

На правах рукописи

Актуганова Ксения Вилевна



**Источники погрешностей при электротермическом атомно-
абсорбционном определении платиновых металлов во
вторичном и техногенном сырье**

(02.00.02 – аналитическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2006 г.

Работа выполнена в Московском Государственном институте стали и сплавов (Технологическом университете) и Испытательном аналитико-сертификационном центре Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ)

Научный руководитель: член-корр. РАН, проф. Карпов Ю.А.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., проф. Филиппов М.Н.
к.х.н., с.н.с. Седых Э.М.

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

Защита диссертации состоится 20 декабря 2006 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ) по адресу: Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., д.5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИРЕДМЕТА

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять в адрес диссертационного совета.

Автореферат разослан «20» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Кандидат химических наук

Э.С. Блинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Вторичное и техногенное сырье является важным источником драгоценных металлов (ДМ), в том числе платиновых металлов (ПМ). В последнее время появились «новые» виды вторичного и техногенного сырья такие, как отработанные автокатализаторы; лом сеток; некондиционные отходы; стеклоплавильные сосуды; контейнерные материалы, например, иридиевые тигли; отходы производства цветных металлов (шламы, шлаки и др.), в которых требуется контролировать содержание не только золота, серебра, платины и палладия, но и иридия и родия. Для простого и быстрого определения ПМ часто применяют спектральные методы. Чувствительность и селективность метода атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС), как правило, достаточна для определения содержания элементов на уровне $n \cdot 10^{-5}$ % масс и выше. Однако при определении платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье методом ЭТААС возникают систематические погрешности, приводящие к завышению или занижению результатов. Такие влияния трудно учесть, поскольку регистрируемая форма сигнала не искажена и имеет форму обычного пика. Поэтому необходим поиск приемов уменьшения погрешностей, и представляется актуальной разработка универсальной методики группового определения платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье на уровне содержаний ПМ $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ % масс.

Цель работы - установление источников погрешностей и разработка нового подхода к снижению влияния основы пробы при определении платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье методом ЭТААС.

Достижение этой цели предполагает решение следующих задач:

- Установление диапазона концентраций мешающих элементов (алюминия, железа, меди, никеля, хрома, свинца, церия, циркония),

позволяющих определять платину, палладий, иридий и родий с применением инструментальных способов для снижения помех (коррекция фона на основе эффекта Зеемана, выбор альтернативной линии определяемого элемента, подбор температурно-временных параметров нагрева графитовой печи и использование метода последовательного разбавления).

- Изучение возможности выделения платины, палладия, иридия и родия с помощью новых серу- и азотсодержащих комплексообразующих полимерных сорбентов. Изучение кинетических и емкостных характеристик сорбентов по отношению к хлорокомплексам платины, палладия, иридия и родия.

- Изучение условий группового выделения и концентрирования платины, палладия, иридия и родия с помощью новых серу- и азотсодержащих комплексообразующих сорбентов в растворе, содержащем макрокомпоненты вторичного и техногенного сырья, таких как алюминий, никель, железо, медь, хром, свинец, цирконий и др.

- Исследование влияния основы пробы на ЭТААС определение ПМ EXAFS¹ методом.

- Разработка и метрологическая оценка атомно-абсорбционных методик определения ПМ в объектах сложного состава таких, как отработанные автокатализаторы, электронный лом, отходы производства цветных металлов

Научная новизна.

1. Определены компоненты проб вторичного и техногенного сырья, являющиеся источниками погрешностей при определении ПМ методом ЭТААС.

2. Найдены новые подходы к снижению влияния основы пробы. Применен метод последовательных разбавлений для ЭТААС анализа высококонцентрированных и минерализованных растворов проб вторичного и техногенного сырья.

¹ EXAFS метод - Extended X-ray Absorption Fine Structure метод

3. Показано, что уменьшение погрешностей достигается при сорбционном выделении ПМ с использованием серу- и азотсодержащих сорбентов с высокими кинетическими и емкостными характеристиками. Найдены условия группового выделения и концентрирования ПМ из растворов различных видов вторичного и техногенного сырья.

4. За счет модификации матрицы водным раствором аммиака при определении иридия и родия уменьшено влияние алюминия и железа.

Практическая значимость

1. Систематизированы полученные экспериментальные данные о влиянии макрокомпонентов (алюминия, железа, никеля, меди, свинца, хрома и др.) на определение платины, палладия, иридия и родия.

2. Унифицированы условия сорбционного выделения и концентрирования ПМ с помощью новых серу- и азотсодержащих комплексообразующих сорбентов независимо от состава объекта, способа его разложения и массовой доли определяемых элементов.

3. Разработаны методики атомно-абсорбционного определения ПМ во вторичном и техногенном сырье без проведения химической пробоподготовки при концентрации матричных элементов до 1 мг/см^3 (диапазон определяемых содержаний ПМ $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1} \% \text{ масс}$, S_r составляет 7-8 % при $P=0,95$) и с использованием предварительного выделения и концентрирования ПМ с отделением от большинства макрокомпонентов матрицы во вторичном и техногенном сырье (диапазон определяемых содержаний ПМ $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1} \% \text{ масс}$, S_r составляет 10-12 % при $P=0,95$).

4. Разработанные методики внедрены в практику работы испытательного аналитико-сертификационного центра ГИРЕДМЕТа.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования погрешностей при ЭТААС определении платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье.

2. Способы уменьшения влияния основы пробы при определении ПМ методом ЭТААС.

3. Результаты изучения условий группового сорбционного концентрирования платины, палладия, иридия и родия на новых серу- и азотсодержащих комплексобразующих сорбентах.

4. Методики атомно-абсорбционного определения платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004 г.); на 2-ой Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2005 г.); на II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005 г.); на Международном конгрессе по аналитической химии ICAS-2006 (Москва, 2006 г.); на VII Европейской конференции по атомно-абсорбционной спектрометрии, электротермическому испарению и атомизации VII EFS (Санкт-Петербург, 2006) и на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в периодической печати и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1), экспериментальной части (главы 2-4), выводов, списка литературы (181 наименований) и Приложений (1 и 2). Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В литературном обзоре критически рассмотрены способы химической пробоподготовки (разложение, выделение и концентрирование) и спектральные методы определения ПМ в минеральном сырье и продуктах его переработки. Показано, что число работ по анализу вторичного и техногенного сырья, интерес к которому возрос в последнее время, сравнительно мало. Среди методов определения особое внимание уделено ЭТААС. Рассмотрены работы, посвященные матричным помехам, и проанализирована эффективность существующих методов их снижения при ЭТААС определении ПМ. Сделан вывод об актуальности разработки универсальной методики группового определения платины, палладия, иридия и родия во вторичном и техногенном сырье на уровне содержаний ПМ $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-1}$ % масс.

Экспериментальная часть

Аппаратура, растворы и реактивы

Работу выполняли на непламенном атомно-абсорбционном спектрометре фирмы «Перкин-Элмер», модель «Zeeman/3030», с коррекцией фона на основе эффекта Зеемана. В качестве атомизатора использовали графитовую кювету фирмы «Перкин-Элмер» с пиролитическим покрытием и без покрытия, модель HGA-76. В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом для определения платины и палладия фирмы «Союзцветметавтоматика» и иридия и родия фирмы «Перкин-Элмер». Прибор оснащен устройством для автоматической подачи раствора (объем вводимой пробы варьировали от 10 до 40 мкл), модель AS-60. Газ носитель – аргон. Температурный режим атомизации определяемых элементов, установленный экспериментальным путем, представлен в таблице 1. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) фирмы «Thermo Jarrell Ash» и «Л-38» использовали для контроля отдельных стадий химической пробоподготовки. Для изучения влияния основы пробы (никель, медь и железо)

на ЭТААС определение ПМ использовали EXAFS измерения с помощью источника синхротронного излучения «ANKA», Karlsruhe (модель MS8). Идентификацию спектров проводили с помощью баз данных (Farrel dyle data base). Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов солей металлов до и после проведения химической пробоподготовки в диапазоне длин волн 300-550 нм регистрировали на спектрофотометре «PYE Unicam» (PU 8800 UV/VIS), длина кюветы 5-10 см.

Таблица 1 - Условия атомно-абсорбционного определения платины, палладия, иридия и родия (Zeeman/3030)

Элемент	Длина волны, нм	Температурный режим (Т, °С) и продолжительность процесса (t, с)								Диапазон определяемых концентраций, мг/см ³
		Высушивание		ПТО*		Атомизация**		Отжиг (очистка кюветы)		
		Т, °С	t, с	Т, °С	t, с	Т, °С	t, с	Т °С	t, с	
Pt	265,945 306,471 271,904	80 - 120	10	1300	15	2650	4	2700	1	0,1 - 1,0
Pd	244,791 340,458	80 - 120	10	1100	15	2400 - 2500	4	2650	1	0,05 - 1,0
Rh***	343,489 350,252	80 - 120	10	1300	15	2400 - 2500	4	2650	1	0,05 - 0,4
Ir****	263,971 284,973	80 - 120	10	1000	15	2500	4	2650	1	0,1 - 1,0

ПТО* - предварительная термическая обработка
 *** - режим газ-стоп
 **** - щель 0,2 нм
 **** - кювета с пиролитическим покрытием

В работе использовали реактивы марки не ниже «х. ч». Для разложения образцов, содержащих платину и палладий, использовали способ разложения смесью минеральных кислот HCl и HNO₃ и (3:1); для родия применяли сплавление с пиросульфатом калия с последующим выщелачиванием плава смесью минеральных кислот; образцы, содержащие иридий и др. ПМ, спекали с пероксидом натрия, плавы также растворяли в смеси минеральных кислот.

В качестве инструментальных способов изучали возможность коррекции фона с помощью эффекта Зеемана; переход на альтернативную линию определяемого элемента; влияние таких экспериментальных факторов, как температура и время отдельных стадий определения, скорость потока газа и др. параметры; исследовали влияние концентрации солей на определение ПМ с помощью метода последовательного разбавления.

Для исследования влияний макрокомпонента на абсорбцию ПМ готовили серию модельных растворов, содержащих 0,1-1 мкг/см³ ПМ и переменные количества (0,1-5 мг/см³) сопутствующих элементов: Al, Ni, Fe, Cr, Cu, Pb, K, Se, Zr - на фоне разбавленного раствора смеси соляной и азотной кислот, идентичный составу анализируемых проб при растворении объектов анализа в смеси минеральных кислот. Изучение влияния переменных количеств макрокомпонентов на абсорбцию определяемых элементов проводили в режиме, позволяющем одновременно оценить сигнал абсорбции (AA), скорректированный сигнал (ZAA) (с учетом фона с помощью эффекта Зеемана) и фон (BG).

Для выделения и концентрирования ПМ опробованы полимерные серу- и азотсодержащие гетероцепные сорбенты, выпускаемые НПФ «Паллада». Название и состав сорбентов представлены в таблице 2. Из представленного ряда сорбентов промышленно выпущены сорбенты: КДП-1 (полимерный тиозфир), КДМ-2, КДМ-8 и КПУ-2. Остальные сорбенты представляют собой лабораторные образцы. Сорбцию металлов проводили в статических условиях (объем раствора 50-200 см³, масса сорбента 100-400 мг) при перемешивании на магнитной мешалке при 20 °С и при нагревании при 100 °С, при разном времени контакта фаз (0-120 мин), разной кислотности среды (0,5-3 М HCl), в присутствии (1-10 мг SnCl₂) и отсутствии лабилизатора. Степень извлечения металлов (R, %) вычисляли, определяя их остаточную концентрацию в растворе или в концентрате сорбента. Данные для построения изотермы сорбции платины получали в статических условиях при перемешивании на магнитной мешалке при 20 °С в течение 120 мин. Селективность сорбентов проверяли на

моделльных растворов с известным содержанием никеля, меди, хрома, алюминия, железа и цинка и на реальных объектах вторичного и техногенного сырья. Все параметры сорбционного процесса определяли методом ЭТААС в соответствии с температурным режимом, приведенным в таблице 1.

Таблица 2 – Состав гетероцепных полимерных сорбентов

Название сорбента	Состав сорбента
КДП-1 – полимерный тиоэфир	Монометиленсульфидные группы без азота и других функциональных групп S=60,7%; C=25,8%
КДМ-2	Монометиленсульфидные группы, третичный азот без заместителей S=47,8%; N=10,5%; C=35,8%
КДМ-8	Монометиленсульфидные группы, третичный азот без заместителей S=50%; N=14,5%; C=31,5%
КПУ-2	Моно- и диметиленсульфидные группы, третичный азот без заместителей S=47%; N=10%; C=35,5%
Комплексообразователь с условным названием «Глаша»	Моно- и диметиленсульфидные группы, третичный азот, карбоксильные группы S=36%; N=8%; C=33,5%
Жидкий сорбент (смесь аминоспиртов)	Монометилен и диметиленсульфидные группы, третичный азот, гидроксильные группы S=28-30%; N=6-7%; C=56-58%
Опытные образцы	Моно-, ди и триметиленсульфидные группы и третичный азот, связанный с одним или двумя заместителями

Изучали возможность модификации матрицы водным раствором аммиака до образования гетерогенной системы: комплексных аммиакатов иридия и родия и гидроксосоединений матричных элементов. Изучение условий образований комплексных аммиакатов ПМ и гидроксосоединений элементов основы пробы, а также оценку степени разделения ПМ и элементов основы проводили АЭС-ИСП и методом спектрофотометрии.

Правильность анализа контролировали методом «введено-найдено», методом варьирования навески, сопоставлением с результатами, полученными независимыми методами, а также анализом проб известного состава, определенного ранее в других лабораториях и другими методами.

**Инструментальные способы уменьшения погрешностей при
определении платины, палладия, иридия и родия методом ЭТААС**

При определении ПМ во вторичном и техногенном сырье методом ЭТААС возникают систематические погрешности, приводящие к завышению или занижению результатов. Такие влияния трудно учесть, поскольку регистрируемая форма сигнала не искажена и имеет форму обычного пика. Однако зависимость абсорбции (до определенного коэффициента разбавления) от степени разбавления; расхождение результатов, полученных различными расчетными способами (методом ограничивающих растворов, методом добавок, методом калибровочной кривой), и другие факты указывают на влияние не только компонентов основы пробы, но и физических параметров растворов на определение ПМ методом ЭТААС. Такие влияния необходимо выявлять и учитывать в каждом конкретном случае.

В работе систематизированы экспериментальные данные о влиянии основных матричных элементов на определение платины, палладия, иридия и родия методом ЭТААС (таблица 3).

Таблица 3 – Мешающие элементы при определении платины, палладия, иридия и родия

Определяемый элемент	Длина волны определяемого элемента, нм	Мешающий элемент	Длина волны мешающего элемента, нм	Разница длин волн $\Delta\lambda$, нм	Помехи
1	2	3	4	5	6
Pt	265,945	Al	266,039	0,094	Не удается выделить сигнал
		Cr	265,975	0,03	Уменьшение сигнала
		Cu	266,629	0,684	Не влияет
		Fe	265,924	0,021	Увеличение сигнала
		Ni	265,591	0,354	Не влияет
	271,904	Al	271,896	0,008	Не удается выделить сигнал
		Fe	271,903	0,001	Уменьшение сигнала до отрицательных значений
	306,471	Al	306,43	0,041	Не удается выделить сигнал
		Cr	306,507	0,036	Уменьшение сигнала
		Cu	306,342	0,129	Не влияет
		Fe	306,422	0,049	Увеличение сигнала
		Ni	306,462	0,009	Уменьшение сигнала до отрицательных значений

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
Pd	244,791	Al	245,259	0,468	Не удастся выделить сигнал
		Cr	244,693	0,098	Увеличение сигнала
		Cu	244,822	0,031	До $C_{Cu}=1$ мг/см ³ сигнал Pd не меняется
		Fe	244,775	0,016	До $C_{Fe}=1$ мг/см ³ сигнал Pd не меняется
		Ni	245,047	0,256	Уменьшение сигнала
		Pb	244,618	0,173	Увеличение сигнала
	340,458	Al	344,365	3,907	Не удастся выделить сигнал
		Cr	340,36	0,098	Не влияет
		Cu	340,224	0,234	До $C_{Cu}=1$ мг/см ³ сигнал Pd не меняется
		Fe	340,436	0,022	Увеличение сигнала
		Ni	340,343	0,115	До $C_{Ni}=1$ мг/см ³ сигнал Pd не меняется
		Pb	345,549	0,091	Не влияет
Ir	263,971	Al	263,155	0,816	Не удастся выделить сигнал
		Ce	263,977	0,006	Уменьшение сигнала до отрицательных значений
		Cr	263,943	0,028	Не влияет
		Cu	263,0	0,971	Не влияет
		Fe	263,955	0,016	До $C_{Fe}=1$ мг/см ³ сигнал Ir не меняется
		Ni	263,289	0,682	Не влияет
	284,973	Al	290,750	5,777	Не удастся выделить сигнал
		Ce	283,729	1,244	Не влияет
		Cr	284,984	0,011	Не влияет
		Cu	283,755	1,218	Не влияет
		Fe	284,961	0,012	До $C_{Fe}=1$ мг/см ³ сигнал Ir не меняется
		Ni	284,282	0,691	Не влияет
Rh	343,489	Al	344,365	0,876	Не удастся выделить сигнал
		Ce	343,521	0,032	Не влияет
		Cr	343,411	0,078	Не влияет
		Cu	344,051	0,562	Не влияет
		Fe	343,705	0,216	Не влияет
		Ni	343,356	0,133	Увеличение сигнала
	350,252	Zr	343,823	0,334	Увеличение сигнала
		Al	358,691	8,439	Не удастся выделить сигнал
		Ce	351,738	1,486	Увеличение сигнала
		Cr	350,23	0,022	Увеличение сигнала
		Cu	350,032	0,22	Не влияет
		Fe	350,057	0,195	Не влияет
	Ni	350,26	0,008	Уменьшение сигнала до отрицательных значений	
	Zr	350,231	0,021	Не влияет	

Установлено, что если разница длин волн между определяемым и мешающим элементом ($\Delta\lambda$) меньше 0,01 нм, то наблюдаются спектральные помехи, вызванные перекрытием спектра определяемого элемента. В этом случае возможно исключение систематической погрешности за счет перехода на альтернативную линию определяемого элемента. В случаях, когда неселективное поглощение не удастся учесть с помощью эффекта Зеемана, требуются дополнительные способы учета фона.

Известно, что снижение влияния основы пробы зависит от таких экспериментальных факторов, как скорость нагрева электротермического атомизатора, температуры стадии ПТО и атомизации и скорости подачи газа. Выбор оптимальной температурной программы нагрева печи играет определяющую роль при ЭТААС, так как позволяет селективно испарять и затем удалять матрицу при температуре, меньшей, чем температура атомизации определяемого элемента. Так, при концентрации солей до 1 мг/см³ иногда удается устранить помехи со стороны матричных элементов подбором температурно-временного режима на стадии ПТО. Увеличение температуры и длительности озоления позволяет более полно удалить основу пробы. Уменьшение фона достигается путем использования режима «атомизация в потоке газа», так как в потоке газа (300 дм³/мин) достигается разбавление пробы ~ в 5-7 раз.

Если на этапе атомизации определяемый элемент испаряется не полностью, что в случае ПМ вызвано возможной окклюзией определяемого металла в матрице, то используют метод последовательного разбавления. Нами использован метод последовательного разбавления при определении ПМ ($C_x \geq 0,1$ % масс) методом ЭТААС в технологических растворах с высоким соевым составом. На рис. 1 представлена зависимость отношения найденной концентрации элемента (C_{x1}) к исходной концентрации элемента в пробе (C_{x0}) ($K = \frac{C_{x1}}{C_{x0}} \cdot 100$, %) от фактора разбавления (n). Установлено, что только, когда абсорбция меняется кратно фактору разбавления (участок, когда K не зависит

от n), для расчета концентрации возможно использование различных методов расчета концентраций, в том числе и метода стандартных добавок.

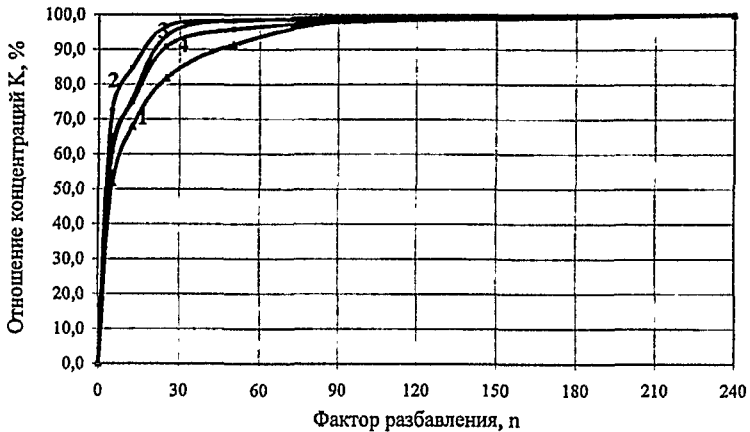


Рисунок 1 – Зависимость отношения концентраций ($K = \frac{C_n}{C_{x0}} \cdot 100, \%$) Pt (1), Pd (2), Ir (3) и Rh (4) от фактора разбавления (n)

Изучение влияния основы пробы на ЭТААС определение ПМ с помощью EXAFS метода

Для изучения процессов на поверхности графитовой печи использован EXAFS метод. EXAFS метод – это спектроскопия тонкой структуры рентгеновского края поглощения. EXAFS содержит информацию о ближайшем окружении фотоионизированного атома.

Для получения EXAFS спектров готовили образцы платины в присутствии 1000-кратного избытка никеля, меди и железа, предварительно нагретых до 1300 °С (условия ПТО) (рис. 2). Установлено, что максимум спектра чистой платины и максимумы спектров платины в присутствии матричных элементов совпадают, что позволяет предположить отсутствие каких либо соединений (например, интерметаллических) платины с этими элементами на стадии ПТО и, следовательно, изменение абсорбции платины вызвано другими причинами.

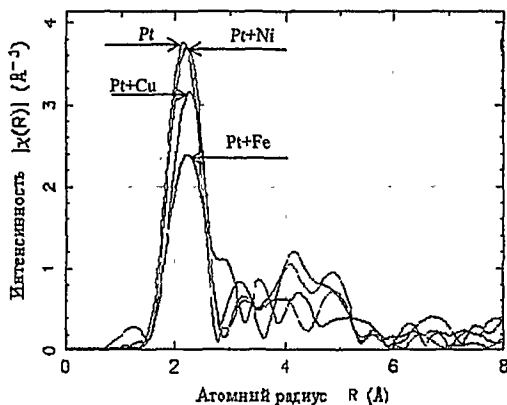


Рисунок 2 – EXAFS спектры чистой платины и платины в присутствии железа, меди и никеля

Сорбционно – атомно-абсорбционное определение платины, палладия, иридия и родия

Групповое выделение и концентрирование ПМ с помощью комплексообразующих сорбентов различных классов является универсальным способом снижения матричных и прочих влияний, особенно в пробах сложного состава, к которым относится вторичное и техногенное сырье. Такой подход позволяет решить и другую задачу – снизить пределы определения метода ЭТААС.

Показано, что наилучшими кинетическими характеристиками и высокой избирательной способностью из выбранного ряда серу- и азотсодержащих полимерных сорбентов обладают сорбенты, содержащие в гетероцепи монометиленсульфидные группы и третичный азот без заместителей. Для проведения исследований выбраны промышленно выпускаемые сорбенты КПУ-2 и КДМ-8.

Экспериментально подобраны оптимальные условия сорбционного концентрирования индивидуальных растворов ПМ. Кривые сорбции платины, палладия, иридия и родия в зависимости от времени контакта фаз и температуры, кислотности среды и добавления лабилизатора SnCl_2 приведены на рис. 3-4. Емкость сорбентов по отношению к ПМ составляет не менее 600 мг/г (рис. 5).

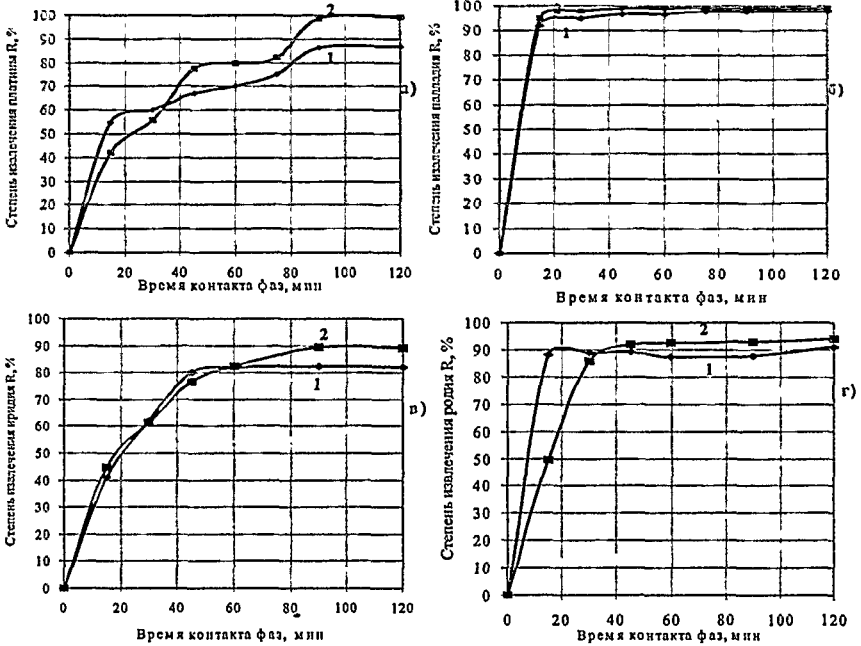


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ПМ при комнатной температуре ($t=20^{\circ}\text{C}$) (1) и при нагревании ($t=100^{\circ}\text{C}$) (2): а – Pt, б – Pd, в – Ir, г – Rh ($V=100\text{ см}^3$; 1 М HCl ; $m_{\text{сорбента}}=200\text{ мг}$; $C_{\text{Pt, Pd, Ir, Rh}}=0,01\text{ мг/см}^3$)

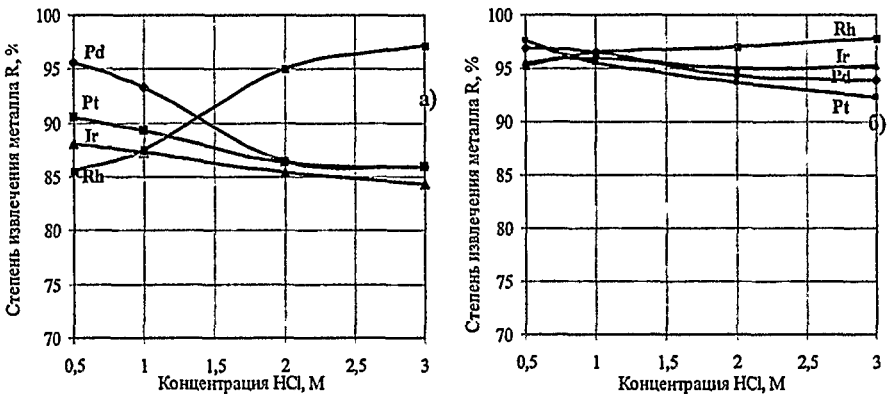


Рисунок 4 - Зависимость степени извлечения ПМ от концентрации HCl в отсутствии (а) и в присутствии SnCl₂ (б) ($V=100\text{ см}^3$; $m_{\text{сорбента}}=200\text{ мг}+5\text{ мг SnCl}_2$ (для случая б); $C_{\text{Pt, Pd, Ir}}=0,01\text{ мг/см}^3$; $C_{\text{Rh}}=0,006\text{ мг/см}^3$; $t=100^{\circ}\text{C}$)

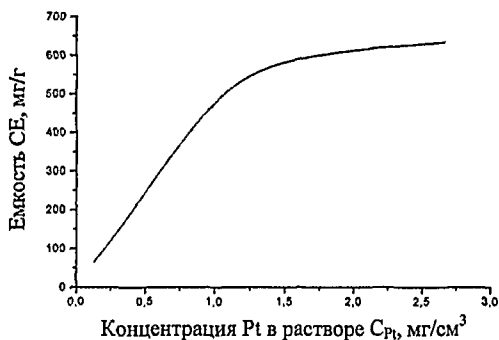


Рисунок 5 - Изотерма сорбции Pt при комнатной температуре
 $(V=100 \text{ см}^3; 1 \text{ М НСl};$
 $m_{\text{сорбента}}=200 \text{ мг};$
 $C_{Pt} = (0,1-3) \text{ мг/см}^3; t=20 \text{ }^\circ\text{C})$

В условиях группового концентрирования сорбенты позволяют извлекать микроколичества ПМ в статических условиях при нагревании ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 90 мин на фоне $0,5-1 \text{ М НСl}$ с добавлением 5 мг SnCl_2 .

Установлено, что при сорбционном извлечении ПМ из фильтратов технологических растворов (после цементации платиновых металлов железом или цинком) вместе с платиновыми металлами частично сорбируется медь, а в растворе практически полностью остаются никель, железо, кадмий, цинк, теллур, хром, кобальт, свинец, алюминий, вольфрам. Тем самым показано, что серу- и азотсодержащие сорбенты характеризуются высокой селективностью по отношению к ПМ и позволяют извлекать ПМ в присутствии избытка матричных элементов.

Особенности сорбции платины, палладия, иридия и родия

Установлено, что изучаемые сорбенты обладают восстановительными свойствами. Так, при измерении ЭСП платины в модельном растворе (1 М НСl) до проведения сорбционного концентрирования наблюдается полоса поглощения при 353 нм (рис. 6-а), характерная для Pt (IV), в ЭСП платины в присутствии серуазотсодержащего сорбента КДМ-8 (1 М НСl) наблюдается полоса поглощения при 331 нм , характерная для Pt (II). Хлорокомплексы Pt (II) более лабильны, чем Pt (IV), они легче вступают во взаимодействие с функциональными группами сорбентов.

Отмечено, что при контакте раствора иридия с сорбентами (КПУ-2 и КДМ-8) происходит изменение окраски растворов с темно-коричневых до желто-зеленых. В ЭСП исчезают полосы поглощения, характерные для хлорокомплексов Ir (IV) (490 нм и 430 нм), и появляются полосы поглощения при 420 нм, характерные для хлорокомплексов Ir (III) (рис. 6-б). Установлено, что хлорокомплексы Ir (IV) сорбируются с более высокой скоростью, чем Ir (III), однако, степень извлечения Ir (III) выше, чем у Ir (IV).

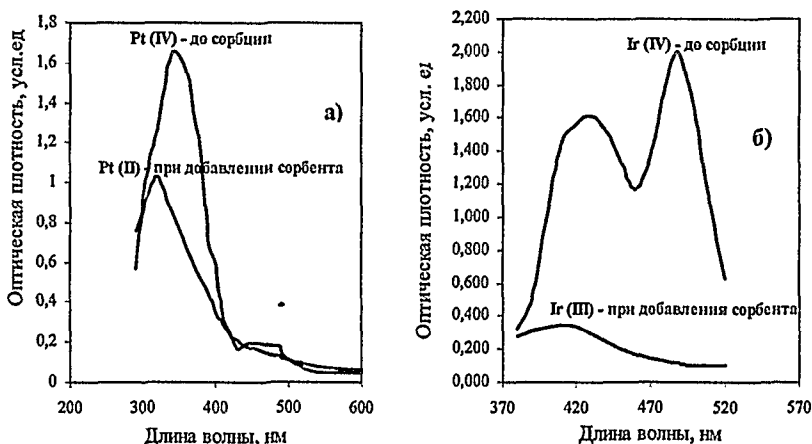


Рисунок 6 – Электронные спектры поглощения платины (а) и иридия (б) до сорбции и после добавления сорбента КДМ-8

С помощью EXAFS метода сделано предположение о составе комплекса «сорбент-сорбат». Для этого провели сорбционное концентрирование хлорокомплексов Pt (IV) в выбранных оптимальных условиях в присутствии серосодержащего сорбента и серуазотсодержащего сорбента. Полученные таким образом образцы изучали с помощью EXAFS метода. В обоих случаях максимумы спектров совпадают (рис. 7), что позволяет предположить, что платина связана с серой, а не с азотом.

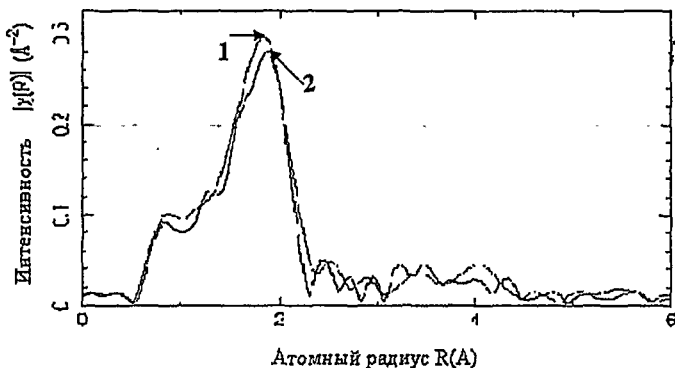


Рисунок 7 - EXAFS спектры платины в присутствии серу- (1) и серуазотсодержащего (2) сорбентов

Модификация матрицы водным раствором аммиака

Для предварительной оценки содержания иридия и родия (наряду с другими ПМ) в присутствии алюминия и железа использован способ модификации матрицы водным раствором аммиака. Обработка раствора пробы водным раствором аммиака позволяет перевести иридий и родий в растворимые аммиачные комплексы, а алюминий и железо – в нерастворимые гидроксиды.

Известно, что хлориды Ir (III, IV) и Rh (III) при взаимодействии с аммиаком образуют устойчивые анионные комплексные аммиакаты.

Установлено, что при добавлении избытка водного раствора аммиака к смеси хлоридов Ir (III, IV) изменяется окраска раствора до зелено-оливкового и выпадает осадок черного цвета. Осадок рентгеноаморфен, легко растворяется при добавлении соляной кислоты с образованием зеленого раствора, что, возможно, связано с присутствием солей Ir (III). Растворимость аммиаката иридия составляет не менее 400 мкг/см³.

Абсорбция комплексов иридия практически не меняется в интервале от pH 8 до 1 М NH₄OH (рисунок 8-а); градуировочные характеристики кислых и аммиачных хлорокомплексов иридия совпадают.

Показано, что аммиакаты родия имеют меньшую растворимость, чем аммиакаты иридия (не менее 40 мг/см^3). В интервале pH 8 - 1 $\text{M NH}_4\text{OH}$ сигнал абсорбции практически постоянен (рисунок 8-б); градуировочные характеристики Rh (III) в кислых и аммиачных растворах также аналогичны.

В присутствии переменных количеств железа сходимость результатов определения иридия и родия из аммиачных растворов ухудшается. Потери иридия и родия при отделении железа можно объяснить, вероятно, образованием малорастворимых соединений при взаимодействии катионов железа с анионными аммиачными комплексами иридия или родия.

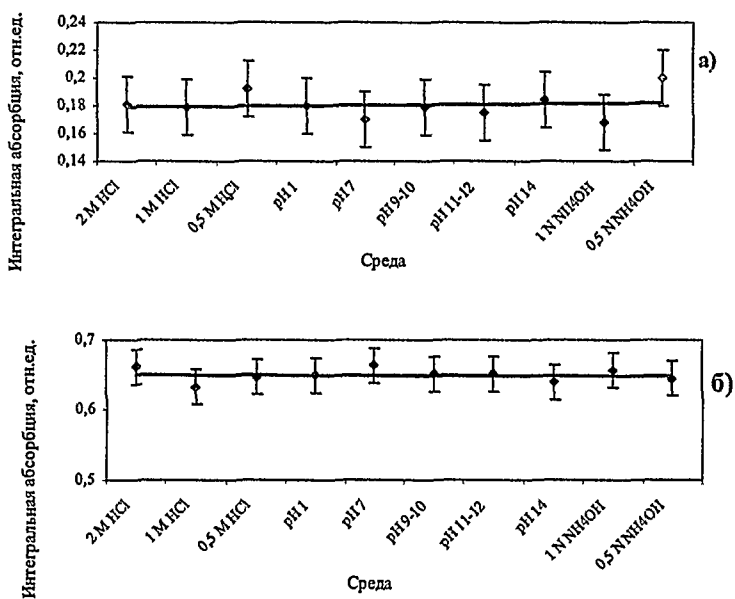


Рисунок 8 – Зависимость атомно-абсорбционного сигнала иридия (а) и родия (б) от pH среды

Практическое применение

Разработана методика атомно-абсорбционного определения платины, палладия, иридия и родия без проведения специальных приемов пробоподготовки при концентрации матричных элементов до 1 мг/см^3 . Предел определения предложенного метода $\geq 0,05 \text{ мкг/см}^3$, что в условиях эксперимента (навеска пробы $0,5-1 \text{ г}$ на 100 см^3) соответствует $\geq n \cdot 10^{-3} \%$ масс, стандартное отклонение повторяемости $S_r = 0,07-0,08$ при $P=0,95$.

Проверку правильности разработанной методики оценивали сопоставлением результатов анализа партии отработанных автокатализаторов, полученных внешней организацией (I), с результатами, полученными с помощью разработанного нами атомно-абсорбционного метода с использованием кислотного разложения (II).

За результат анализа (\bar{x}) принимают среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Границы интервала Δ , в котором погрешность находится с доверительной вероятности $P=0,95$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta = \pm 1,96 \cdot S_r,$$

где S_r - стандартное отклонение повторяемости (сходимости).

Таблица 4 – Сопоставление результатов определения ПМ в автомобильных катализаторах (% масс) различными методами

Элемент	I	II ($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r^*$), $P=0,95$
Pt	0,15	$0,15 \pm 0,02$
Pd	0,036	$0,039 \pm 0,004$
Rh	0,031	$0,028 \pm 0,005$

I - результаты, полученные внешней организацией
 II - результаты, полученные нами по данным атомно-абсорбционного анализа с использованием кислотного разложения
 * - S_R – стандартное отклонение воспроизводимости

Как видно из таблицы 4, результаты определения ПМ из кислых растворов находятся в пределах погрешностей измерения.

В случае, если концентрация определяемых элементов в пробе $< 0,05 \text{ мг/см}^3$, целесообразно проведение группового выделения и концентрирования ПМ. Такой подход является еще и универсальным способом уменьшения погрешностей, особенно в пробах со сложной матрицей, к которым относится вторичное и техногенное сырье. Нами предложено использование сорбционного метода выделения и концентрирования и разработана соответствующая методика атомно-абсорбционного определения ПМ в различных видах вторичного и техногенного сырья с предварительным сорбционным концентрированием. Диапазон определяемых содержаний $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1} \% \text{ масс}$ (S_r составляет 10-12 % при $P=0,95$).

Проверку правильности разработанной сорбционно - атомно-абсорбционной методики оценивали сопоставлением результатов анализа, полученных при использовании сорбента КДП-1 (ПТЭ) и серуазотсодержащего сорбента КПУ-2 (таблица 5); методом варьирования навесок (таблица 6); с данными межлабораторных испытаний (таблица 7). В качестве проб использовали отходы техногенного сырья с высоким содержанием цинка, железа и кадмия (таблицы 5-6) и пробы медно-никелевого сырья (таблица 7).

На основании данных таблиц 5-7 видно отсутствие значимой систематической погрешности, а, следовательно, точность анализа в целом определяется случайными составляющими погрешности.

Таблица 5 - Сопоставление результатов анализа, полученных при использовании серусодержащего сорбента КДП-1 (ПТЭ) и серуазотсодержащего сорбента КПУ-2

Элемент	№ пробы	Результаты анализа, ($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$), мг/см ³ , P=0,95	
		Сорбент	
		КДП-1	КПУ-2
Pt	1	4,62±0,20	4,84±0,23
	2	14,30±0,10	14,24±0,15
Pd	1	0,29±0,08	0,34±0,05
	2	0,86±0,09	0,91±0,11
Ir	1	22,0±0,15	21,84±0,23
	2	95,60±0,21	95,16±0,22
Rh	1	0,43±0,12	0,53±0,13
	2	0,96±0,04	1,03±0,11

Таблица 6 - Оценка правильности сорбционно – атомно-абсорбционной методики с использованием метода варьирования навесок

Элемент	№ пробы	Результаты анализа, ($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$) · 10 ³ , % масс, P=0,95	
		Масса навески, г	
		0,5	2
Pt	1	0,71±0,16	0,60±0,10
	2	0,42±0,10	0,53±0,13
Pd	1	0,38±0,10	0,29±0,07
	2	0,33±0,06	0,43±0,12
Ir	1	0,53±0,08	0,46±0,09
	2	0,91±0,06	0,80±0,07
Rh	1	0,82±0,10	0,91±0,12
	2	0,059±0,010	0,05±0,01

Таблица 7 – Сопоставительные результаты анализа медно-никелевого сырья

Название сырья	Состав сырья							
	% масс		($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r^*$), г/т, P=0,95					
	Ni (III)	Cu (III)	Pt		Pd		Rh	
			I	II	I	II	I	II
Аноды никелевые черновые	87,8	6,6	59,0±5,7	60,5±15,4	262,0±20,4	260,0±16,8	8,7±1,5	8,5±2,6
Концентрат никелевый отфильтрованный	65,1	3,9	12,0±1,9	12,0±2,9	66,2±3,9	65,4±16,8	1,3±0,8	1,3±0,5
Хвосты от переработки пирротина	1,7	1,2	47,0±8,6	51,0±13,8	22,0±3,0	22,5± 3,3	0,8±0,2	0,7±0,2
Концентрат медный общий	1,16	27,9	3,2±1,4	4,5± 1,7	3,7±1,5	8,0± 2,2	0,08±0,012	0,05±0,019
Файнштейн медноникелевый	44,0	27,7	23,3±2,7	25,0±3,6	141,0±21,0	150,0±25,3	3,2±1,2	3,5±1,4

I – результаты, полученные нами по данным атомно-абсорбционного анализа с использованием предварительного сорбционного концентрирования;
 II – межлабораторные испытания;
 III – данные предприятия – организатора межлабораторных испытаний
 * - S_R – стандартное отклонение воспроизводимости

ВЫВОДЫ

1. Получены и систематизированы данные о влиянии алюминия, железа, никеля, меди, свинца, хрома, церия и циркония на определение платины, палладия, иридия и родия методом ЭТААС. Показано, что варьирование режима нагрева графитовой печи и использование метода последовательного разбавления позволяют определять платиновые металлы при концентрации мешающих элементов до 1 мг/см^3 .

2. Найдены условия группового концентрирования платины, палладия, иридия и родия с помощью новых серу- и азотсодержащих комплексообразующих сорбентов в растворе, содержащем макрокомпоненты вторичного и техногенного сырья. Показано, что данные сорбенты обладают высокими кинетическими (скорость сорбции 90 мин при $t=100 \text{ }^\circ\text{C}$) и емкостными характеристиками (600 мг/г) по отношению к хлорокомплексам платиновых металлов. - Установлено, что сорбенты обладают восстановительными свойствами.

3. Показано, что способ модификации матрицы водным раствором аммиака эффективен для предварительной оценки содержания иридия и родия в присутствии алюминия и железа.

4. С помощью EXAFS метода сделано предположение о составе комплекса «сорбент-сорбат»: металл в сорбенте связан с серой, а не с азотом; а также показано, что платина не образует соединений с никелем, медью и железом в графитовой печи на стадии ПТО.

5. Разработаны методики атомно-абсорбционного определения ПМ во вторичном и техногенном сырье без проведения химической пробоподготовки при концентрации матричных элементов до 1 мг/см^3 (диапазон определяемых содержаний ПМ $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1} \text{ \% масс}$, S_r составляет 7-8 % при $R=0,95$) и с использованием предварительного выделения и концентрирования ПМ с отделением от большинства макрокомпонентов матрицы во вторичном и

техногенном сырье (диапазон определяемых содержаний ПМ $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ % масс, S_r составляет 10-12 % при $P=0,95$).

6. Разработанные методики внедрены в практику работы испытательного аналитико-сертификационного центра ГИРЕДМЕТа.

Список публикаций по теме диссертации

1 Актуганова К.В., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. и Дальнова Ю.С. Сорбционно – атомно-абсорбционное определение металлов платиновой группы, золота и серебра в медно-никелевых продуктах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2004.-Т. 70- С. 13-18.

2 Актуганова К.В., Карпов Ю.А., Ширяева О.А., Дальнова Ю.С. и др. Сорбционно – атомно-абсорбционное определение родия и иридия во вторичном сырье // Тез. докл. Всероссийской конференции «Аналитика России».-Москва, 2004-С. 133.

3 Актуганова К.В., Алексеева Т.Ю., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Способы устранения мешающих влияний при определении платины атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005.-Т. - № 6.-С. 3-6.

4 Актуганова К.В., Филатова Д.Г., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Расширение возможностей атомно-абсорбционного определения благородных металлов за счет рациональных способов разделения и концентрирования // Тез. докл. 2-ой Всероссийской конференции «Аналитические приборы».-Санкт-Петербург, 2005.-С. 224.

5 Актуганова К.В., Карпов Ю.А., Ширяева О.А., Дальнова Ю.С. Усовершенствованная атомно-абсорбционная методика определения иридия и родия во вторичном сырье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006.-Т. 72.-№ 6.- С. 3-9.

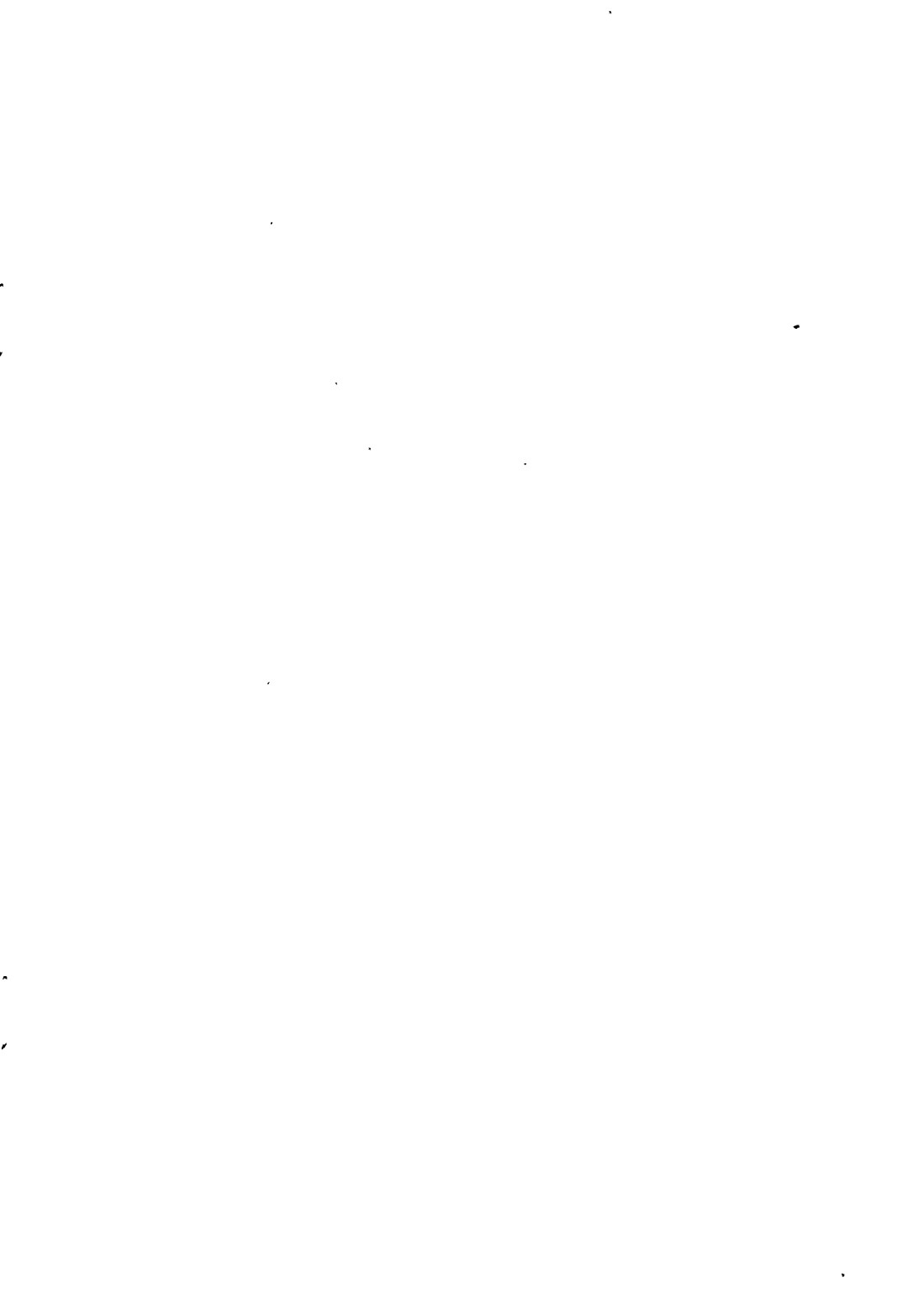
6 Симанова С.А., Афонин М.В., Демидов В.Н., Актуганова К.В., Карпов Ю.А., Ширяева О.А., Дальнова Ю.С., Кузнецова Т.В. и Бурмистрова Н.М. Особенности сорбционного концентрирования платиновых

металлов новыми сероазотсодержащими сорбентами поликонденсационного типа // Материалы II международного симпозиума. Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии.-Краснодар, 2005.-С. 262-263.

7 Aktuganova K.V. , Shiryayeva O.A. , Karpov Y.A. , Shiryayev A.A. , Filatova D.G. Interferences in ETAAS determination of precious metals (PGE, Au, Ag) in recoverable raw: Control and Elimination // Book of abstracts. ICAS-2006, 2006.-V. 1.-P. 76.

8 Filatova D.G., Aktuganova K.V. , Shiryayeva O.A. , Karpov Y.A. Use of ammonia water solutions for reduction of matrix interferences in the process of noble metals determination by EFAAS // Book of abstracts. VII European furnace symposium on atomic absorption spectrometry, electrothermal vaporization and atomization and XII Solid sampling colloquium with atomic spectrometry, 2006.-P. 103.

9 Актуганова К.В., Филатова Д.Г., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Дальнова Ю.С. Способы получения рациональной аналитической формы при атомно-абсорбционном определении платиновых металлов в возвратном сырье // Тез. докл. XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.-Москва, 2006.-С. 103.



2006A

25453

128453

Отпечатано на ризографе
в типографии «Алмаз Принт»
Подписано в печать 14.11.2006
Тираж 100 экз.