



М И Р Х И М И И

Аналитический контроль благородных металлов

Коллективная монография
под ред. Ю.А. Карпова,
В.Б. Барановской, Л.П. Житенко

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2019

*Издано при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати и массовым коммуникациям*

УДК 543.6
ББК 24.4
А64

А64 Аналитический контроль благородных металлов

Коллективная монография

под ред. Карпова Ю.А., Барановской В.Б., Житенко Л.П.

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 400 с. ISBN 978-5-94836-554-1

Благородные (драгоценные) металлы относятся к важнейшим видам современных материалов. Они являются валютными ценностями, широко применяются в ювелирном деле, в электронной, химической, машиностроительной промышленности, в медицине и многих других областях человеческой деятельности. Функциональные свойства этих материалов неразрывно связаны с их химическим составом, который устанавливают с помощью аналитического контроля.

В настоящей монографии рассмотрены современные методы анализа (атомно-спектральные, рентгеноспектральные, физико-химические и другие), методы пробирного концентрирования, методики аналитического контроля конкретных объектов, стандарты на методы анализа и проблемы развития аналитической химии благородных металлов. Эта информация представляет интерес для работников аналитических лабораторий, научно-исследовательских организаций, высших учебных заведений и многочисленных потребителей материалов и изделий, содержащих благородные металлы.

УДК 543.6
ББК 24.4

© Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П., 2019
© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2019

ISBN 978-5-94836-554-1

Содержание

| | |
|--|-----|
| Введение | 9 |
| <i>Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.</i> | |
| Проблемы аналитического контроля благородных металлов | 9 |
| <i>Барановская В.Б.</i> Этапы развития методов анализа благородных металлов | 11 |
| ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ | 21 |
| 1.1. <i>Кузнецов А.П., Коротков В.А.</i> Пробирный анализ. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов | 23 |
| 1.2. <i>Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Бородина Е.В., Мазняк Н.В.</i> Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для разделения, концентрирования и определения платиновых металлов | 68 |
| 1.3. <i>Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</i> Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы | 79 |
| 1.4. <i>Хомутова Е.Г.</i> Кинетические методы определения платиновых металлов | 122 |
| 1.5. <i>Колпакова Н.А.</i> Определение серебра, золота и металлов платиновой группы методом инверсионной вольтамперометрии | 131 |
| ГЛАВА 2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ | 165 |
| 2.1. Природные объекты, минеральное сырье и продукты его переработки | 167 |
| 2.1.1. <i>Кубракова И.В., Гребнева-Балюк О.Н.</i> Платиновые металлы в природных системах: содержание, определение, формы нахождения, геохимическое поведение | 167 |
| 2.1.2. <i>Швецов В.А., Белавина О.А., Пахомова В.В.</i> О необходимости разработки методик предприятий для пробирного анализа золотосодержащих руд | 183 |
| 2.1.3. <i>Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Определение драгоценных металлов в черновом серебре | 195 |
| 2.1.4. <i>Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Определение серебра, золота и платиновых металлов в концентрате металлов спутников платины (КМСП) | 197 |
| 2.1.5. <i>Останчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г.</i> Разделение платины и иридия | 200 |

| | |
|--|-----|
| 2.2. Сплавы и соединения благородных металлов..... | 203 |
| 2.2.1. <i>Житенко Л.П., Мальцев А.В.</i> Определение высоких содержаний золота в сплавах и соединениях..... | 203 |
| 2.2.2. <i>Гольдштрах М.А., Житенко Л.П.</i> Определение высоких содержаний серебра в сплавах и соединениях | 221 |
| 2.2.3. <i>Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Горбатова Л.Д.</i> Определение высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и соединениях | 232 |
| 2.2.4. <i>Алексеева Т.Ю., Шнейдер Б.В.</i> Комбинированные методы определения высоких содержаний платины и палладия..... | 256 |
| 2.3. Возвратное сырье, содержащее благородные металлы..... | 275 |
| 2.3.1. <i>Карпов Ю.А., Барановская В.Б.</i> Опробование вторичного сырья, содержащего благородные металлы | 275 |
| 2.3.2. <i>Барановская В.Б., Доронина М.С.</i> Источники образования, состав и классификация возвратного металлосодержащего сырья | 285 |
| 2.3.3. <i>Дальнова О.А., Еськина В.В.</i> Химическая пробоподготовка и концентрирование при атомно-абсорбционном определении платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах..... | 295 |
| 2.4. Аффинированные благородные металлы..... | 316 |
| 2.4.1. <i>Богданов В.И., Кнышев С.Э., Лисиенко М.Д., Беляева Т.И.</i> Пионеры производства и стандартизации благородных металлов. Технический комитет по стандартизации ТК 304..... | 316 |
| 2.4.2. <i>Смелянский М.П., Лосева М.П., Рабчун Д.И.</i> Национальные стандарты по методам анализа платиновых металлов, разработанные техническим комитетом ТК-102 за 2016–2018 годы | 328 |
| 2.4.3. <i>Сёмочкин В.Е., Житенко Л.П.</i> Искровая и лазерная абляция в методах анализа чистых благородных металлов..... | 332 |
| 2.4.4. <i>Бухбиндер Г.Л.</i> Анализ аффинированных благородных металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой | 339 |
| Заключение | 355 |
| Приложения | 358 |
| Приложение 1. О группе компаний «АНАЛИТ» | 358 |
| Приложение 2. Испытательная лаборатория АО «НПК «Суперметалл»: быстро, надежно и достоверно. <i>Пухова О.Е., Васекина Т.Ф., Ровинская Н.В., Борягина И.В.</i> | 363 |

| | |
|--|-----|
| Приложение 3. VIII Конференция ЛБМА по анализу и аффинажу драгоценных металлов (Лондон, 17–20 марта 2019 г). <i>Мальцев А.В., Сёмочкин В.Е.</i> | 371 |
| Приложение 4. Вторичные мишени в энергодисперсионных рентгено-флуоресцентных спектрометрах (Genius IF производства Xepemetrix, Израиль). <i>Каменщиков А.Е., Лавренов И.В., Фомин В.Е.</i> | 381 |

ВВЕДЕНИЕ

Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.

Проблемы аналитического контроля благородных металлов

Химический анализ благородных (драгоценных)¹ металлов (БМ) – один из наиболее важных разделов аналитической химии. Во-первых, эти металлы считаются валютными, поэтому их производство, реализация, утилизация и оценка качества регулируются государством. В Российской Федерации действует Федеральный закон «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», которым регламентируются вопросы, касающиеся производства, учета и реализации драгоценных металлов. Во-вторых, международная торговля драгоценными металлами осуществляется на специальных валютных биржах, в первую очередь, на Лондонской бирже металлов, в рамках которой функционирует Лондонская ассоциация производителей слитков драгоценных металлов (London Bullion Market Association, LBMA, ЛБМА), разработавшая требования к качеству биржевых металлов и методам их контроля. Предприятия, удовлетворяющие этим требованиям (а среди них имеются требования к профессиональному мастерству аналитических лабораторий), получают сертификат «Гуд Деливери» (Good Delivery, доброкачественная поставка), что позволяет реализовать продукцию по максимальной цене. Все это формирует целую систему требований к методам аналитического контроля БМ, их метрологическим характеристикам, унификации и стандартизации.

Такая ситуация создает повышенный интерес к методам аналитической химии благородных металлов, их возможностям, достоинствам, недостаткам и перспективам. С учетом такой потребности в начале XXI века коллективом авторитетных отечественных авторов под руководством академика РАН Ю.А. Золотова, доктора химических наук Г.М. Варшал и доктора химических наук В.М. Иванова была написана монография «Аналитическая химия металлов платиновой группы», Москва, УРСС, 2003. Эта монография посвящена актуальному и наиболее сложному разделу анализа благородных металлов – аналитической химии металлов платиновой группы (платиновых металлов). Основные разделы книги – отбор проб, пробоподготовка, методы разделения и концентрирования, методы определения (анализа) и их практическое применение. Монография вызвала значительный интерес и быстро стала библиографической редкостью.

Следует отметить, что не все проблемы анализа платиновых металлов нашли отражение в указанной выше монографии. В первую очередь, это относится к прикладному разделу аналитической химии благородных металлов – аналитическому контролю. Кроме того, за период, прошедший со времени выхода книги, появились новые методы, подходы, объекты анализа. А что касается золота и серебра, то

¹ Понятия «благородный» и «драгоценный» применительно к металлам являются синонимами. «Благородный», как правило, используется в научной литературе, а «драгоценный» обычно используется в законодательстве и в промышленности.

монографии по методам анализа этих металлов, вышедшие на русском языке, относятся к 70-м годам прошлого века. Как следствие, возникла потребность в новой книге.

Проблемы аналитической химии БМ в общем остались прежними и не решены до конца, несмотря на значительные достижения в этой области, которые обсуждаются в настоящей монографии. Эти проблемы можно условно разделить на 5 больших групп.

- 1) Проблемы определения низких содержаний БМ (менее $10^{-5}\%$) в объектах сложного состава (руды, минералы, объекты окружающей среды, высокочистые вещества и т.д.). Здесь главными проблемами являются длительность и трудоемкость анализа, недостаточная чувствительность методов при определении ряда элементов, а также сложности в оценке правильности результатов анализа.
- 2) Определение больших содержаний БМ (массовая доля более 0,1%) с достаточно высокой точностью в сплавах, соединениях, вторичном сырье.
- 3) Определение примесей в чистых БМ (более 99,99%) с целью надежного определения массовой доли основного БМ.
- 4) Неразрушающие методы определения БМ в объектах культурного наследия, оценка правильности полученных результатов анализа.
- 5) Определение БМ в новых материалах (наночастицы, наноматериалы, слоистые материалы и т.п.).

Не все эти группы проблем освещены в данной монографии должным образом, в основном в связи с отсутствием опубликованных в последние годы методик с надежно установленными показателями точности. Главной причиной недостаточного объема или отсутствия таких публикаций является то, что разработчики методик относят их к коммерческой тайне и, к сожалению, не заинтересованы в их опубликовании в открытой печати. Низкая публикационная активность в области аналитических исследований и разработок приводит к утрате практики обмена опытом, возможности повышения квалификации и, в целом, к ухудшению системы аналитического контроля в области благородных металлов в России.

Разумеется, невозможно в одной книге охватить всю новую информацию, связанную с увеличением номенклатуры продукции, содержащей благородные металлы, изменениями требований по химическому составу, появлением новых методов анализа, расширением сферы их практического применения и т.д.

Редакторы-составители решили сохранить жанр коллективной монографии, обратив основное внимание на прикладную сторону проблемы – аналитический контроль БМ, и включить в число объектов анализа все благородные металлы.

В монографию вошли следующие разделы – минеральное и возвратное сырье, содержащее благородные металлы; национальная стандартизация методов анализа благородных металлов; методы определения благородных металлов; аналитический контроль отдельных объектов, содержащих благородные металлы. Из названий этих разделов видно, что они охватывают многие важные направления аналитического контроля благородных металлов, информация о которых представляет значительный интерес для производственных и научно-исследовательских аналитических лабораторий.

Рассматриваются, в основном, методы, опубликованные после 2000 г., но приводятся и «классические» методы анализа, если они по-прежнему широко используются в аналитической практике. При изложении методов анализа особое внимание уделяется их показателям качества. Где это целесообразно по мнению авторов, приводится подробное описание процедуры анализа.

В книгу не включены общие сведения о свойствах БМ и их соединений, а также вопросы пробоотбора и метрологического обеспечения, которые вследствие своей значимости и большого объема информации требуют отдельной монографии.

Коллектив авторов и составителей надеется и считает целесообразным продолжить выпуск монографий по аналитической химии благородных металлов.

Резюмируя, отметим, что в настоящей монографии рассмотрены современные методы анализа (атомно-спектральные, рентгеноспектральные, физико-химические и другие), методы пробирного концентрирования, методики аналитического контроля конкретных объектов, стандарты на методы анализа и проблемы развития аналитической химии благородных металлов.

Монография рассчитана на широкий круг химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий, а также преподавателей и студентов высших учебных заведений, в которых изучается аналитическая химия. К составлению монографии привлечены известные ученые и высококвалифицированные специалисты, имеющие серьезный опыт работы в области аналитической химии и аналитического контроля благородных металлов.

Барановская В.Б.

Этапы развития методов анализа благородных металлов

Значение благородных металлов в современном мире трудно переоценить — теоретический и практический интерес к ним не ослабевает благодаря не только их естественным уникальным свойствам, но и той роли, которую они играли и продолжают играть в экономике различных стран мира.

Стратегическое значение благородных металлов для России, одного из крупнейших в мире производителей платины и металлов платиновой группы, золота, серебра, определяется не только формированием доходной части бюджета, пополнением золотовалютных резервов — Золотого запаса, Государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней, Алмазного фонда, а также потребностями различных отраслей промышленности.

В электротехнической промышленности из благородных металлов изготавливают контакты с большой степенью надежности (стойкость против коррозии, устойчивость к действию образующейся на контактах кратковременной электрической дуги). В технике слабых токов при малых напряжениях в цепях используются контакты из сплавов золота с серебром, золота с платиной, золота с серебром и платиной. Для слаботочной и средненагруженной аппаратуры связи широко применяют сплавы палладия с серебром (от 60 до 5% палладия). Представляют интерес металлокерамические контакты, изготавливаемые на основе серебра

как токопроводящего компонента. Магнитные сплавы благородных металлов с высокой коэрцитивной силой употребляют при изготовлении малогабаритных электроприборов. Сопротивления (потенциометры) для автоматических приборов и тензометров делают из сплавов благородных металлов (главным образом, палладия с серебром, реже с другими металлами). У них малый температурный коэффициент электрического сопротивления, малая термоэлектродвижущая сила в паре с медью, высокое сопротивление износу, высокая температура плавления, они не окисляются [1].

Платиновые металлы идут на изготовление деталей, работающих в агрессивных средах, — технологические аппараты, реакторы, электрические нагреватели, высокотемпературные печи, аппаратуру для производства оптического стекла и стекловолокна, термопары, эталоны сопротивления и др. Покрытые платиной аппараты применяют при изготовлении чистых химических препаратов и в пищевой промышленности. Когда химической стойкости и тугоплавкости платины или палладия недостаточно, их заменяют сплавами платины с металлами, повышающими эти свойства: иридием (5–25%), родием (3–10%) и рутением (2–10%). Примером использования благородных металлов в этих областях техники является изготовление котлов и чаш для плавки щелочей или работы с соляной, уксусной и бензойной кислотами; автоклавов, дистилляторов, колб, мешалок и др. [2].

В медицине благородные металлы применяют для изготовления инструментов, деталей приборов, протезов, а также различных препаратов, главным образом на основе серебра. Сплавы платины с иридием, палладием и золотом почти незаменимы при изготовлении игл для шприцев. Благородные металлы применяют при лучевой терапии (иглы из радиоактивного золота для разрушения злокачественных опухолей), а также в препаратах, повышающих защитные свойства организма.

Традиционной сферой применения благородных металлов является ювелирная промышленность. В ювелирном деле и декоративно-прикладном искусстве применяют сплавы благородных металлов. Этот сегмент российской индустрии занимает серьезные позиции на мировом рынке.

В качестве покрытий других металлов благородные металлы предохраняют основные металлы от коррозии или придают поверхности этих металлов свойства, присущие благородным металлам (например, отражательная способность, цвет, блеск и т.д.). Золото эффективно отражает тепло и свет от поверхности ракет и космических кораблей. Для защиты от внешних воздействий, а также для улучшения наблюдения за спутниками на их внешнюю оболочку наносят золотое покрытие. Золотом покрывают некоторые внутренние детали спутников, а также помещения для аппаратуры с целью предохранения от перегрева и коррозии. Благородные металлы используют также в производстве зеркал (серебрение стекла растворами или покрытие серебром распылением в вакууме). Тончайшую пленку благородных металлов наносят изнутри и снаружи на кожухи авиационных двигателей самолетов высотной авиации. Ими же покрывают отражатели в аппаратах для сушки инфракрасными лучами, электроконтакты и детали проводников, а также радиоаппаратуру и оборудование для рентгено- и радиотерапии. В качестве антикоррозионного покрытия благородные металлы используют при производстве труб, вентиляй и

емкостей специального назначения. Разработан широкий ассортимент золотосодержащих пигментов для покрытия металлов, керамики, дерева.

Припой с серебром значительно превосходят по прочности медно-цинковые, свинцовые и оловянные, их применяют для пайки радиаторов, карбюраторов, фильтров и т.д.

Сплавы иридия с осмием, а также золота с платиной и палладием используют для изготовления компасных игл, напаяк «вечных» перьев.

Высокие каталитические свойства благородных металлов позволяют применять их в качестве катализаторов: платину — при производстве серной и азотной кислот; палладий, родий — в автомобильной индустрии; серебро — при изготовлении формалина [3].

Развитие экономики России, ее инновационное развитие и превращение в одну из ведущих экономик мира потребует использования новых технологий, материалов и идей.

Применение благородных металлов, их соединений и сплавов, с одной стороны, обеспечивает возможность достижения самых разных и необычных свойств, а с другой стороны, требует столь же многообразных и всеобъемлющих методов исследования. Технологические процессы включают в себя переработку минерального и вторичного сырья, получение полупродуктов, концентратов, лигатур, производство сотен видов конечной продукции. И на каждом переделе при выпуске любого вида продукции необходимо определять все регламентируемые компоненты химического состава (матричные, легирующие, сопутствующие, примесные). Таким образом, можно констатировать факт, что для исследования и производства материалов на основе благородных металлов, исходных продуктов для их получения необходим комплекс аналитических методов, позволяющих определить в указанных материалах практически все элементы Периодической системы при их содержаниях от нанопримесей до макросодержаний.

Для развития методов аналитической химии благородных металлов предпосылками являлась, в первую очередь, заинтересованность промышленности в контроле сырья и готовой продукции, в анализе всего многообразия полупродуктов и готовой продукции, те же повышенные требования к универсальности, экспрессности и точности аналитических методов.

К основным аналитическим методам, применяемым для благородных металлов, их содержащего минерального сырья, материалов на их основе, относятся: пробирный анализ, гравиметрия, титриметрия, электрохимические методы, спектрофотометрия и люминесценция, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с различными источниками возбуждения, рентгеновская спектрометрия и масс-спектрометрия.

Пробирный анализ — один из основных классических методов определения благородных металлов. В середине XX века данный метод был наиболее распространенным и универсальным в работе аналитических лабораторий. Основными объектами анализа данным методом являлись руды и концентраты. [4–8] Способы пробирного анализа включают металлургические операции, производимые со свинцовыми соединениями в качестве коллектора для извлечения благородных металлов, но в специальных случаях могут быть использованы медь, никель, олово

и др. К числу достоинств метода можно отнести простоту отделения золота, серебра и металлов платиновой группы от пустой породы и сопутствующих примесей, использование больших представительных навесок при анализе проб с неравномерным распределением искомых металлов. Показатели точности метода зависят от объекта и могут варьироваться от 5 до 35 отн.%. Дальнейшее развитие пробирного анализа происходило в направлении его комбинирования с другими методами [9, 10], такими как потенциометрическое титрование [8, 11], а затем и с высокочувствительными инструментальными методами в качестве способа концентрирования.

В период, когда инструментальные методы еще не получили достаточного развития, для определения благородных металлов в различных объектах широко применяли высокоточный *гравиметрический метод* [4, 5, 9–12, 13]. Неоспоримым преимуществом гравиметрического метода является его точность. Поэтому ряд методик был стандартизован на государственном уровне. Но длительность, трудоемкость и многостадийность – существенные недостатки гравиметрии.

Сопоставимым по точности, но более быстрым и менее трудоемким стал *метод титриметрии* [14–17]. Особо востребован этот метод оказался для сплавов благородных металлов. Метод дает хорошую точность результатов анализа (абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при массовой доле иридия до 10%, не более 0,2%, при массовой доле иридия более 10% – не более 0,3%), что позволило использовать этот метод в ГОСТе на данный вид продукции [18].

Спектрофотометрические методы считались одними из самых универсальных аналитических методов до внедрения современных атомно-спектральных. Высокая чувствительность, экспрессность, широкий интервал определяемых содержаний от (сотых долей до десятков процентов), простота аппаратуры позволили разработать серию методик анализа благородных металлов и материалов на их основе и стандартизовать ряд из них [18, 19–21].

Для высокоточного анализа сплавов благородных металлов также активно применялись *электрохимические методы*. Кулонометрическое титрование включено в национальный стандарт на методы определения золота. [22] Для платиновых металлов нашел применение способ потенциостатической кулонометрии [8], сопоставимый по метрологическим характеристикам с гравиметрическими методами. Однако широкого применения этот метод в аналитической практике заводских лабораторий не нашел в связи с отсутствием необходимого методического обеспечения рутинных анализов [19].

Конец 60-х годов ознаменовался активным развитием работ по *атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС)*, особенно при определении золота и серебра в различных природных и промышленных продуктах. [4] Значительных успехов достигли аналитики при определении высоких содержаний платиновых металлов в техногенных продуктах (шламах, концентратах). Для бедных продуктов применяли предварительное концентрирование пробирным способом, экстракцией, соосаждением и т.д. Введение электротермической атомизации позволило значительно повысить чувствительность определяемых элементов. Пределы обнаружения золота и серебра достигли 0,001–0,002 г/т [4]. Для платиновых металлов применение атомно-абсорбционного анализа вытеснило спектрофотометрический метод [9].

Спектральный анализ использовался для определения благородных металлов в различных материалах: чистых металлах, сплавах, шламах, рудах. Благодаря своей экспрессности, многоэлементности он получил широкое распространение в исследовательских и заводских лабораториях [23–34]. Для анализа используется как прямой, так и комбинированный (химико-спектральный) методы. Прямой метод применяли в анализе богатых материалов, например аффинированных металлов, сплавов и т.д.

Поскольку чувствительность прямого спектрального метода недостаточна, при анализе бедных материалов начали применять комбинированные методы, сочетающие обогащение (пробирное, химическое, ионообменное) со спектральным определением [7]. При пробирном обогащении спектральному анализу подвергается сплав благородного металла с коллектором (свинец, серебро, медь, медь – никель, железо – никель). Комбинирование спектрального анализа с концентрированием благородных металлов осуществлялось с использованием серосодержащих реагентов или ионообменных смол.

С середины семидесятых годов революционными темпами происходит развитие и внедрение в лабораторную практику таких инструментальных методов, как **рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)**. Главным достоинством этого метода являются многоэлементность и экспрессность. Необходимым условием и, фактически, главной проблемой его применения является наличие стандартных образцов состава.

В практической работе обычно использовали два варианта рентгеноспектрального анализа (РСА) применительно к материалам, содержащим благородные металлы: определение группы благородных металлов и сопутствующих элементов (Te, Pb, Se) в порошкообразных техногенных продуктах при содержаниях от $5 \cdot 10^{-3}$ до 70% [4, 8] и определение благородных металлов в медно-никелевых шламах, продуктах их переработки и концентратах. Во втором варианте для построения градуировочных зависимостей применяли метод внешнего стандарта на основе реальных проб с известным составом [8].

Активационные методы были разработаны для определения почти всех платиновых металлов. Чувствительность метода составляет 10^{-9} – 10^{-10} г для Ir, 10^{-8} г для Au и Pd, 10^{-7} – 10^{-8} для Ru и Pt [7]. Достоинствами данного метода считались возможность определения нескольких примесей из одной облученной навески после химического разделения, незначимое влияние чистоты применяемых для разделения реагентов, определение искомым элементов в ряде случаев без разложения образца.

Можно отметить ступенчатое развитие аналитической химии различных объектов. Сначала появляется интерес к тем или иным свойствам нового объекта, затем проводятся фундаментальные исследования сырья, возможных технологий, полупродуктов и готовой продукции. Параллельно (и, как правило, опережающими темпами) создаются аналитические методы, обеспечивающие информацией указанные исследования. Каждый такой этап заканчивается разработкой технических требований к материалу и условиям его производства и контроля.

Такой этап в исследованиях и производстве благородных металлов был пройден в период 50-х – 80-х годов прошлого века. К концу этого периода был создан комплекс аналитических методов и стандартов на методы анализа. Особенностью этих

разработок было вытеснение химических методов физическими — атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными, ядерно-физическими и применением методов математической статистики в оценке метрологических характеристик. Эти методы сыграли огромную роль в развитии промышленности благородных металлов. Они использовались для аналитического сопровождения технологических процессов и контроля качества готовой продукции.

На методы анализа благородных металлов (золото, серебро, а также металлы платиновой группы) и их сплавов представлено более 50 стандартов. Основной фонд стандартизованных аналитических методов был сформирован до 90-го года прошлого века. Затем последовал 16-летний период стагнации и использования устаревших стандартов. И только с 2006 года мировая рыночная ситуация и конкурентная борьба привела к возрождению работ по исследованиям и разработке новых методов анализа благородных металлов (чистых), их унификации и стандартизации. Сводная информация о методах анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе приведена в табл. 1.

Таблица 1. Методы анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе

| Метод определения примесей | Объект анализа | Определяемый элемент | Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %) | Нормативный документ |
|------------------------------------|----------------|--|--|----------------------|
| АЭС с дуговым возбуждением спектра | Au | Ag, Cu, Bi, Pb, Sb, Zn, Sn, Si, Al, Pt Rh, Ni, Cr, Mn, As, Mg, Cd, Te, Fe, Pd | $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 27973.1-88 |
| | | Al, Bi, Ir, Cd, Co, Cu, Si, Mn, As, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Pb, Sb, Te, Ti, Cr, Zn, Ag, Ca, In, Ga, Mg, Fe, Se | $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ Р 53372-2009 |
| | Ag | Pt, Pd, Au, Pb, Fe, Bi, Mn, Zn, Rh, Co, Ni, Sb, As, Cu, Te, Mg, Si, Sn, Ir, Al, Ca | $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 28353.1-2017 |
| | Pt | Al, Si, Mg, Ni, Pb, Bi, Mn, Cu, Ag, Fe, Au, Ir, Cd, Te, Ca, Zn, Mo, Sn, Cr, As, Pd, Rh, Ru, Sb | $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 33728-2016 |
| | Pd | Al, Si, Bi, Mn, Fe, Au, Ir, Pt, Rh, Ru, Ca, Co, Sn, Cu, Ni, Os, Re, Pb, Ag, Te, Sb, Ti, Cr, Zn, Mg | $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 34418-2018 |
| | | Pt, Ir, Ru, Pb, Rh, Au, Fe, Ni, Ag, Si, Al, Cu, Mg, Sn, Zn | $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12225-80 |
| | Ir | Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Si, Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Mg | $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12223.0-76 |
| | Rh | Pt, Pd, Ru, Ir, Mg, Fe, Ni, Ti, Si, Au, Pb, Ag, Cu, Sn, Ba, Al | $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12227.0-76 |

Таблица 1 (продолжение)

| Метод определения примесей | Объект анализа | Определяемый элемент | Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %) | Нормативный документ |
|------------------------------------|-----------------|--|--|----------------------|
| АЭС с дуговым возбуждением спектра | Ru | Pt, Pd, Au, Rh, Ni, Si, Fe, Al, Pb, Ti, Os, Sn, Ir, Cu, Mg, Ag, Ba | $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12228.1-78 |
| | Сплавы Ag-Pt | Ir, Pd, Rh, Au, Fe, Pb | $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12555.2-83 |
| | Сплавы Au-Pt | Pd, Ir, Rh, Fe, Pb | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12562.2-82 |
| | Сплавы Pt-Ir | Pd, Rh, Au, Fe | $1 \cdot 10^{-2}$ – $1,5 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12559.2-82 |
| | Сплавы Pt-Rh | Au, Si, Al, Pb, Sb, Zn, Sn, Ni, Pd, Ru, Fe, Ir, Mg, Ag, Cu | $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12556.2-82 |
| | Сплавы Pt-Ru | Pd, Au, Fe, Rh, Ir | $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12554.2-83 |
| | Сплавы Pt-Pd | Rh, Ir, Au, Fe | $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12553.2-77 |
| | Сплавы Pd-Au | Pt, Ir, Rh, Fe, Pb | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12563.2-83 |
| | Сплавы Pd-Ir | Pt, Rh, Fe, Au | $1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12550.2-82 |
| | Сплавы Pd-Ag | Pt, Rh, Ir, Fe, Au, Bi, Pb | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12558.2-78 |
| | Сплавы Au-Pd-Pt | Ir, Rh, Fe, Pb | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 12564.2-83 |
| АЭС с искровым разрядом | Au | Al, Mn, Ni, Rh, Cr, Bi, In, Mg, Sn, Pb, Sb, Zn, Fe, Ir, Cd, Ca, Co, Ti, Si, Cu, Ag, As, Pd, Pt, Se, Te, Ga | $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ Р 53372-2009 |
| | Pd | Al, Ba, Bi, W, Fe, Au, Y, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Os, Pt, Rh, Ru, Pb, S, Ag, Sb, Te, Ti, P, Cr, Zn, Zr | $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ | ГОСТ 34415-2018 |
| | Pt | Al, Bi, Sn, Cr, Zn, Zr, W, Fe, Ge, Au, Pd, Ir, Rh, Cd, Mo, Ca, Os, Ru, Pb, Co, Si, Sb, Mg, Ag, Mn, Cu, Ni, As, Se, Te, Ti | $1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 33731-2016 |
| АЭС-ИСП | Au | Pb, Zn, Mn, Ni, Cu, Rh, Bi, Sb, Cr, Sn, Fe, Pt, Pd, Ag | $1 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 27973.2-88 |
| | | Al, Bi, Sn, Pb, Sb, Fe, Si, Cu, Pd, Pt, Cd, Co, Ti, Mg, Mn, Ni, Rh, Cr, Zn, As, Te, Ag | $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ Р 53372-2009 |
| | Ag | Au, Fe, Pd, Zn, Cu, Rh, Co, Pt, Bi, Te, Pb, Sb, As, Ni, Mn | $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 28353.2-2017 |

Таблица 1 (окончание)

| Метод определения примесей | Объект анализа | Определяемый элемент | Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %) | Нормативный документ |
|----------------------------|----------------|--|--|----------------------|
| АЭС-ИСП | Pd | Al, Ba, Fe, Au, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pt, Rh, Ru, Pb, Ag, Sb, Ti, Cr, Zn | $3 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ Р 54313-2013 |
| | Pt | Al, Bi, Fe, Au, Mn, Cu, Mo, Ru, Ag, Cr, Ir, Cd, Mg, Ni, Zn, Ca, Si, As, Sb, Sn, Pb, Pd, Zr, Rh, Te | $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 33730-2016 |
| AAC | Au | Rh, Sb, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb, Fe, Pt, Pd, Ag, Cu, Bi | $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 27973.3-88 |
| | | Al, Si, Mg, Bi, Mn, Cu, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Ag, Sb, Zn, Fe, Pb, Cr, Cd, Co, As, Te, Ti | $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ Р 53372-2009 |
| | Ag | Al, Bi, Fe, Au, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, As, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Pb, Se, Sb, Te, Ti, Cr, Zn | $1 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 28353.3-89 |
| XCA | Os | Pt, Ir, Fe, Ni, Ru, Pd, Rh, Au, Ag, Cu, Si, Ba, Na, Al, Mg | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 12224.1-78 |
| PCA | Pd | Zn | $1 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ | ГОСТ 12225-80 |

Для анализа данных объектов широко используются спектральные методы с различными источниками возбуждения, титриметрические и гравиметрические. Часть пересмотренных стандартов (а это 24% от общего числа документов) соответствует по аппаратурным, методическим и метрологическим параметрам современным требованиям (в том числе, международным). Но большая группа стандартизованных методик, по-прежнему действующих, основана на работе с устаревшим оборудованием, основным и вспомогательным, и содержит в качестве основного метрологического критерия «размах» [19].

Для оперативного контроля точности результатов химического анализа сырья и материалов, содержащих золото и серебро, рекомендуется использовать стандартные образцы разных уровней. В некоторых методиках оперативный контроль точности вообще не предусмотрен. В стандартах отсутствуют рекомендации по действиям аналитика, результаты которого значительно расходятся с паспортным содержанием стандартного образца. Кроме того, ничего не сказано о номенклатуре государственных стандартных образцов, необходимой для работы со стандартизованными методиками.

Наиболее перспективным является дальнейшее развитие методов спектрального анализа: с дуговым, искровым и плазменным источниками возбуждения и масс-спектрального анализа. Индустрия благородных металлов заинтересована в точных, экспрессных и универсальных методах анализа. Можно спрогнозировать дальнейшее развитие стандартизованных методов анализа именно в этом направлении.

Литература

1. Металлы и сплавы в электротехнике. 3-е изд., Т. 1–2. М.–Л., 1957.
2. Юркова Т.И. Экономика цветной металлургии // Курс лекций, Красноярск: Гос. ун-т цветных металлов и золота, 2004. – 114 с.
3. Энциклопедия электронного портала «Академик» // dic.academic.ru/dic.nsf/ru-wiki/812247.
4. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник под ред. Барышникова И.Ф., Поповой Н.Н. и др. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 432 с.
5. Анализ благородных металлов // Труды шестого совещания по анализу благородных металлов / Под. ред. Звягинцева О.Е., Барышникова И.Ф. – М.: ЦИНТИ легкой промышленности, 1965. – 260 с.
6. Металлургия благородных металлов. Учебник для вузов / Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
7. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. – М.: Наука, 1965. – 314 с.
8. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
9. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. – М.: Мир, 1969. Ч. 1 и 2.
10. Макаров Ю.Б., Макаров С.Б., Воронков В.А. и др. Совершенствование пробирного определения золота и серебра в малосульфидных кварцевых рудах / Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» 17–19 октября 1988 г. – С. 11.
11. Пирожникова Г.Г., Малыгина Н.Ф., Попова Н.М. Пробирно-потенциметрическое определение золота в серебряно-золотых сплавах / Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» 17–19 октября 1988 г. – С. 19.
12. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 612 с.
13. Полуэктов Н.С. Методы анализа в фотометрии пламени. 2-е изд. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
14. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 302 с.
15. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 612 с.
16. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
17. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / Под ред. И.Ф. Барышникова. 2-е изд. – М., 1978.
18. Голубева И.А., Добкина Б.М. Определение и анализ ниобия и тантала. – М.: Цветметинформация, 1971. – 30 с.
19. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К., Горбатова Л.Д., Ильюша Т.Г., Землянко Т.П., Хабеев И.А. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 8. Т. 74. – С. 4–15.

20. Пшеницын Н.К., Юзько М.И., Сальская Л.Г. Анализ благородных металлов. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — С. 29.
21. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Корсакова Н.В. // Заводская лаборатория. 1984. № 1. Т. 50. — С. 8.
22. ГОСТ 12562.1-82 Сплавы золотоплатиновые. Метод определения золота.
23. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. — СПб: Химия, 1994. — 336 с.
24. Физические методы анализа следов элементов / Пер. с англ. под ред. акад. И.П. Али-марина. — М.: Мир, 1967. — 416 с.
25. Получение и анализ веществ особой чистоты / Пер. с немецкого под. ред д.х.н. Е.А. Божевольнова. — М.: Металлургия, 1968. — 247 с.
26. Петров А.А., Пушкарева Е.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы. — СПб.: Химия, 1993. — 344 с.
27. Методы анализа высокочистых веществ. Сер.: «Проблемы аналитической химии». Том VII // Сб. статей под. ред. д.х.н. Ю.А. Карпова. — М.: Наука, 1987. — 311 с.
28. Солодовник С.М., Ноткина М.А. Спектральный анализ тугоплавких редких металлов. Обзор литературы. — М.: ОНТИ, 1974.
29. Методы концентрирования и определения благородных металлов. Сборник методик — М.: ГЕОХИ РАН, 1986.
30. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
31. Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. — М.: Недра, 1969. — 248 с.
32. Лончих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 296 с.
33. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // Analyst. 1999. V. 124. — P. 1531–1540.
34. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Последние достижения в определении металлов платиновой группы и золота // Talanta. 1999. V. 49. — P. 1–14.

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кузнецов А.П., Коротков В.А.

1.1. Пробирный анализ. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов

1. Основные методы пробирного коллектирования драгоценных металлов

При анализе геологических образцов, руд и продуктов их переработки на драгоценные металлы (ДМ) приходится сталкиваться с тремя основными проблемами, решение которых технологически взаимосвязано. Первая – ДМ распределены в пробах неравномерно. Вторая – низкое содержание металлов платиновой группы, золота и серебра, начиная от $10^{-7}\%$ при геохимических исследованиях, в сложной изменчивой матрице даже в пределах одного месторождения. Третья – требуется одновременное определение до восьми ДМ. Таким образом, для достоверного определения ДМ необходимо использовать способы их группового концентрирования из максимально представительных навесок пробы и инструментальные методы измерения с низкими пределами обнаружения. В наибольшей степени решению этих задач соответствуют пробирные методы концентрирования.

В настоящее время пробирную плавку (ПП), в основном, используют как составную часть комбинированных методик, позволяющую быстро и количественно разделить основу пробы и ДМ, собрать последние в единообразной матрице из максимально большой (10–100 г) для аналитических методов навески пробы. Матрицу коллектора, как правило, отделяют от ДМ, реже проводят их определение без разделения. В зависимости от аналитической задачи и оснащённости лаборатории пробирное концентрирование комбинируют практически со всеми современными методами измерения: масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционным в пламенном и электротермическом вариантах, рентгено-флуоресцентным, редко используют спектральный эмиссионный, нейтронно-активационный или спектрофотометрический методы. Опубликован ряд монографий, посвященных аналитической химии ДМ, в том числе, пробирным методам [1–5].

Наиболее важное отличие пробирного способа от других методов концентрирования заключается в плавлении при высокой температуре (1050–1200 °С) навески пробы с флюсами и коллекторообразующими компонентами с образованием на первом этапе жидкоплавкого ионного расплава, что обеспечивает максимально полное вскрытие матрицы пробы, на втором этапе – расслаивание расплава на две несмешивающиеся фазы – оксидную и металлическую или сульфидную (соот-

ответственно шлак и коллектор) и переход ДМ в коллектор. Последнее обусловлено хорошей растворимостью ДМ во многих металлах, сульфидах и практической нерастворимостью в оксидах. Основу большинства горных пород и руд составляют породообразующие компоненты — SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и оксиды железа, которые образуют с флюсами легкоплавкий шлак и за одну операцию — тигельную плавку — удаляются из процесса анализа. Коллектор по массе обычно меньше исходной аналитической навески и имеет более простой и постоянный состав, что существенно упрощает дальнейший ход анализа и повышает достоверность его результатов.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа о строении кристаллических соединений принимается, что в расплавленных шлаках присутствуют простые катионы металлов (Na^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), простые и сложные анионы [O^{2-} , S^{2-} , SiO_4^{4-} , $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$, PO_4^{3-} , AlO^{2-} , FeO^{2-}]; борный ангидрид в кислых расплавах способен образовывать большие малоподвижные анионы из большого числа атомов бора и кислорода, так же как кремниевая кислота. В сложных анионах силикатов часть кремния может замещаться трехвалентным алюминием с образованием еще более сложных анионов. С точки зрения ионной теории шлаков становится понятной причина высоких вязкостей и медленное уменьшение вязкости кислых шлаков с ростом температуры. Такие шлаки имеют очень крупные, составленные из большого числа атомов, анионы, обладающие малой подвижностью из-за протяженности и взаимных связей цепочек и колец и распадающиеся на меньшие агрегаты только при значительном перегреве [6, 7].

При пробирном концентрировании можно выделить следующие основные операции:

- обжиг пробы (при необходимости);
- шихтование пробы — смешивание измельченной пробы с флюсами специально подобранного состава и коллектором или коллекторообразующими компонентами;
- тигельная плавка шихты при 1050–1200 °С в течение 40–60 минут, обеспечивающая разложение пробы, образование шлака и коллектора и переход в последний ДМ;
- шербирование, купелирование, разваривание, измельчение и растворение коллектора (в зависимости от используемой методики).

Известны способы пробирной плавки на медный и оловянный коллекторы, медно-никелевый и железо-медно-никелевый сплавы. Использование их ограничено, в первую очередь, из-за сложности разделения ДМ и матрицы коллектора. Широкое применение в аналитической практике нашли методы пробирного концентрирования с использованием в качестве коллектора свинца и никелевого штейна. Дальнейшее развитие они получили из-за успешного сочетания с современными инструментальными способами измерений.

Плавка на никелевый штейн. Известны попытки применения при пробирном концентрировании ДМ штейнов на основе сульфида железа, сульфидов меди, никеля и железа пробы, сурьмяной и мышьяковой шпейз [3]. Однако эти способы не нашли широкого использования. Впервые метод пробирной плавки с сульфидом никеля (никелевым штейном) в современном исполнении в сочетании

с атомной абсорбцией был предложен в ЮАР в конце 1972 года [8]. Независимо, аналогичный метод разработали на Норильском комбинате. Результаты работы по использованию никелевого штейна в качестве коллектора ДМ при анализе сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки впервые в России были доложены в июне 1973 года [9, 10] на IX Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов в г. Красноярске. В последующем метод был усовершенствован [11, 12, 13]. В работе [14] по итогам кругового эксперимента по аттестации четырех стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд на все платиновые металлы и золото оценена надежность методов определения БМ, использованных ведущими лабораториями России, принимавшими участие в эксперименте (Механобр, ЦНИГРИ (в т.ч. Тульский филиал), НГМК, Гипроникель, Севморгео, МИТХТ, ИГЕМ РАН). Сделан вывод, что «среди «сквозных» для всех элементов выделяются универсальностью и надежностью методы пробирного концентрирования в никелевый штейн с последующим атомно-абсорбционным определением в концентрате Pt, Pd, Au, Rh, Ru, а относительно низких содержаний Ir и Os – также более чувствительным дуговым эмиссионно-спектральным».

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) приобрел широкое распространение из-за уникальной чувствительности, селективности и линейности до 6–8 порядков. Несмотря на такие характеристики, непосредственно МС ИСП измерение содержания ДМ в высокосолевым растворе, полученном растворением навески пробы, например, в смеси соляной и азотной кислот, редко гарантирует достоверные результаты анализа. Причины могут заключаться в неполном вскрытии пробы и мешающем влиянии со стороны основы пробы [15, 19]. Кроме того, при химическом концентрировании аналитические навески обычно не превышают 5 г. При массовом анализе наиболее перспективна комбинация масс-спектрометрии и пробирно-химического концентрирования с использованием никелевого штейна в качестве коллектора, которая позволяет более полно проявить достоинства обоих методов и решить сложную задачу определения всех ДМ при их содержании от $n \times 10^{-7}\%$ в минеральном сырье и бедных продуктах его переработки [15]. В [16] показана перспективность и оценены метрологические характеристики методики определения Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au в медно-никелевых рудах методом МС ИСП и пробирно-химическим концентрированием. В [17] показана возможность МС определения ДМ с плавкой на никелевый штейн без сброса матрицы, что значительно повышает экономические показатели методики. В работе [18] проведена оценка эффективности применения МС ИСП с предварительным пробирным концентрированием в штейн и лазерной абляцией для определения Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au в рудах. Лазерный пробоотбор проводили непосредственно от штейна, аэрозоль вводили в плазму. Измерение проводили на магнитно-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой с матричным детектором. В оптимальных условиях работы системы относительное стандартное отклонения для большинства элементов составило 2–3%, а для золота и иридия 6–11%. Пределы определения элементов достигнуты на уровне 10 нг/г. Несмотря на относительную простоту, методы локального отбора проб, такие как лазерная или искровая абляция, нельзя считать перспективными для проведения количе-

ственного прямого анализа геологических проб в связи со сложностью построения градуировочных зависимостей и чрезвычайно малой массой пробы, используемой для получения аналитического сигнала.

В обзоре [19] внимание уделено вопросам определения следовых количеств ДМ в минеральном сырье и биологических пробах. Рассмотрено применение МС ИСП, атомной абсорбции, ядерных и электрохимических методов. Обобщены результаты исследований, посвященные пробоподготовке и пробирному концентрированию. Анализ с плавкой на никелевый штейн и свинец сравнивается с методом химического вскрытия геологических проб и СО. Наилучшие результаты получены с использованием штейна в качестве коллектора. Растворение в царской водке не дает надежных результатов, они занижены на 20–40% отн. В работах [20, 21] обобщены результаты работ по различным способам пробирного концентрирования на никелевый штейн, рассмотрено применение МС ИСП для определения ДМ, в том числе родия в присутствии меди в аналитическом растворе.

В работе [22] выполнен обзор методов определения следов и ультраследов элементов платиновой группы. Детально рассмотрен вопрос предварительного концентрирования и разделения. Намечены перспективы дальнейшего развития.

Методам определения родия в различных объектах с применением как классических, так и современных физико-химических методов, посвящен обзор [23]. Рассмотрены различные аспекты аналитической химии родия и пути ее развития.

Плавка на свинцовый коллектор. Наиболее распространенным и экономичным при определении содержания платины, палладия и золота является способ плавки на свинцовый сплав с его последующим купелированием до серебряного королька или сплава Доре. Неполное купелирование веркблея до массы 0,2–0,01 г и его растворение в кислотах применяют при определении Au и Ag [24, 25, 26, 27] и платиновых металлов [28, 29, 30].

Для плавки руд и промпродуктов, обладающих восстановительной способностью из-за содержащихся в них сульфидов или органического углерода, предложено использовать их для восстановления глета и получения свинцового коллектора, соответственно уменьшая количество восстановителя, вводимого в шихту, или исключая его вовсе [31, 32]. Это позволяет в ряде случаев отказаться от предварительного обжига пробы. Плавка с недостатком восстановителя в шихте обеспечивает снижение содержания цветных металлов в веркблее до уровня, не требующего дальнейших операций по его очистке.

Новым направлением в пробирном анализе является применение в процессе тигельной плавки традиционной шихты с добавлением в нее щелочи. Щелочь (гидроксид натрия или калия), как легкоплавкий и реакционноспособный компонент шихты, позволяет проводить тигельную плавку при более низкой температуре или за более короткое время [33, 34, 35]. В [36] предложено использовать щелочь при концентрировании ДМ на никелевый штейн.

Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержания золота, платины и палладия непосредственно в серебряном корольке массой 5–10 мг, полученном при купелировании веркблея [37, 38]. Для измерения использован энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр с острофокусной рентгеновской трубкой. При типичной для бедных проб навеске 50 г коэффициент

концентрирования благородных металлов достигает 10^4 . С учетом возможностей рентгенофлуоресцентного метода такое концентрирование обеспечивает определение в пробе ДМ на уровне 10^{-2} г/т.

Математическое описание процесса купелирования с учетом потерь ДМ использовано в работе [39]. На основании предположения о существовании постоянного распределения ДМ между фазами металлического свинца и оксида свинца получено дифференциальное уравнение, связывающее изменение количества свинца и ДМ в процессе купелирования. Получена формула для расчета потерь ДМ в процессе купелирования для двухкомпонентного сплава.

Формы нахождения ДМ в серебряном корольке исследованы методами рентгенофазового, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа поверхности и срезов корольков. Показано, что ПМ и золото могут образовывать самостоятельные включения, потери металлов-спутников платины объяснены их диффузией к поверхности королька с последующим окислением и улетучиванием с газовой фазой с поверхности расплавленного глета [40].

Известна попытка обобщить данные по пробирной плавке, привести формулы, описывающие процесс коллектирования [41]. Однако формулы приведены без вывода, как постулаты, и содержат величины, которые практически не поддаются измерению и не могут быть определены в расплаве, например, диаметр капель свинца, который к тому же в процессе плавки меняется в пределах 6 порядков. Более конструктивен подход к описанию методологии пробирной плавки в [8].

В [5], применительно к методу пробирной плавки на свинцовый сплав, предложена следующая классификация руд и продуктов их переработки в зависимости от их минералогического состава.

- *I класс.* Руды, не содержащие сульфидов, арсенидов, антимонидов, теллуридов или содержащие незначительное количество их, т.е. руды, не имеющие восстановительной или окислительной способности. К ним относятся кварцевые, силикатные, основные, карбонатные, глинистые руды.
- *II класс.* Сульфидные руды и другие продукты с небольшим количеством примесей, требующих применения специальных методов плавки. Сюда относятся руды, обладающие восстановительной способностью и содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и различные органические вещества.
- *III класс.* Окисленные руды, обладающие окислительной способностью по отношению к свинцу. Они содержат высшие оксиды железа и марганца (Fe_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2).
- *IV класс.* Продукты, содержащие значительное количество примесей, затрудняющих плавку (медные, мышьяковистые, сурьмянистые, теллуристые, селенистые, руды и продукты со значительным содержанием хрома, железа, никеля, кобальта и др.) и требующие специальной предварительной обработки.

К недостаткам методов с использованием свинцового коллектора следует отнести повышенную трудоемкость при анализе проб, относящихся ко II и IV классу, содержащих значительные количества никеля, меди, кобальта, хрома, серы,

мышьяка, сурьмы, низкую надежность и точность при определении спутников платины – родия, рутения, иридия и осмия в продуктах всех классов.

Задача аналитика на стадии планирования работы заключается в правильном выборе коллектора, навески пробы и состава флюсов, их соотношения и условий плавки, исходя из состава пробы и набора определяемых элементов. По отношению к выбору коллектора показательны результаты международного межлабораторного эксперимента, организованного компанией Mintek (ЮАР) в 1998–2000 гг. по аттестации стандартного образца (СО) состава хромитово-платиновой руды на содержание драгоценных металлов SARM 65. Материал был предоставлен платиновым заводом, г. Рустенбург.

В эксперименте принимали участие 24 аналитических центра из 7 стран. **Австралия:** Genalysis Laboratory Services Pty Ltd. **Канада:** CANMET; Inco Process Technology. **Великобритания:** Ridsdale & Co. Ltd; Alfred H Knight International Ltd; Imperial College (CARE). **США:** Hazen Research Inc. **Россия:** Институт Гипроникель; Механобр-аналит; Красноярский завод цветных металлов; Ирриредмет. **Южная Африка:** Lebowa Platinum Mine; Potgietersrust Platinum Limited; SGS Laboratories; RPM P.F. Retief Laboratory; Avmin Research Laboratory; MINTEK; Impala Platinum Ltd; Amplats Research Centre; Council for Geoscience; Western Platinum Ltd; RPM Union Section; Northam Platinum. **Зимбабве:** Hartley Platinum.

Необходимо отметить, что при аттестации СО использовали только комбинированные методы анализа с пробирным концентрированием в свинцовый сплав или никелевый штейн, в одном случае – в оловянный сплав, для осмия 6 результатов были получены с применением дистилляции. Некоторые центры располагали двумя методами. Максимальное количество результатов получено для платины, палладия, родия и золота – 42, 41, 40 и 32 соответственно и значительно меньше – для рутения, иридия и осмия – 26, 24 и 10. На рис. 1 указана частота использования коллектора (n) при определении содержания того или другого элемента и среднее квадратическое отклонение (СКО) по всей выборке результатов, полученных с применением одного вида коллектора для каждого элемента. Для определения платины, палладия, родия и золота плавку на свинец и никелевый штейн применяли примерно одинаково часто. Для определения редких спутников платины – рутения и иридия никелевый штейн использовали в три раза чаще, чем свинец, для коллектирования осмия применяли пробирную плавку только на никелевый штейн.

Интересно сопоставить погрешность результатов определения содержания элемента в одном и том же образце при коллектировании в никелевый штейн и свинец. Для платины и палладия величина погрешности примерно одинакова (5,7–10,1% отн.), для родия и иридия расхождение результатов при плавке на свинец в два раза выше, чем при использовании никелевого штейна, для рутения – в пять раз. Для осмия расхождение результатов, полученных с плавкой на никелевый штейн и дистилляцией, сопоставимо (9,9–13,1% отн.). Обращает на себя внимание высокое расхождение результатов определения содержания золота с плавкой на свинцовый сплав (28% отн.) и, особенно, на никелевый штейн (104% отн.). Это связано с низким содержанием и неоднородным распределением золота в образце, а при плавке на никелевый штейн – дополнительно с его потерями при анализе, причины и способы устранения которых будут рассмотрены ниже.

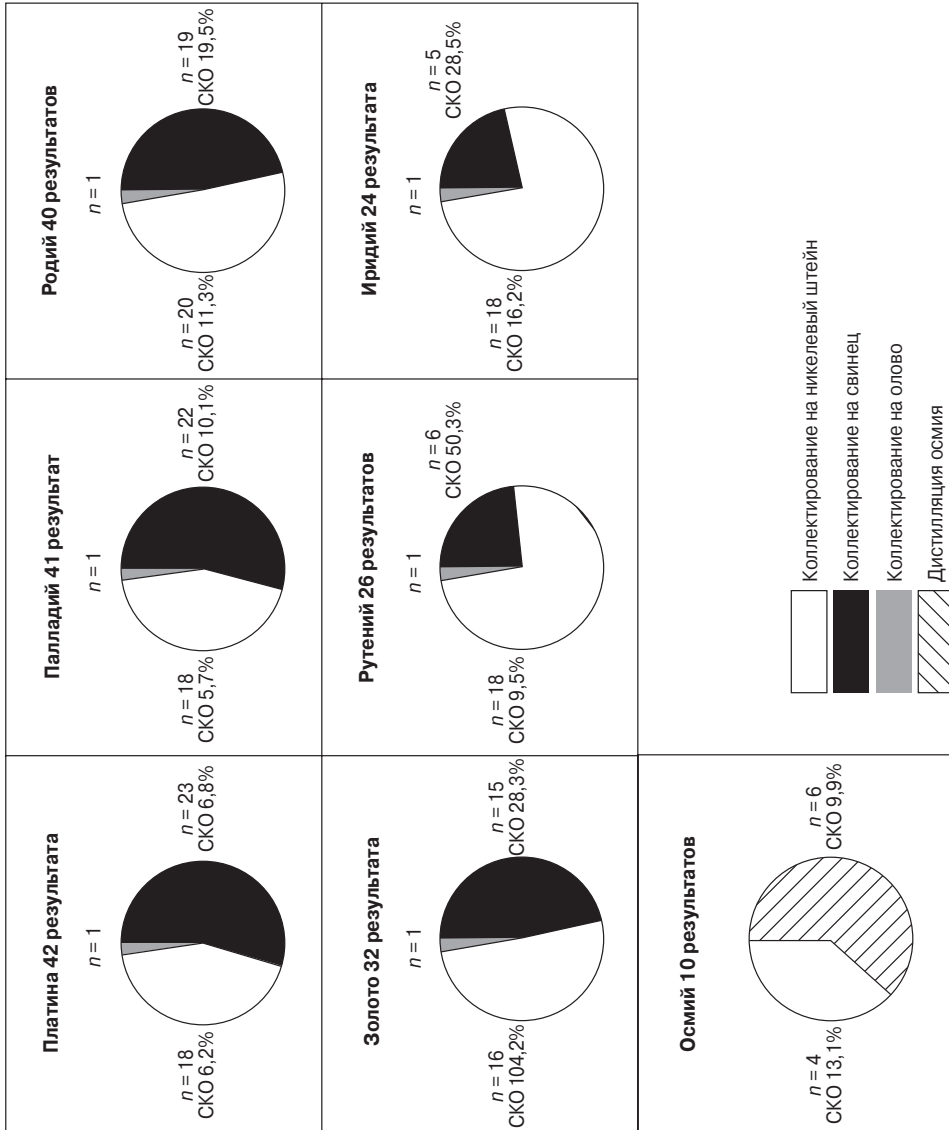


Рис. 1. Частота использования различных методов коллектирования и СКО, % отн. при аттестации СО SARM 65

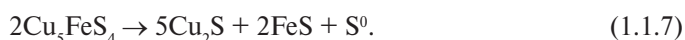
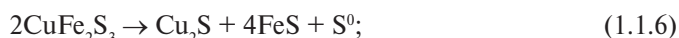
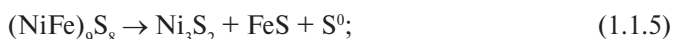
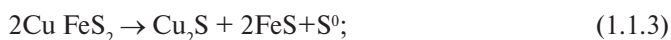
В работе [42] приводится описание комплекса, выполняющего в автоматическом режиме шихтование проб, тигельную плавку, механическую подготовку веркблея фрезерованием и атомно-эмиссионное с искровым возбуждением определение золота, серебра и платиновых металлов (кроме осмия) при их содержании в пробе более 0,5 г/т. Реализацией аналогичных систем, осуществляющих полный цикл аналитических операций, в нашей стране занимается ГК «Термо Техно» [43]. Можно отметить, что автоматизированные комплексы эффективны при анализе большого количества проб простого или постоянного состава. Примеси никеля, меди, серы, селена, мышьяка, сурьмы, олова, хрома могут затруднить или сделать невозможным проведение такого анализа.

2. Использование никелевого штейна в качестве коллектора драгоценных металлов

2.1. Сульфиды

Сернистые соединения (сульфиды) различных металлов (Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ag, Co, Mo, Bi, Sb и др.) образуют обширный класс минералов — один из наиболее важных для промышленности. Природные сульфиды могут состоять из одного металла и серы либо представлять собой соединения нескольких металлов с серой и одновременно с сурьмой, висмутом или мышьяком. Большинство руд цветных металлов представлено их сульфидами. Как правило, с ними ассоциированы платиновые металлы, золото и серебро. Например, медно-никелевые сульфидные руды Норильского и Талнахско-Октябрьского месторождений содержат в товарных количествах все платиновые металлы, золото, серебро, никель, медь, кобальт, серу, селен и теллур [46]. В золоторудных месторождениях нередко присутствуют простые сульфиды: халькозин Cu_2S , пирротин $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, пирит FeS_2 , реальгар AsS , галенит PbS , сфалерит ZnS , и многие другие, а также сложные сульфиды: арсениопирит FeAsS , халькоперит CuFeS_2 и другие [47].

Диссоциация сульфидов при плавке. При нагревании природные сульфиды пробы, называемые высшими сульфидами, диссоциируют на низшие сульфиды и серу [48, 49, 50, 51]:



Эти реакции протекают в интервале температур от 500 до 850 °С. Легче всех диссоциирует пирит, который на воздухе разлагается уже при 515 °С. Наиболее устойчив борнит, диссоциирующий полностью при 840–850 °С.

Плавокость сульфидов. В сравнении с оксидами сульфиды являются более легкоплавкими соединениями. Температуры плавления наиболее распространенных сульфидов следующие, °С [48, 51]: Ni_3S_2 – 788–805; FeS – 1171; Cu_2S – 1135; CoS – 1140; PbS – 1120; ZnS – 1670.

Эвтектические сплавы, образованные двумя различными сульфидами, а также эвтектики между сульфидом и его металлом более легкоплавки, чем компоненты эвтектик. Данные о температурах плавления и составах основных сульфидных эвтектик приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и температуры плавления основных сульфидных эвтектик

| Система | Состав эвтектики, % (по массе) | Температура плавления, °С |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Ni}$ | 21,5 S | 644–635 |
| $\text{Cu}_2\text{S-Ni}_3\text{S}_2$ | 23,0 Cu_2S | 758 |
| $\text{Cu}_2\text{S-Cu}$ | 3,8 Cu_2S | 1067 |
| $\text{Cu}_2\text{S-PbS}$ | 51,0 Cu_2S | 550 |
| FeS-Fe | 85 FeS | 985 |
| $\text{FeS-Cu}_2\text{S}$ | 32,4 Cu_2S | 995 |
| FeS-ZnS | 5,0 ZnS | 1080 |
| FeS-PbS | 30,0 FeS | 863 |

2.2. Классификация руд и продуктов при плавке с использованием никелевого штейна

Главным отличием ПП с использованием никелевого штейна от плавки с применением металлических коллекторов является сам коллектор – его состав и физико-химические свойства. В металлургии штейном называют сплав сульфидов. В зависимости от того, какой металл преобладает в сплаве, штейн называют никелевым, медным, железным. Продукты по способу получения коллектора применительно к методу ПП на никелевый штейн можно разделить на четыре большие группы.

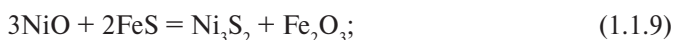
Материалы с низким содержанием серы и никеля (< 5–10%), а также продукты, анализируемые из навесок менее 10 г – для образования коллектора в шихту необходимо вводить оксид никеля и элементную серу.

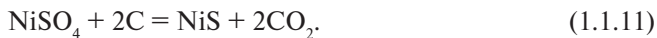
Материалы с высоким (> 6%) содержанием сульфидной серы, связанной с железом, т.е. пирротина, пирита, пентландита, халькопирита – для образования коллектора в шихту вводили оксид никеля.

Материалы с высоким содержанием никеля (> 10–20%) и низким серы (< 6%) – в качестве сульфидирующего агента в шихту добавляли элементную серу.

Материалы с высоким содержанием сульфатов никеля, железа, натрия (> 20%) – для получения коллектора в шихту необходимо вводить углеродсодержащий восстановитель (мука, декстрин) и, при необходимости, оксид никеля и серу.

Эти способы получения коллектора упрощенно можно представить в виде реакций:





Тигельную плавку (ТП) проводят в камерной или шахтной печи в шамотных тиглях подходящего объема от 0,2 до 0,75 дм³. Расплав выливают в металлическую изложницу для охлаждения, которое проходит, как показывают наши измерения, со скоростью 100–150 °С в минуту, штейн закаливается, что улучшает его однородность. Штейн отделяют от шлака, взвешивают и измельчают в вибрационной мельнице. Технические характеристики современных вибрационных мельниц разных фирм примерно одинаковые (например, вибрационная дисковая мельница фирмы Retsch RS 200) и позволяют провести измельчение в течение 5–15 сек в размольном стакане объемом 250 см³ за один цикл.

2.3. Выбор оптимальных условий для концентрирования всех 8 драгоценных металлов

Коллектор. Высокоэффективный коллектор должен обладать рядом свойств: хорошей растворимостью ДМ, низкой температурой плавления, высоким удельным весом, достаточными вязкостью и поверхностным натяжением, легкостью и полнотой отделения ДМ от основы коллектора при последующем анализе. В максимальной степени этим требованиям отвечает штейн на основе сульфида никеля.

В соответствии с диаграммами состояния Ni-S [50, 52] (рис. 2) и Ni₃S₂-Cu₂S [53] температура начала кристаллизации штейна может находиться в интервале от 1000 до 635 °С. Первая температура соответствует составу, %: никель – 82, сера – 18, вторая – эвтектическому сплаву Ni₃S₂-Ni. Температуру начала кристаллизации штейна типичного состава оценивали, согласно диаграмме состояния, в 700–720 °С. Таким образом, требуемая для плавления никелевого штейна температура относительно низкая и сопоставима с температурой плавления флюсов шихты, что является существенным достоинством разрабатываемого метода и не лимитирует температурные условия ТП и количество никеля в пробе и шихте. Отметим, что при плавке следует избегать получения штейна состава Ni₃S₂-Ni, имеющего пониженную вязкость и поверхностное натяжение, из-за плохого разделения со шлаком (ребристая поверхность).

Фазовый состав пробирных штейнов от плавки медно-никелевых сульфидных промпродуктов был исследован в [54]. В дальнейшем работы были продолжены (рис. 3а, б). Исследования показали, что основу штейна составляют хизлеводит Ni₃S₂, халькозин Cu₂S и металлический сплав на основе никеля, меди и драгоценных металлов переменного состава. По фазовому составу пробирный штейн является близким аналогом хорошо изученного промышленного медно-никелевого файнштейна. Для файнштейна установлено, что 95–98% отн. ДМ сосредоточено в металлической (магнитной) фазе. Для пробирного штейна наиболее вероятно такое же распределение ДМ. Отличие заключается в более мелких размерах фаз (от десятых долей до десятков мкм) штейна от ТП, что позволяет считать распределение в нем ДМ после измельчения равномерным для целей дальнейшего анализа из навесок никелевого штейна от 0,1 г. При лазерной или искровой абляции микронеоднородность штейнов может иметь значение.

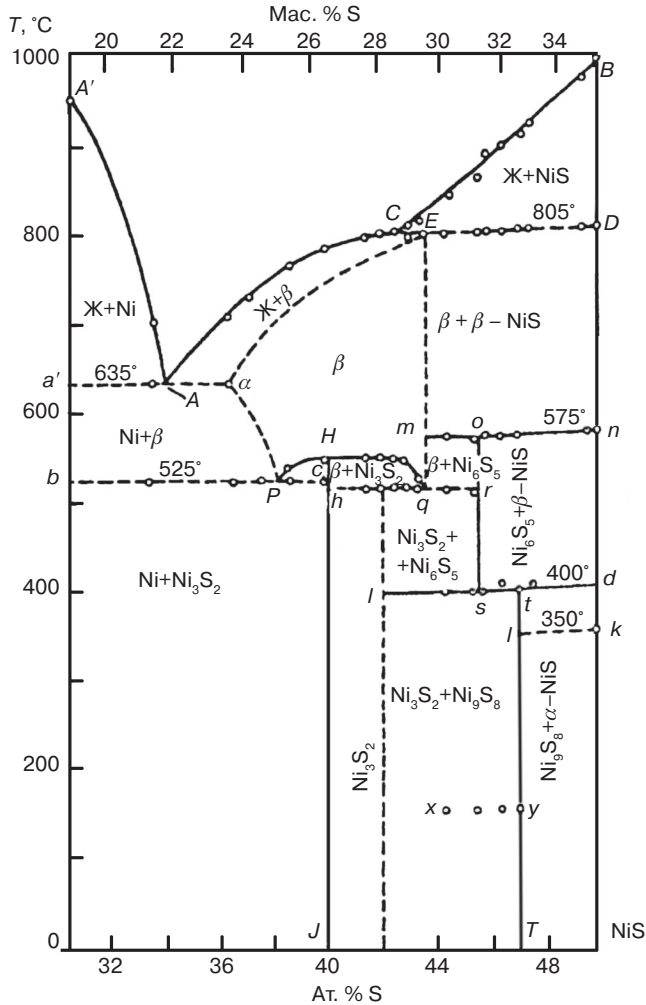


Рис. 2. Диаграмма состояния никель сера

Потери ДМ со шлаком при ТП с использованием никелевого штейна в качестве коллектора, как и при плавке на свинцовый сплав, могут быть вызваны целым рядом физических и химических факторов. Формы нахождения ДМ в пробах при пробирном методе концентрирования на полноту последней влияют меньше, чем при химических методах вскрытия из-за высокой температуры проведения ТП.

Шихта. Флюсы. Пробирный метод коллектирования ДМ основан на плавке шихты, в ходе которой происходит образование двух фаз – никелевого штейна и шлака (сульфидной и оксидной), их ликвационное разделение и концентрирование ДМ в штейне (коллектор). В общем случае шихта для ТП содержала навеску пробы, флюсы и коллекторобразующие компоненты. В качестве флюсов используют соду кальцинированную, буру, кварц или стекло в различном соотношении в зависимости от состава и массы навески пробы, которые обеспечивают ее вскрытие в процессе плавки и получение легкоплавкого шлака.

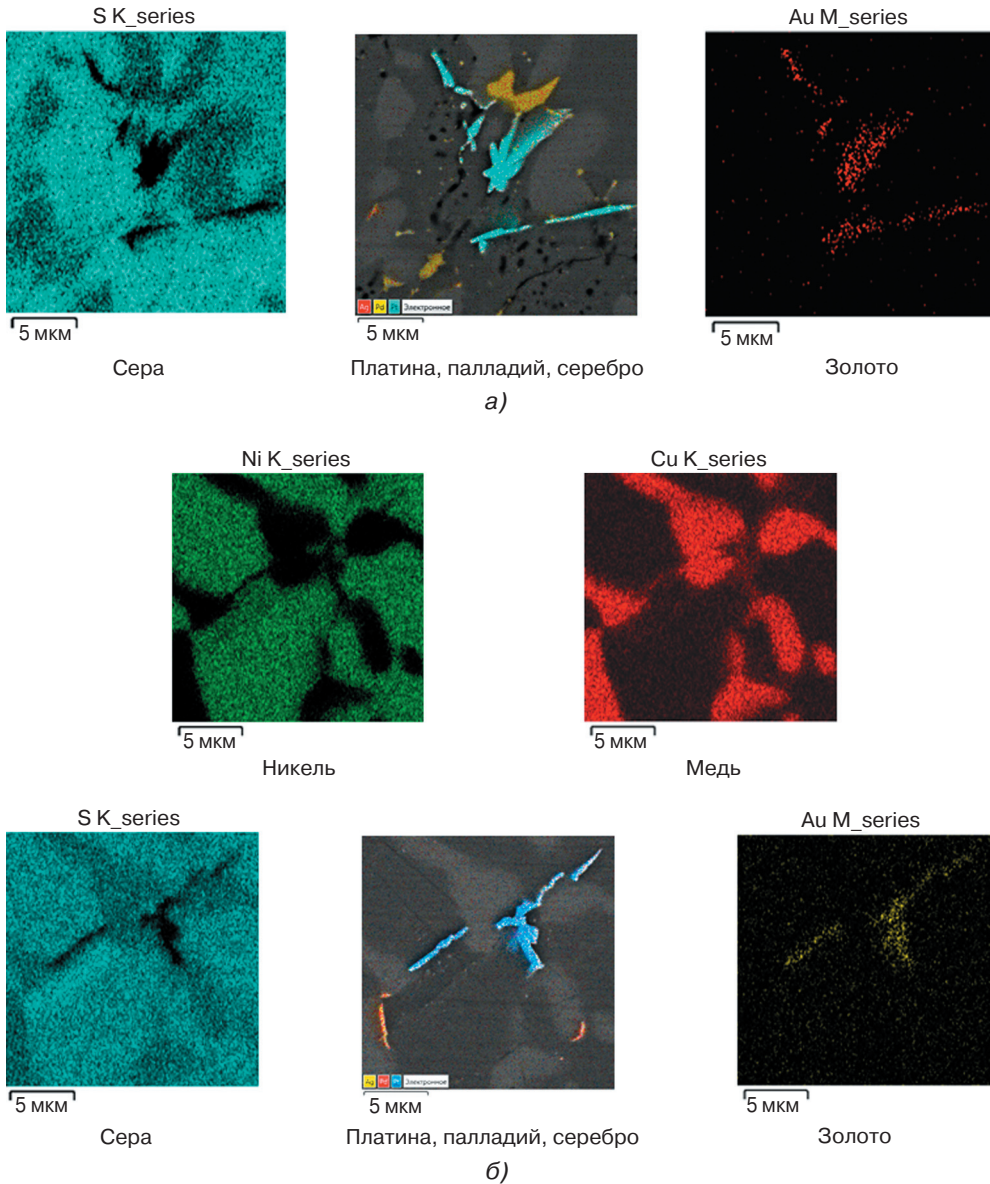
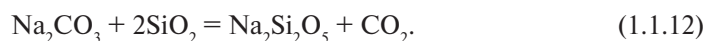


Рис. 3. Распределение химических элементов на участке штейна. Светлые точки (области) характеризуют концентрацию элемента

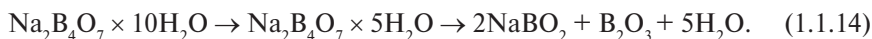
Кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый гигроскопический порошок с плотностью $2,51 \text{ г/см}^3$, плавящийся при $851 \text{ }^\circ\text{C}$. При нагревании с кремнеземом образует силикаты натрия типа Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и т.д. в зависимости от кислотности шлага, являющиеся одними из основных его компонентов [55]. Показано, что при максимально низкой температуре $250\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается реакция:



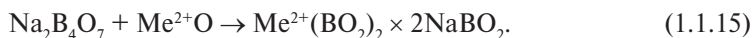
В то время как реакция с образованием ортосиликата Na_4SiO_4 становится возможной при температуре от 600–700 °С:



Бура (тетраборат натрия) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Температура плавления безводной буры – 741 °С. Тетраборат натрия при нагревании разлагается с образованием метабората и борного ангидрида [56]:



Оксиды двухвалентных металлов реагируют с бурой по уравнению:



Кремнезем (двуокись кремния) SiO_2 имеет важное значение для шлакования окислов с образованием солей кремниевых кислот типа фаялита Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 [48]. При ТП применяли два основных состава флюсов, общих для ТП на никелевый штейн и свинцовый сплав с содой в качестве одного из компонентов шихты. Третий состав содержал только буру по причине, связанной с потерями золота и серебра со шлаком, как показано в соответствующем разделе.

Смесь 1 содержала соду, буру и кварц в соотношении (по массе): 1:0,5:0,25. Для плавки навески пробы до 25 г включительно использовали 100 г флюсов, при навесках от 30 до 50 г – 120 г смеси соды и буры, кварц по необходимости.

Смесь 2 содержала соду, буру в соотношении (по массе) 1:1,5. Для особо тугоплавких проб типа хромитов увеличивали соотношение навеска: флюсы до 1:5–10. Для навесок менее 25 г на 90 г флюсов вводили 15 г кварца.

Смесь 3. В качестве легкоплавкого флюса в состав шихты вводили буру безводную в количестве от трех до восьмикратного превышения массы аналитической навески. Бура в процессе плавки растворяет в себе порообразующие компоненты, обеспечивая, таким образом, полное «вскрытие» материала пробы без влияния на процессы, происходящие в сульфидной системе.

Экспериментальные данные и практика показали, что оптимальная масса коллектора должна составлять 7–10% от массы шихты, масса коллектора должна быть от 5 до 30 г. Для особо бедных проб типа горных пород рекомендуется использовать навеску 50–80 г и коллектор массой 10 г. При анализе богатых по ДМ концентратов массу коллектора увеличивали до 20–30 г. Ограничение максимальной массы коллектора не является принципиальным и вызвано исключительно удобством в работе. При уменьшении выхода коллектора менее 3% возможны повышенные потери ДМ со шлаком.

При пробирной плавке можно отметить следующие типы реакций.

1. Полиморфные превращения силикатов, окислов и сульфидов в твердом состоянии.
2. Реакции в твердых фазах; к этой группе реакций можно отнести реакции взаимодействия элементов, окислов, сульфидов и силикатов в твердом состоянии. В [57] реакции твердых веществ разделены на две группы: реакции, которые проходят только на поверхности твердого вещества, и реакции, протекающие внутри твердого вещества. Из этих двух групп реакций выделена вторая, которую назвали «реакции в твердых веществах».

3. Реакции с участием веществ в газообразном состоянии. К ним можно отнести реакции диссоциации карбонатов, сульфатов, высших сульфидов, сульфидирования, дегидратации.
4. Реакции с участием жидкой фазы; к ним можно отнести большое количество реакций с образованием расплавов и реакции в расплавах, таких как сульфидирование металлов жидкой серой, восстановление свинца из расплава его оксида, коллектирование ДМ расплавами свинца и сульфидов.
5. Комбинированные реакции с участием твердых, жидких и газообразных фаз.

Температура плавки. Температура является важным условием проведения ТП, влияющим на кинетику химических реакций вскрытия пробы и коллектирования. Потери ДМ, рассчитанные по результатам анализа тигельных шлаков от плавки при разных температурах с флюсами 1 и добавкой БМ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Потери ДМ со шлаком в зависимости от температуры пробирной плавки

| Температура плавки, °С | Потери со шлаком, % отн. | | | | | | |
|------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | Pt | Pd | Rh | Ru | Ir | Au | Ag |
| 1000 | 0,32 | 0,28 | 0,56 | 0,51 | 0,46 | 0,30 | 0,84 |
| 1050 | 0,32 | 0,27 | 0,54 | 0,49 | 0,46 | 0,30 | 0,90 |
| 1100 | 0,22 | 0,21 | 0,40 | 0,37 | 0,37 | 0,24 | 0,62 |
| 1150 | 0,19 | 0,17 | 0,32 | 0,33 | 0,31 | 0,22 | 0,73 |
| 1200 | 0,17 | 0,16 | 0,30 | 0,32 | 0,30 | 0,20 | 0,78 |

Из полученных результатов следует, что с повышением температуры потери ДМ со шлаком снижаются, их значение по абсолютной величине незначительно во всем проверенном диапазоне температур. Оптимальной можно считать температуру пробирной плавки 1100 °С. При этой температуре потери ниже примерно в 1,5 раза, чем при 1000–1050 °С. При более высокой температуре их величина снижается незначительно, но сокращается срок службы футеровки печи, нагревателей, тиглей и ухудшаются условия работы персонала.

Продолжительность пробирной плавки. Исследовано влияние продолжительности ТП на потери ДМ со шлаком при выбранной оптимальной температуре. Использовали флюсы 1, добавку ДМ вводили в виде штейна массой 2 г (табл. 3). В таблице приведены также рассчитанные значения коэффициентов линейной корреляции между проверяемым параметром – временем плавки и массой штейнов, величиной потерь металлов со шлаком.

По этим данным можно сделать вывод, что потери ДМ со шлаком, кроме рутения, не зависят от продолжительности плавки при ее изменении от 30 до 60 мин. Это позволяет снизить время плавки с обычно рекомендуемых 60 мин до 40–45 мин без ухудшения качества анализа. Для рутения отмечено повышение потерь с увеличением продолжительности плавки. Эти потери (не более 0,2% отн.) были значительно ниже приемлемого уровня 0,5–1,0%, поэтому причину этих потерь дополнительно не исследовали.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдать рекомендуемую крупность проб и реагентов – 0,074 мм, а также обеспечить тщательное перемешивание шихты.

Таблица 3. Потери драгоценных металлов со шлаком в зависимости от продолжительности пробирной плавки при температуре 1100 °С

| Время плавки, мин | Масса штейна, г | Потери со шлаком, % отн. | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | | Pt | Pd | Rh | Ru | Ir | Au | Ag |
| 30 | 12,08 | 0,072 | 0,067 | 0,078 | 0,099 | 0,092 | 0,80 | 0,66 |
| 30 | 12,14 | 0,070 | 0,070 | 0,077 | 0,094 | 0,090 | 0,96 | 0,78 |
| 35 | 12,04 | 0,054 | 0,054 | 0,067 | 0,133 | 0,079 | 0,57 | 0,80 |
| 35 | 12,06 | 0,041 | 0,038 | 0,047 | 0,060 | 0,065 | 0,55 | 0,65 |
| 40 | 12,29 | 0,164 | 0,155 | 0,165 | 0,176 | 0,177 | 1,16 | 0,66 |
| 40 | 12,23 | 0,074 | 0,065 | 0,071 | 0,104 | 0,084 | 1,46 | 0,66 |
| 50 | 12,38 | 0,087 | 0,088 | 0,108 | 0,188 | 0,114 | 1,62 | 0,65 |
| 50 | 12,32 | 0,151 | 0,130 | 0,138 | 0,160 | 0,163 | 1,47 | 0,65 |
| 60 | 12,22 | 0,094 | 0,091 | 0,096 | 0,180 | 0,114 | 0,96 | 0,65 |
| 60 | 12,13 | 0,177 | 0,168 | 0,185 | 0,203 | 0,183 | 1,26 | 0,81 |
| Среднее | 12,19 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,14 | 0,12 | 1,08 | 0,70 |
| Добавка ДМ, мг | — | 4,43 | 16,93 | 0,64 | 0,21 | 0,090 | 0,79 | 10,14 |
| $R_{\text{корр от } t}$ | 0,47 | 0,60 | 0,61 | 0,62 | 0,82 | 0,61 | 0,51 | −0,05 |
| $R_{\text{корр Pt-Me}}$ | — | — | 0,99 | 0,98 | 0,76 | 0,99 | 0,55 | 0,08 |
| $R_{\text{корр Pd-Me}}$ | — | — | — | 0,99 | 0,79 | 0,99 | 0,53 | 0,13 |
| $R_{\text{корр Rh-Me}}$ | — | — | — | — | 0,82 | 0,99 | 0,54 | 0,15 |
| $R_{\text{корр Ru-Me}}$ | — | — | — | — | — | 0,79 | 0,56 | 0,10 |
| $R_{\text{корр Ir-Me}}$ | — | — | — | — | — | — | 0,54 | 0,06 |
| $R_{\text{корр Au-Ag}}$ | — | — | — | — | — | — | — | −0,26 |
| $R_{\text{корр табл } P=0,95}$ | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 |

2.4. Способы получения коллектора

2.4.1. Получение коллектора из оксида никеля и элементной серы

Получение коллектора из оксида никеля и элементной серы – наиболее распространенный способ образования коллектора, который применяли при ТП проб, которые не содержали никель и серу или содержали их в количестве, недостаточном для получения штейна нужной массы. К таким пробам можно отнести горные породы и кварцевые, силикатные, основные, карбонатные, глинистые, окисленные руды, «богатые» материалы. Процедура сульфидирования окиси никеля парами серы изложена в [49]. Было важным выяснить влияние состава шихты на процесс сульфидирования и поведение при этом платиновых металлов, золота и серебра. Опыты повторяли с введением в шихту добавок ДМ в виде смеси концентратов ПМ или растворов. Ниже приведены типичные данные одного из экспериментов.

При 1100 °С плавил шихту, содержащую флюсы, оксид никеля, серу и добавку БМ в виде раствора. Состав шихты, г: флюсы, г: сода – 80, бура – 40, стекло – 20, оксид никеля – 20, сера – от 5 до 11. Шлаки измельчали и определяли в них содержание Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au и Ag, в одном из опытов – Os, а также Ni и S, в штейнах – Ni, S, Na.

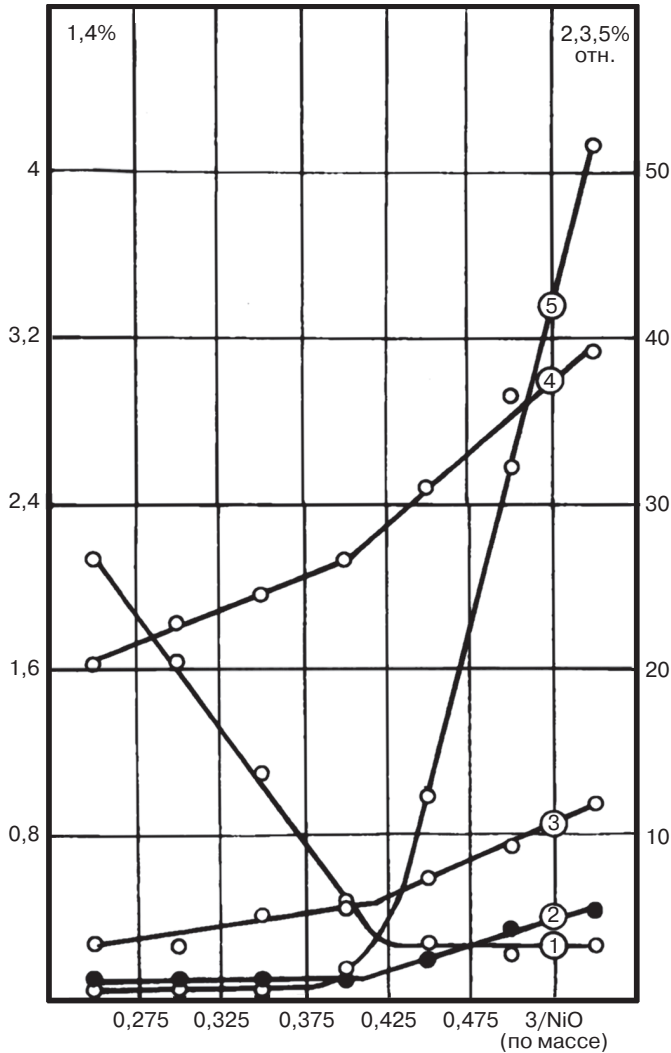


Рис. 4. Содержание никеля (1), серебра (2), серы (4), золота (5) в тигельном шлаке и десульфуризация (3) в зависимости от отношения элементарной серы к оксиду никеля в шихте

Полученные данные приведены на рис. 4. Потери всех ПМ со шлаком были незначительными — $0,4 \pm 0,2\%$ отн. и не зависели от соотношения серы к никелю в шихте и на рисунках не приведены. При соотношении серы к оксиду никеля (по массе) от 0,25 до 0,40 величины потерь золота и серебра со шлаком (0,4% отн. и 1,1% отн. соответственно) были также незначительны и примерно постоянны. При большем соотношении серы к оксиду никеля переход серебра и, особенно, золота в шлак резко возрастал, достигая, соответственно, 5,2 и 51,8% отн. при S/NiO , равном 0,55. В области 0,40–0,45 находятся точки перегиба кривых, описывающих зависимости содержания серы, никеля в шлаке и десульфуризации (рис. 4), натрия в штейне (рис. 5), в зависимости от отношения серы к оксиду никеля в шихте.

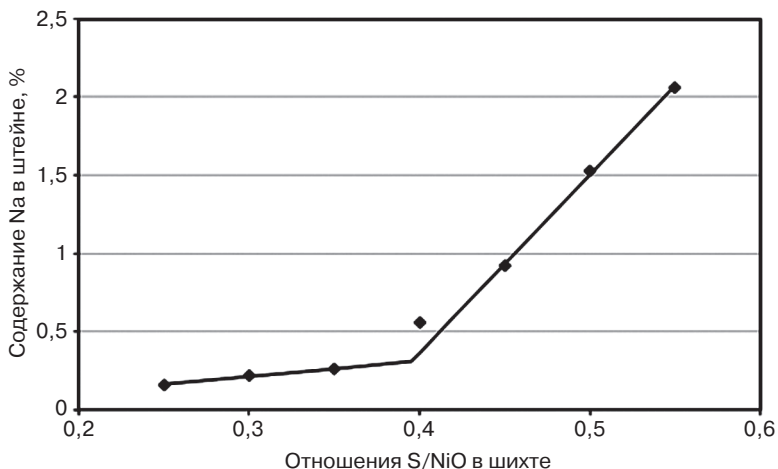


Рис. 5. Содержание Na в штейне в зависимости от отношения S/NiO в шихте

Потери Au и Ag в шлак в области их повышенных значений линейно положительно коррелируют с содержанием серы в шлаке, которое, в свою очередь, определяется отношением серы к оксиду никеля в шихте.

По полученным данным для шлака среднее значение ординат точек перегиба кривых равно $0,414 \pm 0,016$ S/NiO, что соответствует $8,28 \pm 0,32$ г серы на 20 г оксида никеля. Используя регрессионные уравнения установили, что при этом отношении серы к оксиду никеля в шихте, отношение серы к никелю в штейне (по массе) составляет $0,354 \pm 0,009$, что отвечает формуле $Ni_3S_{1,94 \pm 0,05}$. Таким образом, экспериментально установленная форма нахождения сульфида никеля в штейне для особой, или критической, точки согласуется с сульфидом никеля Ni_3S_2 – хизливудитом. В критической точке достигается полное сульфидирование оксида никеля (II) элементной серой до низшего сульфида. Выполненные эксперименты и теоретические расчеты, приведенные ниже, позволяют предполагать следующий ход реакций и механизм потерь ДМ.

При нагревании шихты, содержащей соду (буру, кремнезем), оксид никеля и серу, происходят реакции:



Суммарная реакция имеет вид:



При содержании серы в шихте, недостаточном для полного сульфидирования оксида никеля по уравнению (20), никель может находиться в форме сульфида,

металла и оксида. Оксид никеля переходит в шлак, никель металлический – в штейн. Такой штейн называется металлизированным, а способ ТП – плавкой на металлизированный штейн.

При содовой плавке в условиях избытка серы образуется сульфид натрия. Сульфид натрия переходит как в штейновую, так и в шлаковую фазы и резко повышает растворимость в шлаке золота и, в меньшей степени, серебра, но не влияет на растворимость ПМ. Последние количественно, свыше 99,6% от введенного количества, концентрируются в сульфидной штейновой фазе.

Золото, серебро и медь находятся во второй подгруппе I группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Для них, как и натрия, характерно образование соединений одновалентного металла типа RX . Этим они отличаются от платиновых металлов, образующих три диады, которые входят в VIII группу периодической системы вместе с Fe, Co и Ni [57]:

- Ru и Os;
- Rh и Ir;
- Pt и Pd.

В цветной металлургии известно использование различной взаимной растворимости сульфидов элементов I и VIII групп – так называемая разделительная плавка [58]. По этому способу разделения меди и никеля медно-никелевый фанштейн плавил с сульфидом натрия. Сульфиды натрия и меди образовывали шлаковидный сплав, который выделялся в самостоятельную от никелевой фазу и располагался над ней. При этом никелевый штейн-боттом содержал незначительное количество меди, золота и серебра, но ПМ и никель концентрировались в нем. Наоборот, в медно-натриевый штейн-топ переходили наряду с медью и натрием преимущественно золото и серебро. В нашем случае наблюдается аналогичная картина, но в натриевом штейне растворимость серебра ниже, чем золота, примерно на порядок.

Можно сделать основной вывод, что повышенные потери золота и серебра в шлак носят химический характер. Для их предотвращения ТП следует проводить в условиях неполного сульфидирования оксида никеля, когда образование сульфидов щелочных металлов невозможно. Как показано, это достигается при отношении S/NiO в шихте (по массе) ниже $0,414 \pm 0,016$. Но это отношение должно быть не менее 0,25. Последнее ограничение связано с двумя причинами: 1) повышением вязкости шлака, содержащего более 2–3% оксида никеля и 2) со структурой штейна: сильно металлизированный штейн при застывании имеет шероховатую поверхность и полное отделение от него шлака более трудоемко.

На основании проведенных опытов для расчета состава шихты приняли в качестве оптимального отношение S/NiO в шихте (по массе), равное 0,35–0,40 или 0,35–0,40 г серы на 1 г оксида никеля. Полученные данные позволяют объяснить причину низкой внутрилабораторной прецизионности результатов определения золота (коэффициент вариации до 67%) в [8]. Авторы получали королек сульфида никеля массой около 25 г сульфидированием 32 г карбоната никеля, что эквивалентно 20 г оксида никеля, вначале 10, затем 15 г элементной серы. Последнее количество было определено как оптимальное. В этом случае отношение серы к оксиду никеля составляло 0,50–0,75, что и приводило к потерям золота в шлак свыше 50% и, естественно, получению неудовлетворительных результатов. Вывод