

На правах рукописи



**КРЮКОВ СЕРГЕЙ ВАДИМОВИЧ**

**ЭКСТРАКЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au,  
Pt, Pd ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ ПРОБЫ МЕТОДОМ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКИ С  
СУЛЬФИДНО-НИКЕЛЕВЫМ КОЛЛЕКТОРОМ**

02.00.02 - аналитическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань - 2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института имени А.М. Бутлерова государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина" и в ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых" МПР России

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
доцент Гарифзянов Айрат Ризванович

Научный консультант: академик РАЕН и МАНВШ,  
доктор химических наук,  
профессор Будников Герман Константинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Юсупов Рафаил Акмалович

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Иванов Владимир Тимофеевич

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС) им. Н.М.Федоровского.

Защита состоится «2» декабря 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К 212.051.04 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, ул. Кремлевская, 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская 18, КГУ, Научная часть

Автореферат разослан «29» октября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



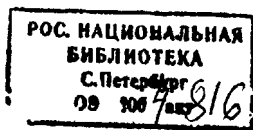
Л.Г.Шайдарова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Бедные руды служат одним из основных источников прироста запасов благородных металлов (БМ) вследствие резкого сокращения запасов богатых и легкообогатимых руд. Однако достоверное определение содержания БМ в геологических образцах бедных руд считается одной из наиболее сложных задач современной аналитической химии по нескольким причинам. Прежде всего, эти элементы являются одними из наименее распространенных в земной коре. Значительные трудности в ходе анализа вызывает высокая химическая устойчивость БМ, поэтому полнота вскрытия проб может быть достигнута только в жестких условиях - при действии агрессивных реагентов и высокой температуры. Близкие химические свойства элементов группы платиноидов усложняют анализ, в том числе и при использовании одноэлементных методов определения. Кроме того, необходимо учитывать и проблемы, возникающие при определении следовых количеств - возможные потери элементов - аналитов на отдельных стадиях анализа, а также внесение примесей в используемых реагентах.

К настоящему времени в аналитической химии БМ достигнут значительный прогресс. Разработаны способы, позволяющие определять следовые количества благородных металлов в самых разнообразных объектах с использованием современных физических методов - нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой и т.д.

В число этих методов входит и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который является одним из наиболее достоверных способов обнаружения и количественного определения тяжелых элементов практически в любых сложных соединениях. Абсолютный предел обнаружения для большинства БМ методом РФА имеет величину менее 0,1 мкг. Однако при определении этих элементов непосредственно в геологических образцах предел обнаружения достаточно высок - более 10<sup>-4</sup>%, и может быть достигнут только при наличии стандартных образцов близкого химического состава.



Поэтому до настоящего времени остается актуальным вопрос разработки доступных способов определения содержаний БМ с высокими метрологическими характеристиками в образцах бедных руд ( $C \leq 10^{-5}\%$ ).

Эта задача может быть решена с использованием комбинированных и гибридных методов анализа, основанных на сочетании разделения и концентрирования с инструментальными способами измерения аналитического сигнала.

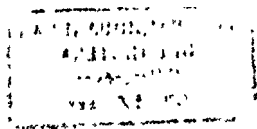
Перспективным в этом отношении представляется применение различных вариантов экстракции с использованием фосфорорганических реагентов, которые позволяют селективно отделять БМ от сопутствующих элементов и достигать высоких значений коэффициентов концентрирования.

**Цель исследования** состояла в разработке высокочувствительных комбинированных способов определения золота, платины и палладия с применением РФА, включающих пробирную плавку с сульфидно-никелевым коллектором на стадии вскрытия проб и различные варианты экстракционного концентрирования БМ фосфорорганическими экстрагентами.

**Научная новизна работы.** Впервые установлена возможность использования новых  $\alpha$ -аминофосфорильных соединений в качестве экстрагентов для группового концентрирования Au(III), Pd(II) и Pt(IV) из сульфатно-хлоридных растворов. На основе экспериментальных данных определены рабочие условия для отделения БМ от сопутствующих элементов, присутствующих в матрицах объектов.

Пробирная плавка с сульфидно-никелевым коллектором и экстракция  $\alpha$ -аминофосфонатами обеспечивают необходимую полноту извлечения БМ из геологических образцов для последующего рентгенофлуоресцентного определения.

**Практическая значимость.** Разработана экстракционно-рентгенофлуоресцентная методика определения золота, палладия и платины в геологических образцах бедных руд с пределами обнаружения **Au -  $4 \cdot 10^{-6}\%$ , Pt -  $5 \cdot 10^{-6}\%$ , Pd -  $8 \cdot 10^{-6}\%$** . Методика оформлена в качестве стандарта предприятия (СП ЦНИИгеолнеруд 36А-18-02) и направлена для утверждения в качестве отраслевой методики МПР РФ.



Методика использована для определения содержания благородных металлов в медьсодержащих песчаниках и вмещающих углеродсодержащих породах, а также при разработке стандартных образцов состава углеродистых пород СЧС-1 и СЛГ-1.

Создана компьютерная система управления процессом измерения и обработки результатов для одноканального сканирующего спектрометра VRA-30 и соответствующее программное обеспечение на платформе IBM PC.

На защиту выносятся:

- Способ предварительной подготовки геологических проб различного состава, включающий пробирную плавку с сульфидно-никелевым коллектором.
- Условия экстракционного концентрирования Au(III), Pd(II) и Pt(IV) *α*-аминофосфорильными соединениями.
- Методика определения содержания БМ, основанная на вскрытии проб пробирной плавкой с сульфидно-никелевым коллектором, растворении королька в кислотах, экстракционном отделении БМ, выпаривании экстракта на пористой подложке и последующем измерении сигнала рентгеновской флуоресценции.
- Компьютерная система управления процессом измерения и обработки результатов для одноканального сканирующего спектрометра VRA-30 и соответствующее программное обеспечение на платформе IBM PC.

Апробация работы и публикации. Результаты работы обсуждались на XVI Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Екатеринбург 1996), XI Международной конференции по химии фосфорорганических соединений (Казань, 1996), Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997), Международной конференции по аналитической химии (Алма-Аты, 1998), Всероссийском совещании «Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых» (Казань, 1999), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 1999), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001), II Международном Сибирском геоаналитическом семинаре «Intersibgeochem» (Иркутск, 2001), XV Международной

конференции по органометаллической химии (Цюрих, 2003), XVI Уральской конференции по спектроскопии (Новоуральск, 2003).

По результатам работы опубликованы 3 статьи и 12 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, выводов и списка цитированной литературы из 105 наименований.

Диссертация изложена на 139 стр. печатного текста, содержит 24 рисунка, 11 таблиц и 2 приложения объемом 20 стр.

Работа выполнена в соответствии с основным научным направлением химического факультета Казанского государственного университета «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений» и госбюджетной темой Минобразования РФ «Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других элементов, и разработка на его основе эффективных методов синтеза новых типов веществ (рег. № 01200106137)» и в рамках выполнения ЦНИИгеолнеруд целевых комплексных программ «Исследования минерального сырья России. Методы, техника, технология» (приказ Комитета по геологии и использованию недр №39 от 02.03.92 г.) и «Стандартизация, метрология и сертификация в области геологического изучения недр» (постановление коллегии МПР РФ от 24.02.95 №3-1).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Экспериментальная часть**

Измерение сигнала рентгеновской флуоресценции проводилось на одноканальном сканирующем спектрометре VRA-30 фирмы "Карл Цейс". Режимы измерений приведены в табл. 1. В качестве аналитических были выбраны линии **Au L $\alpha$ , Pt L $\alpha$ , Pd K $\alpha$ <sub>2</sub>**. Для возбуждения аналитических линий использовали рентгеновскую трубку с Mo-анодом, режимы работы трубки 60 kV и 30 mA. Отметим, что переход

на W-анод не улучшает возможности анализа Pd, но значительно ухудшает определение Au и Pt. Использовали кристалл-анализатор LiF (220), обладающий лучшим, чем у LiF (200) разрешением линий Au  $L\alpha_1$ , Zn  $K\beta_1$ , Pt  $L\alpha_1$ . Время измерения каждой аналитической линии составило 200 сек., фон «под линией» определялся по некогерентно рассеянному Mo  $K\alpha_{1,2}$  излучению трубки.

Таблица 1. Условия измерения сигналов рентгеновской флуоресценции.

Элемент	Линия	Кристалл	Порядок	Коли-матор	Абсорбер	Детектор	Окно, %	$2\theta$ , град.	Время, сек.
Au	$L\alpha_1$	LiF(220)	1	1	1	SD	100	53.23	200
Pt	$L\alpha_1$	LiF(220)	1	1	1	SD	100	54.87	200
Pd	$K\alpha_{1,2}$	LiF(220)	1	1	1	SD	100	23.69	200
Zn	$K\beta_1$	LiF(220)	1	1	1	SD	100	54.07	100
Mo	$K\alpha^{нк}$	LiF(220)	1	1	1	SD	100	30.08	100

Прямое (без предварительного химического концентрирования) определение благородных металлов в геологических образцах чаще всего проводится в порошковых излучателях. Была проведена оценка толщины излучателей, обеспечивающая получение насыщенных слоев в случае прямого определения золота, платины и палладия в силикатной матрице при выбранных условиях анализа. Результаты оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка толщины насыщенных слоев.

элемент	линия	$\mu_1^{M\alpha_1}$ , см <sup>2</sup> /г	$\mu_1^{M\alpha_2}$ , см <sup>2</sup> /г	$\rho d_{0.2}$ , г/см <sup>2</sup>	$d_{0.2}$ , см
Au	$L\alpha_1$	3,95	20,6	0,13	0,053
Pt	$L\alpha_1$	3,95	22,3	0,12	0,050
Pd	$K\alpha_{1,2}$	0,62	2,18	1,16	0,46

Отметим, что толщины насыщенных слоев небольшие и легко достигаются при анализе порошковых излучателей. В результате не всегда может быть обеспече-

на представительность проб. Так, для излучателей диаметром 2 см масса анализируемого слоя для золота и платины не превысит 0,5 г.

Другим предельным случаем является анализ в тонком излучателе г, такой поверхностной плотностью  $\rho d$ , при которой можно пренебречь поглощением в нем первичного и флуоресцентного излучений. Была проведена оценка толщины излучателей, обеспечивающая получение тонких слоев при определении золота, платины и палладия в концентратах после предварительной экстракции  $\alpha$ -аминофосфонатами. Результаты оценки тонких слоев для 10%-ного приближения приведены в таблице 3.

Таблица 3. Оценка толщины тонких слоев.

элемент	линия	$\mu_1^{\text{экс}},$ см <sup>2</sup> /г	$\mu_r^{\text{экс}},$ см <sup>2</sup> /г	$\rho d_{\text{толк}},$ г/см <sup>2</sup>	$d_{\text{толк}},$ см
Au	L $\alpha_1$	1,37	7,20	0,016	0,020
Pt	L $\alpha_1$	1,37	7,80	0,015	0,019
Pd	K $\alpha_{1,2}$	0,35	0,87	0,11	0,17

Необходимо отметить, что для выполнения критерия тонкого слоя объем экстрагента должен быть менее 0,1 мл (при плотности экстрагента около 0,9 г/см<sup>3</sup>).

Важной задачей при анализе благородных металлов методом РФА является достижение необходимых пределов обнаружения. Эта проблема остается актуальной и при анализе излучателей после химического концентрирования.

Была проведена оценка пределов обнаружения золота, платины и палладия в концентратах после предварительной экстракции. Поскольку анализ ведется в тонких и промежуточных слоях, и вся площадь излучателя попадает в анализируемую область, в качестве определяемой величины используется абсолютное содержание элемента в излучателе. В случае анализа образцов с низкими содержаниями элементов-аналитов погрешности за счет «плохой статистики» намного превышают инструментальные погрешности, и для оценки пределов обнаружения можно использовать выражение:



$$C_A^{no} = 3 \frac{C_A}{I_A} \sqrt{2 \frac{I_\phi}{t}}, \quad (1)$$

где  $\frac{C_A}{I_A}$  - удельная интенсивность аналитической линии элемента  $A$ ,

$I_\phi$  - интенсивность фона,

$t$  - время экспозиции аналитической линии и фона.

При выбранных условиях анализа пределы обнаружения составили  $C_{Au}^{no} = 0,23 \text{ мкг}$ ,  $C_{Pt}^{no} = 0,29 \text{ мкг}$ ,  $C_{Pd}^{no} = 0,72 \text{ мкг}$ .

Найденные значения пределов обнаружения представляют собой теоретически возможные минимумы исходя из статистической природы рентгеновского излучения.

Реальный предел обнаружения рассчитывается как утроенная среднеквадратическая погрешность определения низких содержаний в наборе из  $n$  проб:

$$C_A^{no} = 3\sigma_{C_A} = 3 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{A_i}^{эк} - C_{A_i})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

Для определения реальных пределов обнаружения благородных элементов была проанализирована группа из одиннадцати проб, причем для каждой пробы измерение проводили два раза. Значения пределов обнаружения, рассчитанных по формуле (2), составили:  $C_{Au}^{no} = 0,45 \text{ мкг}$ ,  $C_{Pt}^{no} = 0,53 \text{ мкг}$ ,  $C_{Pd}^{no} = 0,78 \text{ мкг}$ .

Была проведена экспериментальная проверка возможности снижения пределов обнаружения **Au** и **Pt** с помощью фильтрации первичного излучения трубки. Результаты представлены в таблице 4.

В случае «плохой статистики» предел обнаружения пропорционален отношению  $\sqrt{I_\phi}/I_A$ . Можно отметить, что фильтрация первичного излучения приводит к некоторому уменьшению пределов обнаружения **Au** и **Pt**. Однако этот эффект незначительный, что свидетельствует о большом вкладе в возбуждение аналитических линий не только характеристического излучения трубки, но и тормозной составляющей. Оптимальная толщина **A1**-фильтра составила 0,3 мм.

Таблица 4. Результаты фильтрации первичного излучения.

Al-фильтр, мм	Au			Pt		
	$I_{Au}^{omn}$	$I_{\phi}^{omn}$	$\frac{\sqrt{I_{\phi}}}{I_{Au}}$	$I_{Pt}^{omn}$	$I_{\phi}^{omn}$	$\frac{\sqrt{I_{\phi}}}{I_{Pt}}$
Нет	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	0,86	0,55	0,87	0,83	0,52	0,87
0,2	0,73	0,33	0,79	0,69	0,31	0,81
0,3	0,61	0,22	0,76	0,60	0,23	0,79
0,4	0,53	0,17	0,78	0,51	0,17	0,81
0,5	0,46	0,14	0,84	0,43	0,14	0,88
0,6	0,39	0,12	0,89	0,37	0,12	0,93
0,7	0,34	0,10	0,93	0,33	0,10	0,97

Было установлено, что зависимость между интенсивностью аналитических линий и содержанием анализируемых элементов практически прямолинейна в диапазоне содержаний 0-60 мкг (рис.1).

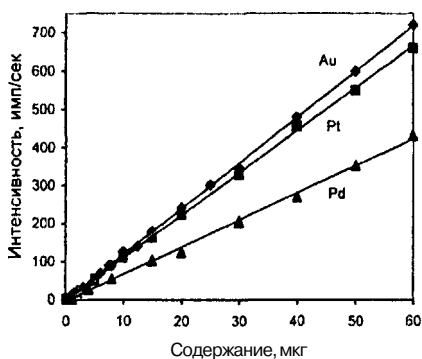


Рис. 1. Зависимость интенсивности аналитических линий от содержания определяемых элементов.

### Блок связи VRA-30 и IBM PC

Спектрометр VRA-30 первоначально был укомплектован ЭВМ "Электроника-60" и пакетом математического обеспечения FLAP-30E. В настоящее время компьютерное и программное обеспечение VRA-30 не соответствует его возможностям, так как развитие компьютерных технологий опережает развитие существующей приборной базы.

Для расширения возможностей аналитического комплекса VRA-30, повышения точности анализа, улучшения надежности работы спектрометра и представления результатов был создан блок связи спектрометра с компьютером типа IBM PC и разработано программное обеспечение для управления прибором и обработки результатов измерений.

Для осуществления связи спектрометра с компьютером изготовлена интерфейсная плата на основе микросхемы параллельного обмена данными 580BB55, а также TTL микросхем серий 555 и 1533, обладающих малой потребляемой мощностью, подключаемая к системной шине ISA PC.

Программное обеспечение написано на языке Borland Delphi (с элементами кодов ассемблера), включает в себя управление от компьютера к спектрометру и базируется на процедурах обслуживания платы интерфейса и приема/передачи кодов управления спектрометром.

В результате стало возможным использовать различные способы сглаживания и выделения аналитических линий (рис. 2), проводить автоматический учет фона и наложения мешающих линий (Zn K $\beta$ ).

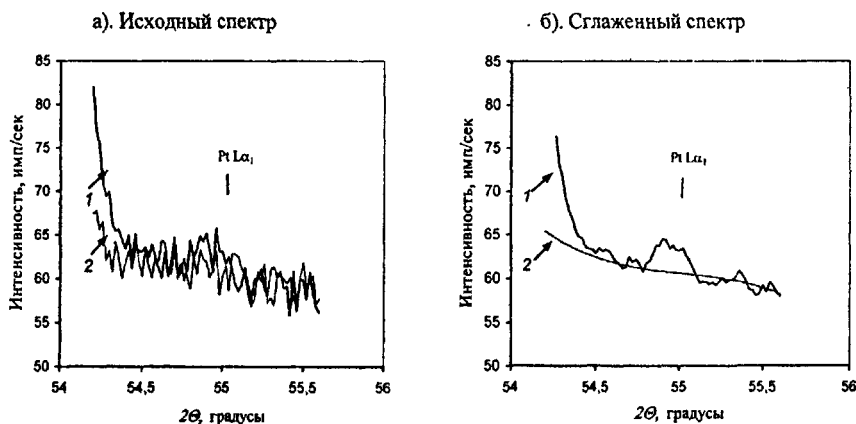


Рис. 2. Исходный и сглаженный спектры в области аналитической линии Pt.  
1 - образец  $C_{Pt}=0,2$  мкг; 2 - фоновый образец

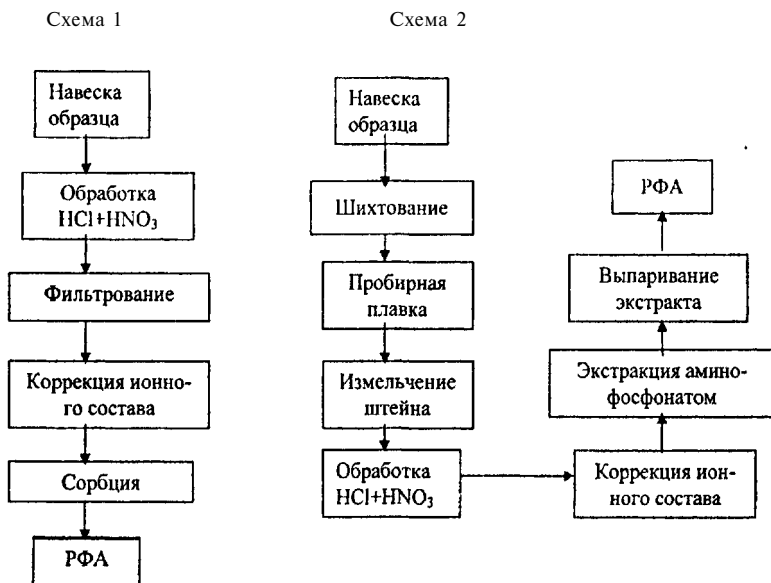
### Схемы проведения анализов.

Наиболее часто используемая схема анализа приведена на рис. 3 и включает следующие основные этапы:

1. Кислотное вскрытие образцов путем обработки смесью кислот.
2. Отделение полученного раствора от нерастворимых частиц.
3. Создание необходимого ионного состава раствора
4. Выделение благородных металлов на сорбенте.

Опыт работы по этой схеме выявил некоторые недостатки. Прежде всего, это касается использованного способа вскрытия пробы. Кислотное вскрытие не всегда обеспечивает количественное растворение золота и платиновых металлов, успешность его проведения сильно зависит от природы образца. В то же время сопутствующие элементы (железо, медь и другие цветные металлы) количественно переходят в раствор и могут оказывать мешающее влияние на сорбционное концентрирование. Кроме того, этим методом трудно работать с большими навесками.

Рис. 3 Схемы проведения анализов



При разработке новой схемы анализа (схема 2) мы исходили из следующих предпосылок:

1. Возможность работать с большими (до 100 г) навесками образцов.
2. Вскрытие пробы должно обеспечить высокую степень извлечения золота и платиновых элементов
3. Желательно произвести полное удаление матричных элементов в процессе концентрирования.
4. Полученный образец-излучатель должен содержать все благородные металлы и иметь минимальный уровень фонового излучения.
5. Методика должна быть доступной и экспрессной.

Предложенная схема включает следующие стадии: пробирную плавку с сульфидно-никелевым коллектором, растворение королька, экстракционное отделение благородных металлов от никеля и других сопутствующих элементов, приготовление образца-излучателя, измерение сигнала рентгеновской флуоресценции

#### Пробирная плавка с сульфидно-никелевым коллектором.

До настоящего времени наиболее эффективным способом вскрытия минералов и руд, содержащих благородные металлы, остается пробирная плавка.

Существуют различные варианты проведения этого процесса, но все они включают две стадии: шихтование (смешение измельченной и взвешенной пробы с необходимыми количествами флюса, коллектора и других вспомогательных веществ) и последующую плавку при заданной температуре. В результате пробирной плавки элементы матрицы переходят в шлак, а благородные металлы концентрируются в виде сплава с коллектором. Наиболее часто в качестве коллектора используют свинец, реже - олово, серебро, медь.

Относительно недавно показана перспективность применения в качестве коллектора сульфида никеля  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (никелевый штейн), обладающего высокой степенью извлечения золота и всех металлов платиновой группы, низкой температурой плавления (около  $800^\circ\text{C}$ ), возможностью работы с большими навесками. Анализируемый материал может содержать значительные количества меди и никеля; не требу-

ется предварительная обработка проб. Последующая обработка королька при использовании инструментальных методов определения предусматривает растворение его в минеральных кислотах. В этом отношении данный коллектор также более предпочтителен, поскольку сульфат и хлорид никеля, в отличие от солей свинца, хорошо растворимы в воде.

После проведения плавки королек отделяется от шлака, взвешивается, измельчается и затем растворяется путем последовательной обработки концентрированной HCl и царской водкой. Полученный раствор содержит, помимо никеля и хлоридных комплексов благородных металлов, небольшие количества железа, меди и других цветных металлов.

### **Экстракционное отделение золота, палладия и платины.**



Для отделения благородных металлов от сопутствующих элементов предлагается использовать жидкостную экстракцию. Перспективными экстрагентами для группового выделения благородных металлов из кислых растворов сложного состава, как было установлено, являются новые реагенты - *α*-аминофосфонаты. Эти соединения количественно извлекают Au(III), Pd(II) и Pt(IV) в органическую фазу в виде внешнесферных комплексов.

При этом ионы никеля (II), меди (II), железа (II) и (III), кобальта (II), щелочных и щелочноземельных металлов, лантаноидов, алюминия (III) не экстрагируются аминофосфонатами. В настоящей работе был испытан ряд соединений этого класса, структурные формулы и физические константы которых приведены в табл. 5.

Ряд экстрагируемости БМ аминофосфонатами для указанных элементов имеет следующий вид: Au(III) > Pd(II) > Pt(IV). Поэтому при поиске оптимальных условий концентрирования основное внимание уделялось достижению количественного извлечения платины (IV).

При экстракции аминофосфорильными соединениями степень извлечения (E,%) Pt(IV) при увеличении концентрации HCl до 0,1 М возрастает и достигает максимума, а затем монотонно уменьшается (рис. 4).

Таблица 5. Физические константы использованных аминофосфорильных соединений.

№	Формула соединения	Т.кип., °С (р, мм рт. ст.) или т.пл., °С	$n_D^{20}$	$d^{20}$	$\delta_{P31}$ , м.д.
1.	$(C_5H_{11}O)_2P(O)CH_2N$ 	140-143(0.23)	1,4601	0,9816	22
2.	$(C_6H_{13})_2P(O)CH_2N$ 	170-173(0.2)	1,4788	1,1666	39
3.	$(i-OctO)_2P(O)C(CH_3)_2NHC_6H_{13}$	-	1,4705	0,9785	26
4.	$(i-OctO)_2P(O)CH_2N(C_4H_9)Oct$	-	1,4430	-	25

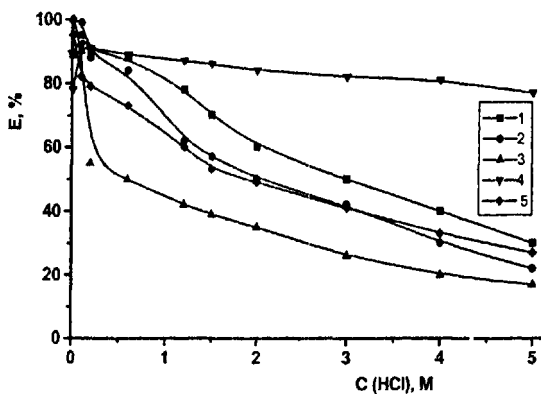


Рис. 4. Влияние кислотности водной фазы на степень извлечения (E, %) Pt(IV) при экстракции 0,1 М растворами аминофосфорильных соединений при отношении объемов фаз  $V_B:V_0 = 5:2$ . Реагенты: 1 - (I); 2 - (II); 3 - (III); 4,5 - (IV). Разбавители 1,2,3,5 - хлороформ, 4 - толуол.

Из приведенных данных следует, что наиболее перспективными следует признать  $\alpha$ -аминофосфонаты I и IV, которые и были использованы в дальнейшей работе.

Следует отметить, что количественное извлечение Pt(IV) даже указанными экстрагентами наблюдается при сравнительно низких концентрациях HCl - около 0,1 М. При анализе реальных объектов растворы, полученные в результате вскрытия

проб, содержат более высокие концентрации минеральных кислот. Увеличить степень извлечения можно путем повышения концентрации реагента, однако это будет приводить к ухудшению свойств образцов-излучателей.

Перспективным путем повышения степени извлечения является изменение ионного состава анализируемого раствора, т.е. замена хлорид-ионов на анионы кислот, которые плохо экстрагируются аминифосфонатами. Наиболее подходящими для этих целей являются сульфатно-хлоридные среды, поскольку  $\text{H}_2\text{SO}_4$  экстрагируется аминифосфонатами значительно хуже  $\text{HCl}$ . Такие растворы получаются добавлением концентрированной серной кислоты при выпаривании анализируемого раствора до влажных солей.

С учетом этого было изучено влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водной фазе на степень извлечения платины.

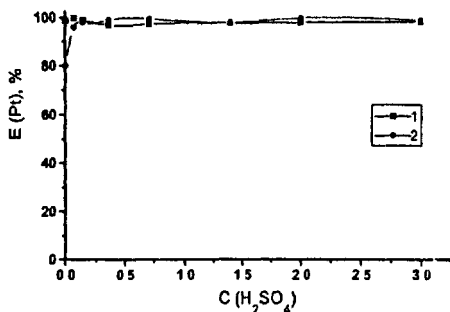


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты в водной фазе на степень извлечения  $\text{Pt(IV)}$  0,1 М растворами экстрагентов I (1) и IV (2) из сульфатно-хлоридных сред. Отношение объемов фаз  $V_{\text{в}}:V_{\text{о}} = 5:2$ . Разбавитель - хлороформ(1) и толуол(2).  $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$ .

Представленная на рис. 5 зависимость указывает на отсутствие мешающего влияния серной кислоты при экстракции платины. В широком диапазоне концентраций степень извлечения платины остается постоянной. Следовательно, отпадает необходимость строго устанавливать кислотность при проведении анализов.



Кислые сульфатно-хлоридные растворы, таким образом, оказываются предпочтительными для экстракционного концентрирования платины с применением *α*-аминофосфорильных соединений,

Было определено, что время установления экстракционного равновесия не превышает 5 минут.

При сочетании РФА с жидкостной экстракцией возникает проблема перевода экстракта в твердый излучатель. Экстракт может быть минерализован, однако здесь возможны потери на стадии озоления. В настоящей работе был использован следующий способ приготовления излучателей: экстракт выпаривали до объема 0,5 мл, а затем количественно переносили пипеткой по каплям на диск из фильтровальной бумаги, обогреваемый потоком теплого воздуха.

Для установления степени влияния сопутствующих элементов был проведен анализ искусственных смесей, содержащих значительные избытки этих элементов. Результаты, представленные в табл. 6, свидетельствуют о том, что перечисленные элементы не переходят в органическую фазу и не оказывают мешающего влияния.

Таблица 6. Оценка влияния сопутствующих элементов.

Концентрация сопутствующих элементов в водной фазе, М.				n	Введено, мкг			Найдено, мкг		
Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)
0	0	0	0	4	12,5	12,5	9,7	12,6±0,7 s=0,4 s <sub>r</sub> = 0,034	12,3±0,2 s=0,15 s <sub>r</sub> = 0,012	10,0±0,5 s=0,34 s <sub>r</sub> = 0,03
0,2	0,2	0,2	0,2	4	0	5,0	0	-	4,90±0,11 s=0,07 s <sub>r</sub> = 0,014	-
0,2	0,2	0,2	0,2	4	0	10,0	0	-	10,2±0,4 s=0,3 s <sub>r</sub> = 0,028	-
0,1	0,1	0,5	0,1	5	106	350	120	110±3 s=3 s <sub>r</sub> = 0,027	357±14 s=11 s <sub>r</sub> = 0,03	117±3 s=2,6 s <sub>r</sub> = 0,022

### Экстракционно-РФА определение БМ в стандартных и контрольных образцах

Правильность разработанной методики была доказана анализом стандартных образцов ВТ-1, ХО-1. Результаты определения представлены в табл. 7.

Таблица 7. Результаты определения Au, Pt, Pd в стандартных образцах.

Образец	Найдено, г/г			Аттестованные содержания, г/г		
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
ВТ-1	0,26±0,02 s = 0,028 s <sub>r</sub> = 0,11 n = 7	2,37±0,22 s = 0,29 s <sub>r</sub> = 0,12 n = 7	6,24±0,35 s = 0,47 s <sub>r</sub> = 0,08 n = 7	0,26±0,04	2,5±0,3	6,1±0,5
ХО-1	0,07±0,02 s = 0,017 s <sub>r</sub> = 0,23 n = 5	0,40±0,06 s = 0,07 s <sub>r</sub> = 0,17 n = 5	0,68±0,10 s = 0,12 s <sub>r</sub> = 0,17 n = 5	0,07±0,01	0,43±0,09	0,75±0,17

Допустимые относительные среднеквадратические отклонения, фактические относительные среднеквадратические отклонения, запас точности для Au и Pt были найдены по результатам анализа образцов с известными содержаниями по независимому методу III категории точности (табл. 8).

Таблица 8.

Элемент	Диапазон измерений, г/г	Относительные среднеквадратические отклонения		Запас точности Z
		$\sigma_{Dr}$	$\sigma_{(M),r}$	
Au	0,10 – 0,19	30	11,0	2,7
Pt	0,50 – 0,99	27,3	17,5	1,6
Pt	0,20 – 0,49	30		1,7

Одной из наиболее сложных и актуальных задач современной аналитической химии является определение благородных металлов в углеродистых породах, что связано с высокой химической устойчивостью комплексов, образованных ими с органическими компонентами матрицы. До настоящего времени пробирная плавка с

сульфидно-никелевым коллектором для вскрытия проб таких пород не использовалась. В то же время, исходя из высокого химического сродства благородных металлов к сере, можно предположить, что при высоких температурах сера и сульфиды никеля могут вызвать деструкцию органометаллических соединений.

В связи с этим была изучена возможность применения разработанной методики для вскрытия и анализа проб углеродистых пород на примере образцов СЛГ-1 и СЧС-1, которые рассматривались как кандидаты в стандартные образцы черносланцевых пород.

Результаты анализа черносланцевых пород приведены в таблицах 9,10.

Табл. 9. Результаты определения БМ в образце СЛГ-1

Элемент	Найдено, г/т	Аттест., г/т	S	S <sub>r</sub>	n
Au	2,28±0,22	2,5±0,3	0,38	0,17	11
Pt	0,15±0,05	-	0,09	0,57	13
Pd	0,82±0,31	-	0,57	0,70	13

Табл. 10. Результаты определения БМ в образце СЧС-1

Элемент	Найдено, г/т	Аттест., г/т	S	S <sub>r</sub>	n
Au	0,14±0,05	0,10±0,02	0,07	0,46	7
Pt	0,11±0,06	-	0,08	0,72	7
Pd	0,44±0,21	-	0,28	0,65	7

Найденные содержания Au хорошо согласуются с аттестованными значениями

Определение металлов платиновой группы в СЛГ-1 и СЧС-1 проводилось большим числом лабораторий. При этом полученные результаты по Pt и Pd варьировались от сотых долей г/т до десятков г/т.

С учетом того факта, что содержание Pt и Pd в этих образцах не удалось аттестовать, результаты данной работы представляют интерес для дальнейших исследований состава углеродсодержащих пород.

## ВЫВОДЫ

1. Определены рабочие условия измерения интенсивностей рентгеновской флуоресценции аналитических линий золота, платины, палладия в концентрациях. Установлено, что применение Мо-анода трубки позволяет достичь более низких пределов обнаружения по сравнению с W-анодом при определении золота и платины. Использование кристалл-анализатора LiF(220) вместо LiF(200) позволяет полнее учитывать наложение аналитических и мешающих линий без потери чувствительности. Фильтрация первичного излучения рентгеновской трубки снижает предел определения золота и платины.
2. Установлено, что *a*-аминофосфорильные соединения количественно извлекают золото (III), палладий (II) и платину (IV) из кислых хлоридно-сульфатных сред и являются эффективными реагентами для группового экстракционного концентрирования и отделения благородных металлов от сопутствующих элементов.
3. Разработан экстракционно-рентгенофлуоресцентный способ определения золота, платины и палладия в геологических образцах бедных руд после вскрытия проб пробирной плавкой с сульфидно-никелевым коллектором с абсолютными пределами обнаружения менее 1 мкг.
4. Показана возможность использования пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором для вскрытия проб черносланцевых пород. С использованием разработанного способа проведено определение золота, палладия и платины в стандартных образцах СЛГ-1 и СЧС-1.
5. Создан блок связи рентгеновского спектрометра VRA-30 с компьютерами типа IBM PC и разработано программное обеспечение для управления процессом измерения и обработки результатов. Разработанная система прошла апробацию при решении различных аналитических задач и успешно используется в настоящее время.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях**

1. Гарифзянов А.Р. Концентрирование Pd(II) и Pt(IV) экстракцией квазижидкими эмульсиями для последующего рентгенофлуоресцентного определения / А.Р.Гарифзянов, С.В.Крюков, Н.И.Савельева и др. // XVI Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 1996: Тез. докл. - М.: ТО "МНПП Текст", 1996. - С. 149.
2. Гарифзянов А.Р. Экстракция Pd(II), Pt(IV), Au(III) *a*-аминофосфонатами из хлоридных сред / А.Р.Гарифзянов, С.В.Крюков, В.Ф.Торопова и др. // XVI Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 1996: Тез. докл. - М.: ТО "МНПП Текст", 1996. - С. 89.
3. Garifriyanov A.R. The extraction of noble metals with *a*-arainophosphonates / A.R.Garifzianov, S.V.Zakharov, S.V.Krakov // XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds. Kazan, Russia. 1996: Abstracts - P. 236.
4. Krukov S.V. Gold, platinum and platinum group metals determination with XRF method after concentrating by different methods. Comparative analysis / S.V.Krukov, M.G.Gabdullin, S.V.Zakharov // International Congress on Analytical Chemistry. Moscow, Russia. 1997: Abstracts - L55.
5. Гарифзянов А.Р. Экстракционные и кислотно-основные свойства *a*-аминофосфонатов и *a*-аминофосфиноксидов / А.Р.Гарифзянов, С.В.Захаров, С.В.Крюков и др. // Международная конференция по аналитической химии: Тез. докл. - Алматы, 1998.-С. 123.
6. Крюков С.В. Экстракционно-РФСА определение золота, платины и палладия после пробирной плавки с использованием в качестве коллектора сульфида никеля / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов /7 Международная конференция по аналитической химии: Тез. докл. - Алма-Аты, 1998. - С. 124.
7. Крюков С.В. Определение Au, Pt, Pd методом РСФА с использованием различных способов концентрирования / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов // Всероссийское совещание "Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых": Тез. докл. - Казань: КГУ, 1999. - С. 79-80.
8. Крюков С.В. РСФА определение благородных металлов после вскрытия пробы

- методом микропробирной плавки / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов // Всероссийское совещание "Методы аналитических и технологических исследований неметаллических полезных ископаемых": Тез. докл. - Казань: КГУ, 1999., - С. 81.
9. Крюков С.В. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение благородных металлов в бедных рудах / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов // Разведка и охрана недр. - 2000. - №9. - С. 20-23.
10. Гарифзянов А.Р. Основные принципы экстракции квазижидкими эмульсиями. Применение для концентрирования ионов тяжелых металлов в РСФА / А.Р.Гарифзянов, С.В.Крюков, В.Ф.Торопова и др. // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. научн. трудов, посвященный юбилею профессора В.Ф.Тороповой. - Казань: КГУ, 2000. - С. 83-94.
11. Крюков С.В. Экстракционно-РФСА определение микроколичеств золота, палладия и платины в геологических образцах после вскрытия проб методом пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов // XVII Международное Чернявское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. - М., 2001. - С. 156.
12. Крюков С.В. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение золота, палладия и платины в углеродистых породах / С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов // 2-й Международный Сибирский геоаналитический семинар «Intersibgeochem»: Тез. докл. - Иркутск, 2001. - С. 167.
13. Гайнутдинова Д.Ф. Экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение селена / Д.Ф.Гайнутдинова, С.В.Крюков, А.Р.Гарифзянов и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2001. - Т.67.№8. - С.6-8.
14. Cherkasov R.A. The Selective Separation of the Noble Metals via Their o> Aminophosphoryl Compounds Complexes / R.A.Cherkasov, A.R.Garifzjanov, S.V.Krukov // XV<sup>th</sup> FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry. Zurich, Switzerland. 2003: Abstracts - OP36.
15. Крюков С.В. Компьютерная система управления и обработки результатов анализа РСФА спектрометра VRA-30 на платформе IBM PC / С.В.Крюков, М.Г.Габдуллин // XVI Уральская конференция по спектроскопии. Новоуральск, 2003: Тез. докл. - Екатеринбург, 2003. - С. 80-82.

**Лицензия на полиграфическую деятельность №0128 от 08.06.98г.  
выдана Министерством информации и печати Республики Татарстан  
Подписано в печать 27.10.2004 г.  
Форм. бум. 60x84 1/16. Печ. л. 1.25. Тираж 100. Заказ 231.**

**Минитипография института проблем информатики АН РТ  
420012, Казань, ул.Чехова, 36.**

**№20388**

РНБ Русский фонд

2005-4

22141