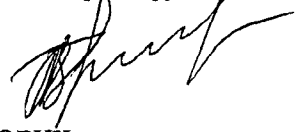


На правах рукописи



ГОРЧАКОВ ЭДУАРД ВЛАДИМИРОВИЧ



003455367

**ИНВЕРСИОННО - ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В ЗОЛОТОРУДНОМ
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск
2008

05 ДЕК 2008

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
Томского политехнического университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ковалева Светлана Владимировна

кандидат химических наук, доцент
Шелковников Владимир Витальевич

Ведущая организация: Северская государственная технологическая академия

Защита состоится *24* декабря в 14.30 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно – технической библиотеке ТПУ по адресу: 634050, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан « *20* »_ноября_2008 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д.212.269.04

 Т. М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Эффективность геологоразведочных работ при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых связана с развитостью аналитических методов анализа. Ранее в наших работах было показано, что для руд вкрапленного медно–никельсульфидного и медносульфидного типов, где содержание золота соизмеримо с содержанием платиноидов, можно применять метод ИВ для определения платиновых металлов и золота. Использование разработанных ранее методик для определения золота и металлов платиновой группы (МПГ) в золоторудном минеральном сырье выявило некоторые трудности, связанные со сложностью отделения МПГ от золоторудной матрицы. Как было выяснено, наличие золота(III) в анализируемых методом ИВ пробах приводит к увеличению систематической погрешности анализа при определении палладия и платины.

До настоящего времени влияние золота на токи электроокисления осадков палладия при ИВ-определении этих элементов в литературе не описано. Предполагалось, что при экстракционном разделении ионов этих металлов они не будут оказывать влияние на ИВ-определение этих металлов. Однако исследования показали, что при анализе золотосодержащего минерального сырья полностью удалить золото экстракцией не удастся. В связи с этим возникла проблема ИВ-определения ионов палладия(II) в растворах, содержащих избыток ионов золота(III).

В литературе не описаны процессы электроокисления палладия и золота из электрохимических осадков этих металлов, полученных на стадии электроконцентрирования.

Целью работы было изучить особенности электроокисления компонентов из электрохимических осадков золото–палладий и разработать методику ИВ-определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- изучить процесс электроокисления палладия и золота из бинарного сплава, полученного на стадии предварительного электроконцентрирования;
- установить характер изменения смешанного потенциала палладия от мольной доли компонента в сплаве;
- установить характер изменения потенциала анодного пика палладия от мольной доли компонента в сплаве;
- разработать способ устранения мешающего влияния ионов золота(III), присутствующих в анализируемой пробе, на результат ИВ-определения палладия(II);
- разработать и аттестовать методики ИВ-определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов.

Научная новизна работы:

- 1) впервые установлено, что при электроокислении электролитического осадка палладий–золото на вольтамперных кривых наблюдается плохо разрешимый двойной анодный пик. При малых содержаниях палладия в осадке он обусловлен селективным электроокислением палладия, а затем золота из электрохимического сплава. При больших содержаниях палладия возможно равномерное электроокисление компонентов сплава, при этом на вольтамперной кривой фиксируется один общий анодный пик;
- 2) впервые для определения смешанного потенциала для палладия в системе золото–палладий применен метод бросковых токов; изучена зависимость смешанного потенциала палладия от мольной доли компонента сплава;
- 3) впервые показано, что величина смещения потенциала пика электроокисления палладия из бинарного сплава зависит от мольной доли компонента в сплаве, представляющем собой неидеальный твердый раствор;

4) впервые для устранения мешающего влияния золота(III) при ИВ-определении палладия(II) использован прием его восстановления в растворе, содержащем щавелевую кислоту, до металла с помощью УФО раствора;

5) впервые для устранения мешающего влияния золота при ИВ-определении палладия использован прием разделения налагающихся пиков электроокисления палладия и золота из электрохимического осадка с помощью специальной компьютерной программы.

Практическая значимость работы. Разработаны и аттестованы методики ИВ-определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001–10 г/т. Методики внедрены в «Геолого–аналитическом центре «Золото–платина» при ТПУ, а также в лаборатории химического анализа института АмурКНИИ АНЦ ДВО РАН.

На защиту выносятся:

1. экспериментальные данные по исследованию процессов электроокисления компонентов из электрохимического осадка палладий–золото;

2. экспериментальные данные по величине смещения потенциала анодного пика палладия из электрохимического осадка палладий–золото;

3. способ теоретического расчета величины смещения потенциала анодного пика палладия из электрохимического осадка палладий–золото;

4. оптимальные условия фотохимического восстановления золота(III) до металла с помощью УФО анализируемого раствора;

5. результаты ИВ-определения палладия и золота в стандартных образцах, медных и никелевых шламах после фотохимического восстановления золота(III) или разделения налагающихся пиков электроокисления палладия и золота;

6. результаты ИВ-определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье в сравнении с данными, полученными в результате межлабораторных сопоставительных анализов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международной конференции «Проблемы современного естествознания» (Римени, Италия, 2005), на симпозиумах им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск 2005, 2007, 2008 гг.), на международной научной конференции «Химия и химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), на «XVIII международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов» (Москва, 2006), на Всероссийской конференции с иностранным участием «Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах» (Улан – Удэ, 2007), на региональной научно – практической конференции «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве» (Томск, 2007), на международной научно – технической конференции «НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ» (Мурманск, 2008), на Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА – 2008» (Уфа, 2008), на втором международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008 г.), на VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008 г.).

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликовано 19 работ, в том числе 1 статья в центральной печати, 3 статьи в региональных журналах, 10 статей в трудах международных конференций и 5 тезисов докладов в материалах Всероссийских конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц, 18 рисунков и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 232 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлен обзор литературы по инструментальным методам определения золота и палладия в рудных материалах, породах и

минеральном сырье. Рассмотрены методы подготовки пробы для анализа. Обсуждены вопросы совместного осаждения двух или нескольких элементов на поверхность электрода и процессы, описывающие электроокисление компонентов из бинарных электролитических осадков.

В главе 2 дана характеристика используемой аппаратуры, типов электродов, описаны объекты анализа и методика проведения экспериментов.

В главе 3 рассмотрены особенности электроокисления палладия и золота из бинарных электролитических осадков. Бинарный электролитический осадок золото-палладий осаждался на поверхность графитового электрода из хлоридных растворов золота(III) и палладия(II). Для электроосаждения бинарного сплава был выбран потенциал электролиза -1,0 В, отвечающий предельному току электроосаждения как золота, так и палладия. Вольтамперные кривые электроокисления компонентов сплава приведены на рис. 1.

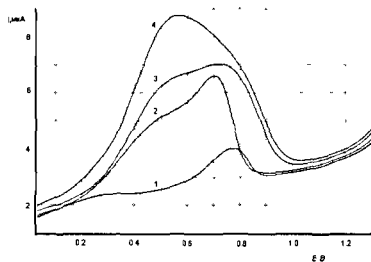


Рис.1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pd-Au. С, мг/дм³: 1- $c_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $c_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $c_{Pd^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$; 3 - $c_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $c_{Pd^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$; 4 - $c_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $c_{Pd^{2+}} = 3 \cdot 10^{-2}$.

Из рис. 1 видно, что при электроокислении осадков палладий-золото происходит селективное электроокисление сначала палладия, а затем золота. При этом на вольтамперной кривой наблюдается два анодных пика, налагающихся друг на друга. Чем больше концентрация определяемых элементов в растворе, тем больше перекрытие анодных пиков, потому что происходит смещение потенциала пика электроокисления палладия из сплава с золотом. Оценка парциальных токов электроокисления компонентов по этим пикам затруднена, а иногда и совсем невозможна.

Смещение потенциала анодного пика электроотрицательного компонента в положительную область потенциалов при увеличении

содержания электроположительного компонента в сплаве характерно для твердых растворов.

Так как количество осадка, осаждаемого на поверхность графитового электрода очень мало (на уровне нанокочеств), то рентгенографическим методом невозможно подтвердить, что электролитический осадок палладий–золото является гомогенным сплавом, представляющим собой твердый раствор. Однако, согласно фазовой диаграмме палладий–золото, описанной в литературе, эти элементы образуют между собой сплав в виде твердого раствора с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге.

Для выяснения особенностей электроокисления компонентов из бинарного сплава, нами использован метод кулонометрии. Чтобы воспользоваться этим методом, необходимо разделить налагающиеся пики. Для этого мы воспользовались специальной компьютерной программой, позволяющей выделить из сложного анодного пика, обусловленного электроокислением компонентов сплава, парциальные пики, относящиеся к процессу электроокисления палладия или золота. После разделения пиков мольную долю компонента в сплаве можно оценить как отношение площади под анодным пиком данного компонента (Q_i) к общей площади под вольтамперной кривой электроокисления двух компонентов (Q).

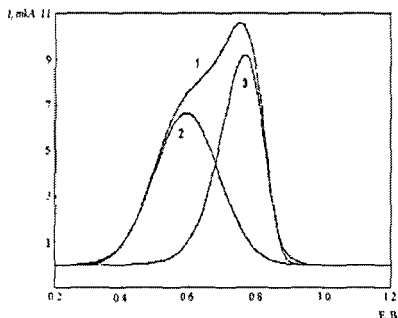


Рис.2 Вольтамперная кривая электроокисления бинарного сплава палладий - золото. Условия экспериментов: $C_{Au^{3+}} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$; $C_{Pd^{2+}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$. 1 - вольтамперная кривая до разделения пиков; 2 - анодный пик палладия, выделенный из суммарной кривой; 3 - анодный пик золота, выделенный из суммарной кривой.

На рис. 2 представлены результаты обработки вольтамперной кривой электроокисления осадка палладий–золото с использованием этой программы.

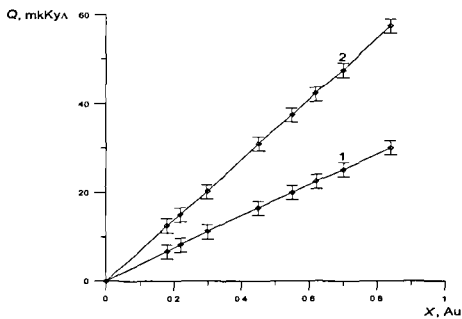


Рис. 3. Зависимость площади под анодным пиком золота (кривая 1) и суммарным анодным пиком (кривая 2) от мольной доли золота в электролитическом осадке Au – Pd. Условия опыта: фон 0,1 М HCl, $W = 60$ мВ/сек, $C_{Au^{+3}} = 0,01 - 0,10$ мг/дм³, $C_{Pd^{+2}} = 0,02$ мг/ дм³, $t_s = 120$ с.

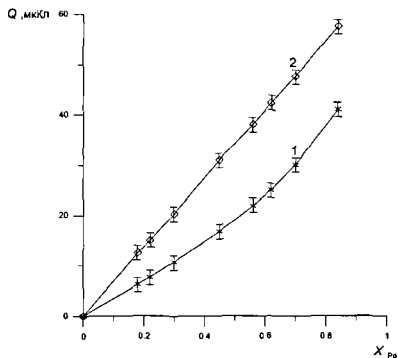


Рис.4. Зависимость количества электричества, пошедшее на электроокисление палладия из бинарного сплава (кривая 1), и общее количество электричества, пошедшее на электроокисление сплава палладия и золота (кривая 2), от мольной доли палладия в сплаве. Условия опыта: фон 0,1 М HCl, $W = 60$ мВ/сек, $C_{Au^{+3}} = 0,005$ мг/ дм³, $C_{Pd^{+2}} = 0,01 - 0,04$ мг/ дм³, $t_s = 120$ с.

Кулонометрический анализ зависимостей площадей под анодными пиками золота или палладия и суммарным анодным пиком от времени электронакопления осадка Au–Pd (рис. 3, рис.4) показал, что электроокисление золота происходит пропорционально его содержанию в сплаве с палладием, что указывает на независимость этого процесса от наличия палладия в осадке. Зависимость площади под анодным пиком палладия от времени электроконцентрирования несколько отклоняется от прямолинейной зависимости. Такое отклонение может быть обусловлено тем, что процесс селективного электроокисления палладия из сплава с золотом происходит неполно. Часть палладия остается в сплаве и окисляется при потенциалах электроокисления золота. Этот факт может быть объяснен только тем, что первым на поверхность графитового электрода (при потенциале электроконцентрирования – 1,0 В) осажается золото, имеющее более положительный равновесный потенциал

($E_{AuCl_4/Au}^0 = 1,00 \text{ В н. в. э.}$; $E_{PdCl_2/Pd}^0 = 0,59 \text{ н. в. э.}$). При этом электроосаждение палладия происходит на активных центрах поверхности графитового электрода, занятых кластерами золота. На электроде образуется сплав в виде твердого раствора с неограниченной растворимостью компонентов, из которого в дальнейшем и происходит селективное электроокисление палладия. Из литературных данных известно, что если на чужеродной подложке происходит выделение электроположительного компонента (например, золота), то выделение электроотрицательного компонента возможно без перенапряжения на зародышеобразование (явление сверхполяризации), то есть уже при равновесном потенциале этого элемента (нуклеация палладия не нужна) или даже при потенциалах, более положительных, чем равновесный (субпотенциальное выделение металла). Общее количество электричества, пошедшее на электрорастворение всего сплава, пропорционально как мольной доле золота в сплаве, так и мольной доле палладия в сплаве. Таким образом, можно считать, что в выбранных нами условиях электроосаждения палладия и золота, на поверхности электрода формируется однофазный гомогенный сплав палладия с золотом, при электроокислении которого происходит селективное электроокисление палладия, а затем золота.

Из литературных данных известно, что изменение энергии Гиббса при образовании твердого раствора равно:

$$\Delta \bar{G}_{i,cm} = RT \ln X_i - (1 - X_i)^2 \varepsilon_{cm}, \quad (1)$$

где ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора, X_i – мольная доля компонента в сплаве. Слагаемое $RT \ln X_i$ учитывает возрастание энергии за счет энтропийного фактора при образовании неупорядоченного сплава (конфигурационная энтропия). Учитывая, что $\Delta \bar{G}_{i,cm} = -zF\Delta E_{i,cm}^0$, разница равновесного и смешанного потенциалов палладия может быть рассчитана по зависимости:

$$\Delta E_{Pd}^0 = E_{Pd^{2+}/Pd}^0 - E_{Pd^{2+}/Pd(Au)}^0 = \frac{RT}{z_{Pd}F} \ln X_{Au} - \frac{(1 - X_{Au})^2}{z_{Pd}F} \varepsilon_{cm} \quad (2)$$

Теплоты смешения компонентов рассчитывались нами с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\varepsilon_{\text{см}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (3)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} - энергия разрыва связи металл-металл, χ_A , χ_B - электроотрицательности компонентов сплава. Рассчитанная с использованием литературных данных теплота смешения компонентов золота и палладия равна 128 кДж/моль. Согласно литературным данным, эта величина равна 134 кДж/моль.

Значения смешанного потенциала палладия оценивались нами по бросковым токам¹. Установлено, что характер изменения значений смешанного потенциала палладия в сплаве с золотом, определенный по бросковым токам, идентичен значениям смешанного потенциала палладия, рассчитанного по формуле (2).

Характер смещения потенциалов анодных пиков палладия как функции мольных долей палладия в сплаве, приведен на рис. 5. Анализируя полученные данные, можно отметить, что при небольших содержаниях палладия в сплаве пик электроокисления палладия смещается в область положительных потенциалов при увеличении мольной доли компонента в сплаве. Золото при этом окисляется практически при потенциале анодного пика чистого золота. При $X_{\text{Pd}} > 0,6$ потенциал анодного пика золота не остается постоянным. Он смещается в область положительных потенциалов.

Мы высказали предположение, что смещение потенциала анодного пика палладия от мольной доли золота в сплаве может быть рассчитано по уравнению, аналогичному уравнению (2):

$$\Delta E_{\text{noPd}} = E_{\text{noPd}} - E_{\text{cm Pd(Au)}} = \frac{RT}{z_{\text{Pd}}F} \ln X_{\text{Au}} - \frac{(1 - X_{\text{Au}})^2}{z_{\text{Pd}}F} \varepsilon_{\text{см}} \quad (4)$$

¹ Данные по методике оценки смешанного потенциала приведены в работе Кабакаев А. С., Романенко С. В. Использование бросковых токов для определения равновесного потенциала электрода // Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА – 2008», Уфа, 2008, с.50

Нами рассчитаны величины смещения потенциала пика палладия при его электроокислении из сплава по уравнению (4) и потенциал пика электроокисления палладия из сплава с золотом ($E_{сн}$) как функция мольной доли палладия в сплаве по формуле:

$$E_{сн} = E_{n(Pd)} + \Delta E_{сн} \quad (5)$$

Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными значениями потенциалов анодных пиков палладия из сплава с золотом (табл. 1).

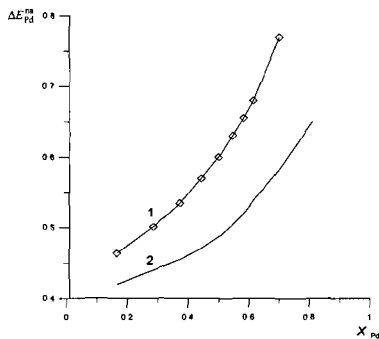


Рис. 5. Величина смещения потенциалов анодных пиков палладия как функция мольной доли палладия в электролитическом сплаве с золотом: 1– кривая построенная по экспериментальным данным, 2– кривая построенная по формуле 2.

Таблица 1.

Результаты расчетов смещения потенциалов анодных пиков палладия и потенциалов анодных пиков палладия при электроокислении палладия из бинарного сплава с золотом

X_{Pd}	$-\Delta E_{сн}, В$	$E_{п\ расч}, В$	$E_{п\ эксп}, В$
0,168	0,021	0,464	0,420
0,285	0,058	0,501	0,448
0,376	0,1	0,543	0,472
0,444	0,138	0,581	0,494
0,500	0,174	0,617	0,538
0,544	0,206	0,649	0,589
0,584	0,237	0,680	0,630
0,616	0,264	0,707	0,680
0,688	0,329	0,772	0,740

В главе 4 приведены исследования по возможности определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье методом ИВ. Объектами исследований были руды нетрадиционных золото–платиноидных и золото редкометалльных месторождений, содержащих висмут–теллур–вольфрамовую, золото–медно–молибденовую составляющую, а так же углистые сланцы, содержащее значительное количество углеродистого вещества. Такой широкий спектр содержания элементов приводит к тому, что невозможно прямое количественное определение компонентов в пробе. Обязательно необходимо вскрытие пробы и усреднение содержаний по рассеянным элементам.

ИВ-определению палладия и золота мешают многие благородные (серебро, платина, родий) и неблагородные (медь, железо и др.) компоненты пробы, часто содержащиеся в очень больших количествах по сравнению с определяемыми элементами. На базе лаборатории «Геология золото–платины» ранее была разработана методика определения золота и палладия методом ИВ. Суть методики заключается в том, что из одной пробы происходит, в первую очередь, выделение золота, а затем выделение палладия методом избирательного экстрагирования: ионы золота из сложной матрицы пробы экстрагируются диэтиловым эфиром, а диметилглиоксиматный комплекс палладия(II) экстрагируется хлороформом.

С целью адаптации ранее разработанной методики ИВ-определения платины и палладия для анализа золоторудного минерального сырья, нами проведены исследования по взаимному влиянию ионов золота(III) и ионов палладия(II) на токи анодных пиков этих металлов.

Проведенные нами исследования показали, что ток анодного пика палладия не пропорционален содержанию палладия(II) в анализируемой пробе, если проба содержит 10 кратный избыток ионов золота(III). Показано так же, что во время экстракционного выделения диметилглиоксиматного комплекса палладия(II) из растворов, содержащих более чем 10 кратный

избыток ионов золота(III), происходит соэкстракция золота(III), что мешает ИВ-определению палладия(II).

Для устранения мешающего влияния ионов золота(III) предложен способ его фотохимического восстановления. Способ восстановления золота(III) до металла различными восстановителями в литературе известен давно. Однако, проведенные нами исследования показали, что даже микроколичества золота(III) данным способом восстанавливаются более 3 часов. С целью снижения времени восстановления золота(III) различного рода восстановителями был предложен способ изменения кинетики процесса восстановления золота(III) при обработки раствора ультрафиолетовым облучением (УФО).

Нами был изучен процесс фотохимического восстановления золота(III) в присутствии таких органических кислот, как муравьиная, лимонная, щавелевая. Показано, что ионы золота(III) восстанавливаются полностью в присутствии щавелевой кислоты при УФО раствора. Муравьиная кислота и смесь щавелевой кислоты с солью Мора тоже являются восстановителями для золота(III), но с муравьиной кислотой реакция протекает не количественно, а смесь щавелевой кислоты и соли Мора частично восстанавливает и палладий(II) (см. табл. 2). Зависимости токов анодных пика палладия от концентрации ионов палладия(II) в растворе после фотохимического восстановления золота(III) в присутствии органических кислот приведены на рис 6.

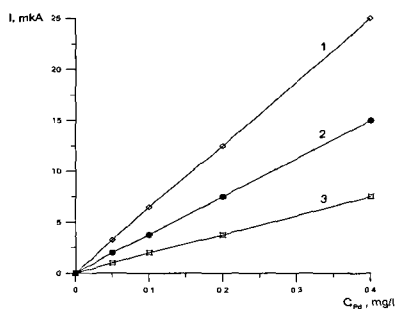


Рис. 6. Зависимость тока анодного пика палладия от концентрации ионов палладия(II) в растворе после фотохимического восстановления золота(III) в присутствии органических кислот: 1 – щавелевая кислота, 2 – муравьиная кислота, 3 – лимонная кислота.

Приведенные на рис. 7 вольтамперные кривые электроокисления сплава палладий–золото показывают, что введение щавелевой кислоты и УФО анализируемого раствора позволяют восстановить золото(III) до металла, а затем количественно определять палладий(II) методом ИВ.

В работе рассмотрен также способ устранения мешающего влияния золота при ИВ-определении палладия(II) за счет разделения налагающихся анодных пиков с помощью компьютерной программы (см. рис.2).

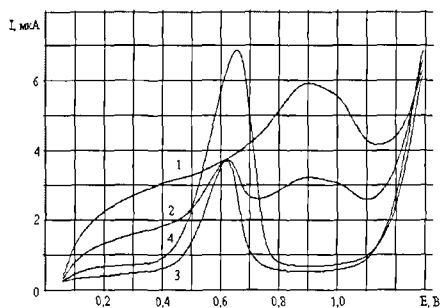


Рис. 7. Вольтамперные кривые электроокисления осадков Au - Pd, полученных из растворов, содержащих: 1. - $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л; 2. - $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 3. - после 20 мин. УФО раствора, содержащего $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 4. - после добавки $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л.

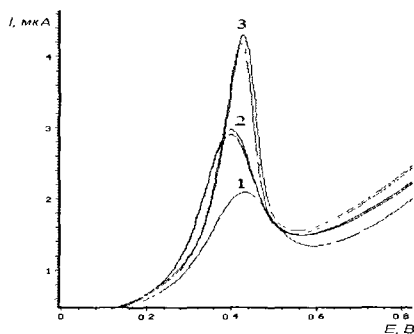


Рис. 8. Вольтамперограммы электроокисления осадков палладия, полученных из растворов, содержащих: 1. - $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 2. - $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л + щавелевая кислота; 3. - после 10 мин. УФО раствора, содержащего $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л + щавелевая кислота.

В работе отмечено, что введение в фоновый электролит щавелевой кислоты способствует увеличению чувствительности ИВ-определения палладия. В работе показано (рис. 8), что введение в фоновый электролит щавелевой кислоты изменяет кинетику электроокисления осадка палладия (анодный пик становится уже), однако площадь под пиком во всех случаях почти одинакова и зависит только от времени электроосаждения палладия(II).

Методика использована для определения золота и палладия в золоторудном минеральном сырье Горной Шории, Енисейского края и Горного Алтая (результаты некоторых определений представлены в табл. 4). Характеристики погрешности измерений при определении палладия и золота в золоторудном минеральном сырье методом ИВ приведены в табл. 3.

Нижний предел определяемых содержаний для золота и палладия при ИВ-определениях составил 0,001 г/т, что в условиях эксперимента (при навеске руды 1 г) соответствует 10^{-7} % масс., стандартное отклонение не превышает $S_r = 0,02 - 0,09$ при $P=0,95$.

В табл.2 приведены результаты ИВ-определения содержания палладия(II) в искусственных смесях с использованием различных методов устранения влияния ионов золота(III). Как видно из табл.2, наиболее точные результаты получены с использованием процедуры разделения налагающихся анодных пиков с помощью компьютерной программы и после восстановления золота(III) с помощью УФО растворов в присутствии щавелевой кислоты. С помощью критерия Фишера проведено сравнение двух методик ИВ-определения палладия(II) по двум способам устранения мешающего влияния золота(III).

Таблица 2.

Результаты определения содержания палладия(II) с использованием различных методов устранения влияния золота. Условия опытов: $C_{Au^{3+}} : C_{Pd^{2+}} = 2:1$; $C_{Pd^{2+}} = 0,200$ мг/л.

Способ определения	Найдено Pd, мг/л	n	$S_r^2(t_{0,95})$	$\varepsilon, \%$
Без разделения	0,17 ± 0,02	15	0,0010	26,2
После разделения кривых с помощью КП	0,20 ± 0,01	12	0,0005	16,3
После восстановления золота(III) УФО в присутствии $H_2C_2O_4$	0,20 ± 0,01	16	0,0008	22,2
После восстановления золота(III) УФ облучением в присутствии $HCOOH$	0,27 ± 0,01	21	0,0010	29,3

Способ определения	Найдено Pd, мг/л	n	$S_r^2(t_{0,95})$	ϵ , %
После восстановления золота(III) УФ облучением ($H_2C_2O_4$ + соль Мора)	0,07 ± 0,03	9	0.0024	34.2

В табл. 3 приведены метрологические характеристики методик ИВ-определения золота и палладия в золоторудном минеральном сырье. Для двух аналитиков, проводящих ИВ-определение золота и палладия в реальных пробах, производительность в смену (6 часов) составляет 10–15 проб в зависимости от содержания компонентов в руде (необходимо ли устранение мешающего влияния золота или возможно прямое ИВ-определение без разделения золота и палладия).

Таблица 3

Диапазон измерений, значения показателей точности ($\pm\delta$, %), правильности ($\pm\delta_c$, %), повторяемости (σ_r , %) и воспроизводимости (σ_{RX} , %) методики ИВ-определения золота и палладия при доверительной вероятности $P=0,95$

Элемент	Диапазон измерений, г/т	σ_r , %	σ_{RX} , %	$\pm\delta_c$, %	$\pm\delta$, %
Au	От 0,001 до 0,10 вкл.	18	22	13	45
	св. 0,10 до 26 вкл.	12	15	6	30
Pd	От 0,001 до 0,10 вкл.	17	21	9	42
	св. 0,10 до 25 вкл.	12	15	6	30

Таблица 4

Результаты ИВ-определения золота и палладия в углеродистых сланцах, метасоматитах и вкрапленных золото – сульфидных рудах Олимпиадинского месторождения.

Порода, руда, минерал	Содержание Au, г/т			Содержание Pd, г/т		
	от	До	\bar{X}	от	до	\bar{X}
Слюдисто-кварц-карбонатные метасоматиты с сульфидами	0,01	0,39	0,10	0,005	0,06	0,01
Кора выветривания вкрапленных руд в метасоматитах	0,01	1,00	0,36	0,003	0,2	0,019
Метасоматиты без сульфидов	-	0,40	0,4	0,006	0,029	0,013
Метасоматиты с кварцем прожилковым и сульфидами	2,0	10,00	-	0,016	0,12	0,12

Порода, руда, минерал	Содержание Au, г/т			Содержание Pd, г/т		
	от	До	\bar{X}	от	до	\bar{X}
Метасоматиты с пиритом и пирротиниом	-	11,20	11,2	0,004	0,07	0,013
Метасоматиты с пиритом и арсенопиритом	100,0	225,0	156,0	0,005	0,07	0,013
Метасоматиты с антимонитом	-	5,1	5,1	-	0,009	0,009

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом инверсионной вольтамперометрии изучен процесс электроокисления палладия и золота из бинарного сплава, полученного на стадии предварительного электроконцентрирования. Выявлен характер взаимного влияния компонентов бинарной системы как на стадии совместного электроосаждения осадка, так и на стадии анодного окисления компонентов сплава.

2. Путем исследования бросковых токов установлен характер изменения равновесного (смешанного) потенциала палладия от мольной доли золота в сплаве. Экспериментальные значения равновесного (смешанного) потенциала хорошо согласуются с данными, полученными расчетным путем.

3. Установлено, что при электроокислении сплава на вольтамперных кривых наблюдается анодный пик селективного электроокисления палладия из сплава с золотом. Потенциал анодного пика палладия из сплава смещается в анодную область потенциалов по сравнению с потенциалом электроокисления чистого палладия тем больше, чем больше мольная доля палладия в сплаве с золотом, что характерно для сплавов типа «твердый раствор».

4. Установлена и описана в виде формулы корреляционная зависимость между смещением потенциала анодного пика палладия и мольной долей золота в сплаве. На основании проведенных расчетов обоснован наблюдаемый на практике потенциал анодного пика палладия при его селективном электроокислении из сплава с золотом.

5. Показано, что при содержаниях золота(III) в растворе больших, чем содержания палладия(II), на вольтамперных кривых электроокисления осадка

наблюдается сложный анодный пик электроокисления компонентов сплава, что мешает определению палладия(II) методом инверсионной вольтамперометрии. Разработано два способа устранения мешающего влияния золота(III) при ИВ-определении палладия(II) в присутствии золота(III): путем разделения налагающихся пиков с помощью компьютерной программы и путем восстановления золота(III) при предварительном облучении раствора УФ в присутствии щавелевой кислоты.

6. Разработана и аттестована методика ИВ-определений палладия и золота в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т. Нижний предел определяемых содержаний для золота и палладия при ИВ-определениях составил 0,001 г/т, что в условиях эксперимента (при навеске руды 1 г) соответствует $10^{-7}\%$ масс., стандартное отклонение не превышает $S_r = 0,02 - 0,09$ при $P=0,95$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Гольц Л. Г., Горчаков Э. В., Михайлова З. С. Определение платины, золота и палладия в медных и никелевых шламах методом инверсионной вольтамперометрии // Труды VIII Международного симпозиума им. Академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Томск. 2004, с. 855 – 857.

2. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Гольц Л. Г. Оценка фазового состава бинарных электролитических осадков методом инверсионной вольтамперометрии // Современные наукоемкие технологии. №7, 2005, с.100 – 101.

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

4. Горчаков Э. В., Карачаков Д. М., Михайлова З. С., Колпакова Н. А., Романенко С. В. Определение золота и палладия при совместном присутствии в природных объектах методом ИВ // *Материалы Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий»*. Том 2, Томск. 2006, с. 208 – 210.

5. Горчаков Э. В., Карачаков Д. М., Михайлова З. С., Колпакова Н. А. Определение палладия в присутствии золота в природных объектах методом инверсионной вольтамперометрии // *XVIII Международная Черняевская конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов*. Ч. 2, Москва. 2006, с. 39 – 41.

6. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А., Корабейников А. Ф. Оценка содержания компонентов в сплаве Au-Pd (порпечите) методом инверсионной вольтамперометрии // *Материалы Всероссийской конференции с иностр. участием «Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах»*. Улан-Удэ. 2007, с. 11 – 14.

7. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А. Определение палладия и золота в природных объектах инверсионно-вольтамперометрическим методом // *Тезисы докладов XVII Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»*. Екатеринбург. 2007, с. 74 – 75.

8. Горчаков Э. В. Инверсионное вольтамперометрическое определение золота и палладия, совместно присутствующих в природных объектах // *Труды XI Международного симпозиума им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр»*. Томск. 2007, с. 689 – 691.

9. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Гольц Л. Г., Михайлова З. С. Определение платиновых металлов методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудных месторождениях черносланцевых толщ // *Материалы научной конференции «Актуальные проблемы геологии и геофизики»*. Ташкент. 2007, с. 37 – 39.

10. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А. Отделении палладия от золота при инверсионном вольтамперометрическом определении // Материалы региональной научно-практической конференции «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве». Томск. 2007, с. 66 – 67.

11. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Романенко С. В. Определение платиновых металлов в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Успехи современного естествознания. № 10, 2007, с. 92 – 93.

12. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А. Совместное определение золота и палладия методом инверсионной вольтамперометрии в рудных материалах // Тезисы докладов XVIII Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2008, с. 12 – 13.

13. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А. Совместное определение золота и палладия в золоторудном сырье с применением метода инверсионной вольтамперометрии // Материалы VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием «ЭМА – 2008». Уфа. 2008, с. 27.

14. Горчаков Э. В., Пшеничкин А. Я., Банаева Ю. А. Благородные металлы в шлемнике байкальском // Фундаментальные исследования. №7, 2008, с. 66 – 67.

15. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Михайлова З. С. Определение содержания палладия в присутствии золота в минеральном сырье // Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск. 2008, с. 133.


16. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А., Карачаков Д. М. Электроокисление осадка палладий–золото и аналитическое определение компонентов сплава // Ползуновский вестник. №3, 2008, с. 161 – 164.

Подписано к печати 18.11.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 1,05.
Заказ 1069. Тираж 110 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.