы минералов благородных металлов, вследствие чего эти минералы становятся практически инертными к действию кислот. Термическая обработка позволяет удалить углеродистую пленку с поверхности минерала, что делает возможным перевод его в раствор [1]. Поэтому особое внимание необходимо уделять операциям, связанным с подготовкой углистых сланцев к инструментальному анализу. Для определения оптимальной температуры стадии термической обработки в целях удаления углеродистого вещества из пробы был проведен термический анализ стандартного образца углистого сланца марки СЛг-1 с помощью термоанализатора Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer. Экспериментальные данные показали, что полное выгорание углерода происходит в интервале температур 800–850°C, вследствие чего становится возможным успешное переведение минерального остатка в раствор.

В качестве основных способов разложения проб углистого сланца марки СЛг-1 после их предварительного обжига были выбраны автоклавное кислотное вскрытие с применением микроволнового излучения и традиционный нагрев на электрической плитке. Экспериментально показано, что вскрытие с применением микроволнового излучения предпочтительнее для определения ЭПГ и золота из углистых сланцев, так как в данном способе достигается более полная степень вскрытия пробы по сравнению с нагревом на плитке, а также сокращается время вскрытия примерно в два раза. Степень вскрытия проб контролировали методом масс-

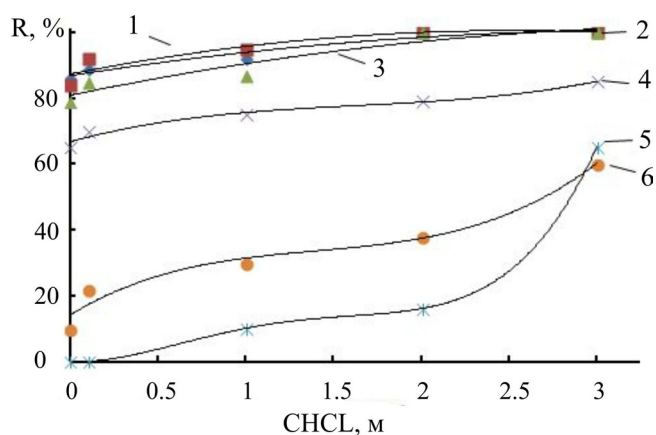
спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с помощью спектрометра ELAN-9000 фирмы Perkin Elmer, позволяющего проводить одновременный высокочувствительный многоэлементный анализ в присутствии матрицы пробы.

Следует отметить, что после проведения кислотного вскрытия геологических материалов, содержащих сложную матрицу, с использованием автоклавов и микроволнового излучения наблюдается очень сильное завышение результатов определения ЭПГ методом ИСП-МС, что связано не только с изобарными наложениями изотопов других элементов, но и со спектральными наложениями полиатомных ионов, образуемых в индуктивно-связанной плазме с компонентами рабочего газа, воды и проб. Экспериментально установлено, что при измерении моноэлементных растворов мешающих элементов (Sr, Zr, Cu, Cd, Rb, Y, Hf, Zn) происходит появление значимых сигналов практически на каждом изотопе определяемого ЭПГ. Для учета данных спектральных помех в методе ИСП-МС для золота, рутения и платины можно использовать математические уравнения связи, учитывающие естественную распространенность изотопов мешающих элементов и распространенность их некоторых полиатомных ионов. Однако в случае палладия и родия такой учет оказалось сделать невозможным, поэтому для их высокочувствительного определения методом ИСП-МС нужно использовать приборы с реакционно-столкновительной ячейкой.

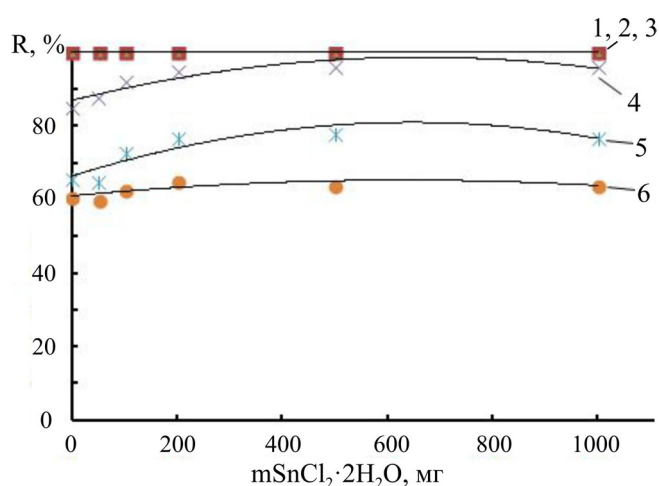
Необходимым условием выполнения исследования является групповое извлечение и концентрирование ЭПГ и золота из анализируемых растворов. В качестве реагента для отделения от матрицы пробы и концентрирования определяемых элементов был выбран полимерный гетероцепной комплексообразующий S,N-содержащий сорбент (бис((пергидро(1.3.5-дифтазин))-5-ил)-этан). В состав матрицы сорбента входят атомы серы, азота и углерода. Эти сорбенты обладают большой селективностью и емкостью для концентрирования ЭПГ, что связано с промежуточной координацией сорбируемых элементов через азот, а также большей разветвленностью и, соответственно, увеличенной поверхностью сорбента. Механизм сорбции – ком-

Таблица 1. Аналитическая линия определяемого элемента

Элемент	Аналитическая линия, нм
Au	242.795
Pd	244.791
Pt	265.945
Rh	343.489
Ru	349.895
Ir	208.882

**Рис. 1.** Зависимость степени сорбции ЭПГ и золота R полимерным гетероцепным комплексообразующим S₃N-содержащим сорбентом (бис((пергидро(1,3,5-дигиазин))-5-ил)-этан) от кислотности раствора C_{HCl}.

1 – Au, 2 – Pd, 3 – Pt, 4 – Rh, 5 – Ru, 6 – Ir.

**Рис. 2.** Зависимость степени сорбции ЭПГ и золота R полимерным гетероцепным комплексообразующим S₃N-содержащим сорбентом (бис((пергидро(1,3,5-дигиазин))-5-ил)-этан) от количества m(SnCl₂·2H₂O) лабильной добавки SnCl₂·2H₂O к 100 см³ модельного раствора.

1 – Au, 2 – Pd, 3 – Pt, 4 – Rh, 5 – Ru, 6 – Ir.

плексообразование. Данный сорбент достаточно хорошо извлекает именно ЭПГ и золото из растворов сложных проб, не сорбируя при этом матричные компоненты [2].

Все эксперименты по оптимизации группового извлечения ЭПГ и золота, а также поиска оптимальных параметров режима работы атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра ContrAA 700 фирмы Analytik Jena для определения ЭПГ и золота проводили на модельных растворах, содержащих матричные компоненты пробы, влияющие на степень сорбции ЭПГ.

Электротермическое атомно-абсорбционное определение ЭПГ проводили в следующих экспериментальных условиях.

1. Аналитические линии определяемых элементов приведены в табл. 1.

2. Способ регистрации сигнала – амплитудный.

3. Количество пикселей для измерения аналитического сигнала – 3 пикселя в центре пика.

4. Объем дозируемой пробы – 20 мм³.

5. Растворы – солянокислые (1%-е) растворы определяемых элементов с концентрацией Pd, Pt, Rh, Ru, Ir и Au – 20 мкг/дм³, так как это соответствует кислотности растворов проб, получаемым по разработанной методике концентрирования и отделения элементов.

Для определения способности сорбента к групповому извлечению ЭПГ и золота был проведен ряд экспериментов, включающих в себя изучение зависимости степени сорбции от времени сорбции, кислотности раствора по HCl, а также количества лабильной добавки SnCl₂. Степень сорбции R (%) во всех случаях рассчитывали по формуле:

$$R = 100 - ((A1/A2)100), \quad (1)$$

где A1 – значение аналитического сигнала после сорбции, A2 – значение аналитического сигнала до сорбции.

Из рис. 1 видно, что максимальная степень сорбции ЭПГ и золота наблюдается при кислотности раствора 3М по HCl.

Из рис. 2 следует, что максимальная степень сорбции ЭПГ и золота наблюдается при добавлении 200 мг лабильной добавки SnCl₂·2H₂O. В качестве лабильной добавки был выбран хлорид олова, так как с ним образуются более лабильные оловохлоридные комплексные соединения определяемых компонентов.

На рис. 3 видно, что оптимальное значение времени сорбции ЭПГ и золота составляет 70 мин.

Для оптимизации условий группового извлечения ЭПГ и золота с использованием серу- и азотсодержащего сорбента проведено многофакторное планирование эксперимента. В качестве параметра оптимизации выбрано значение степени сорбции элементов. За факторы, оказывающие влияние на параметр оптимизации, были выбраны

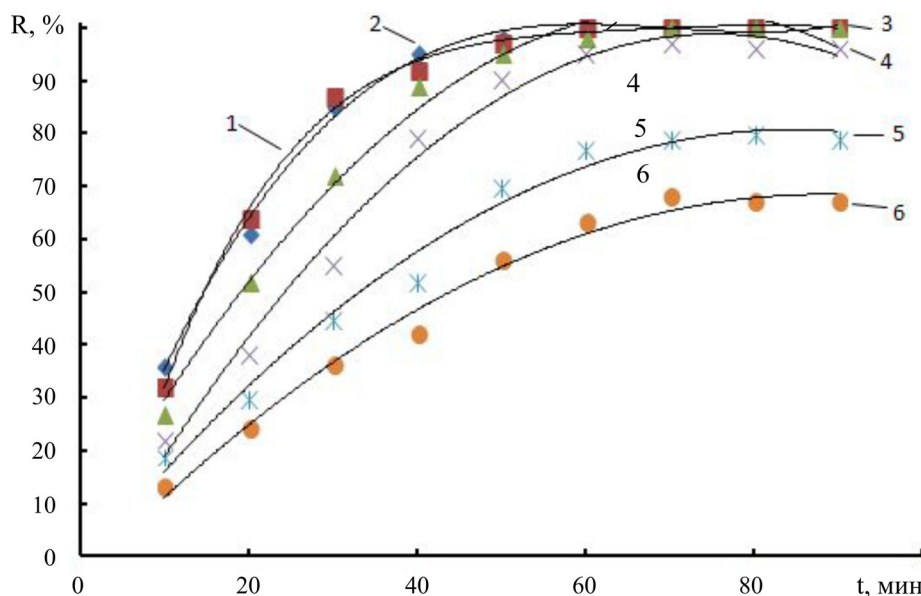


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ЭПГ и золота R полимерным гетероцепным комплексобразующим S,N-содержащим сорбентом (бис((пергидро(1,3,5-дитиазин))-5-ил-)-этан) от времени сорбции t.

1 – Pd, 2 – Au, 3 – Pt, 4 – Rh, 5 – Ru, 6 – Ir.

время сорбции, температура и кислотность раствора. Интервалы варьирования факторов представлены в табл. 2.

Полученные в ходе эксперимента данные показали, что оптимальное значение времени сорбции – 90 мин, кислотности раствора – 3М и температуры – 100°C. Групповое уравнение регрессии

$$Y = 71.89 + 2.50X_1 + 6.97X_2 + 9.95X_3 + 0.23X_1X_2 + 1.65X_2X_3 + 17.64X_1X_3 + 0.41X_1X_2X_3$$

показывает, что теоретически возможно увеличение степени сорбции определяемых элементов с увеличением значений факторов, влияющих на параметр оптимизации. Однако кислотность выше 3М приводит к растворению сорбента, что недопустимо. А нагрев водного раствора анализируемой пробы выше 100°C невозможен по физическим причинам.

В ходе проведения экспериментов были выбраны оптимальные параметры (температуры стадий сушки, пиролиза и атомизации) работы спектрометра для определения ЭПГ и золота. Полученная температурно-временная программа для определения ЭПГ и золота представлена в табл. 3.

С помощью стандартного образца углистого сланца марки СЛг-1 были оценены метрологические характеристики методики анализа (табл. 4). Достигнутые пределы обнаружения атомно-абсорбционной методики по золоту составляют 0.03, палладию – 0.05 и родию – 0.1 нг/г, что удовлетворяет поставленной цели исследований. Пределы обнаружения атомно-абсорбционной методики по платине составляют 0.6, рутению – 0.7 и иридию – 1.5 нг/г, что связано с более низ-

Таблица 2. Влияющие факторы, их основные уровни и интервалы варьирования при проведении многофакторного планирования для оптимизации стадии группового извлечения ЭПГ и золота с использованием серо- и азотсодержащего сорбента

Фактор	Основной уровень			Интервал варьирования
	-	0	+	
X ₁ (время сорбции, мин)	50	70	90	20
X ₂ (температура, °C)	80	90	100	10
X ₃ (кислотность, М)	1	2	3	1

Таблица 3. Экспериментально полученная температурно-временная программа для определения ЭПГ и золота с использованием спектрометра ContrAA 700 (графитовая печь поперечного нагрева с платформой)

Шаг	Стадия	Температура, °C					
		Au	Pd	Pt	Rh	Ru	Ir
1	Сушка	80	80	80	80	80	80
2	Сушка	90	90	90	90	90	90
3	Сушка	110	110	110	110	110	110
4	Пиролиз	800	1200	1700	1100	1400	1700
5	Атомизация	1800	2200	2200	2500	2600	2700
6	Очистка	2450	2450	2450	2600	2700	2800

кой чувствительности аналитических линий данных элементов.

Из полученных данных видно, что в результатах присутствует значимая погрешность, которая, по-видимому, не может быть обусловлена неравномерностью распределения ЭПГ в стандартном образце СЛг-1, так как в наших экспериментах применялась

Таблица 4. Метрологические характеристики методики определения

Элемент	Повторяемость y_T , %	Воспроизводимость y_R , %	Правильность $\pm D_c$, %	Точность $\pm D$, %
Au	0.5	9.6	14.5	20.4
Pd	6.7	14.1	—	—
Rh	18.0	26.5	—	—

достаточно большая навеска (600 мг). Для рассмотрения значимости погрешностей стадии концентрирования был проведен эксперимент на модельном растворе и установлено, что на данной стадии погрешность минимальна. Следовательно, основной вклад в погрешность определения вносит стадия кислотного вскрытия, для устранения которой необходимо дополнительно оптимизировать методику вскрытия проб.

Методика вскрытия проб и группового концентрирования МПГ и Au позволяет определять данные элементы также методом ИСП-МС, поскольку происходит полное отделение от матричных компо-

нентов, дающих достаточно сильные спектральные помехи, завышающие результаты анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аношкина Ю.В., Асочакова О.В. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических проб для последующего анализа методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 47–58.
2. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах / О.А. Дальнова и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 8. С. 18–22.