

Н.А. КОЛПАКОВА, Е.А. СМЫШЛЯЕВА

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ФОТОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНОВ ЗОЛОТА

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено влияние ионов золота на ток анодного пика, зависящего от концентрации платины. Показано, что при анализе объектов с большим содержанием золота выявляется корреляционная зависимость результатов инверсионно-вольтамперометрического определения платины от содержания ионов золота в растворе. Предложен фотохимический метод восстановления золота (3+) железом (2+) с последующим вольтамперометрическим определением содержания платины. Разработана методика определения платины в золоторудном сырье.

Платиновые металлы — ценнейшие полезные ископаемые, находящие все более широкое применение в промышленности и современных технологиях. В связи с этим возрастает необходимость аналитического контроля таких металлов в природных и промышленных объектах. Выявление новых источников платинорудного сырья и надежность подсчета запасов платиновых металлов находятся в прямой зависимости от степени точности и достоверности аналитических методик.

Среди них инверсионная вольтамперометрия занимает особо важное место, благодаря высокой чувствительности, селективности и экспрессности. Метод отличается сравнительно простым и дешевым аппаратным оформлением, что позволяет использовать его в геологических лабораториях. Возможность определения платины в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) с использованием ртутно-графитового электрода (РГЭ) показана в [1,2]. Установлено, что после выделения платины из раствора методом броматного гидролиза ее определению не мешают многие неблагородные металлы. Методика разрабатывалась на стандартных образцах продуктов переработки медно-никелевых руд (концентраты: никелевый КН-1, медно-никелевый КМ-1 и хвосты обогащения), в которых содержание золота меньше, чем содержание платины.

Адаптация методики на объекты с повышенным содержанием золота по сравнению с платиной выявила корреляционную зависимость результатов ИВ определения платины от содержания золота в пробе.

Авторы изучили влияние ионов золота на ток анодного пика, зависящего от концентрации платины в растворе, и разработали способ устранения влияния ионов золота (3+) при относительно высоком его содержании в образцах с последующим инверсионно-вольтамперометрическим определением платины.

Методика эксперимента

Исследования по изучению влияния ионов золота на количественное определение платины проводили с использованием полярографа универсального ПУ-1, оснащенного самописцем XY RECORDER, а также на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе СТА (ООО «ИТМ», г. Томск). Использовали трехэлектродную ячейку, в которой индикаторный электрод представлял собой импрегнированный полиэтиленом ртутно-графитовый электрод, работающий в режиме «in situ». Перед началом работы поверхность рабочего электрода шлифовалась на фильтровальной бумаге и промывалась дистиллированной водой. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. В качестве вспомогательного использовали графитовый электрод.

В работе применяли реактивы особой (о.с.ч.) и химической (х.ч.) чистоты. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась с перманганатом калия в кислой среде. Основные растворы, используемые для оценки содержания платины в пробе, готовили путем разбавления стандартных образцов платины (4+) в 3М HCl. Стандартный раствор ртути (2+) с концентрацией 1,3 мг/л готовили из нитрата ртути (2+). Модельные смеси, содержащие различные количества ионов $AuCl_3^+$ и $PtCl_6^{2-}$, готовили методом последовательных разбавлений на основе 1М HCl в день проведения анализа.

Осаждение компонентов производилось из модельных растворов с различными соотношениями концентраций ионов комплексного хлорида платины (4+) и ионов золота (3+) с использованием в качестве фонового электролита 1М раствора HCl. По истечении заданного времени электролиза производилось анодное восстановление полученного осадка при линейно меняющемся потенциале с одновременной регистрацией вольтамперной кривой. Для дополнительной очистки поверхности электрод после каждой развертки выдерживался при потенциале +1,2 В.

Результаты и их обсуждение

Особенности процесса электроокисления осадков Pt и Au с поверхности РГЭ. Вольтамперные кривые электроокисления осадков с поверхности РГЭ в растворе фонового электролита представлены на рис. 1, из которого видно (кривая 1), что после растворения осадка Pt—Hg с поверхности графитового электрода на анодной вольтамперной кривой наблюдаются два пика. Пик при потенциале $E = +0,15$ В соответствует электроокислению ртути [2], пик при потенциале $E = +0,35$ В — электроокислению ртути с поверхности активных центров платины, полученных на поверхности графитового электрода в ходе предварительного электролиза. Ток последнего пика пропорционален содержанию платины (4+) в растворе.

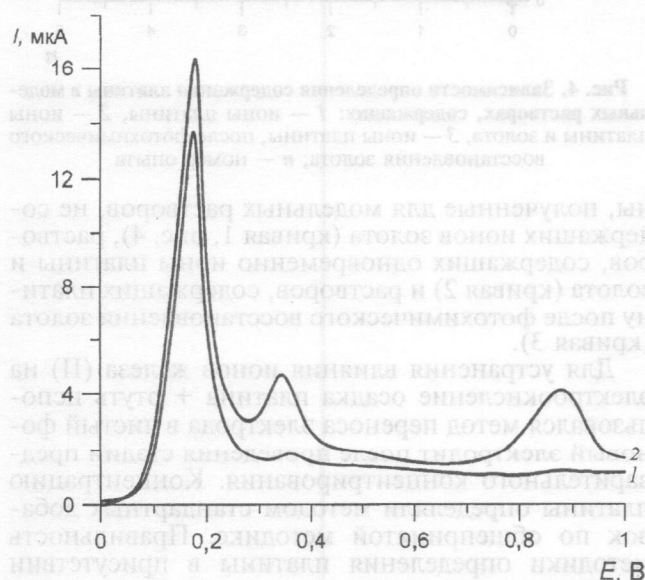


Рис. 1. Инверсионная анодная вольтамперограмма электроокисления осадков с поверхности графитового электрода после совместного осаждения с ртутью ($C_{\text{Hg}} 3,4$ мг/л): 1 — ионов платины ($C_{\text{Pt}} 0,04$ мг/л), 2 — ионов золота ($C_{\text{Au}} 0,02$ мг/л)

После добавления в раствор ионов золота (3+) на анодной вольтамперной кривой электроокисления появляется пик при потенциале $E = +0,85$ В, который увеличивается пропорционально содержанию ионов золота в растворе. Природа данного пика подробно изучена [3]. Совместное электроокисление осадка Au—Pt приводит также к увеличению тока пика при потенциале $E = +0,35$ В, зависящего от концентрации ионов платины (рис. 1, кривая 2). Данный факт можно объяснить увеличением поверхности осадка за счет введения в него золота.

Для изучения влияния золота на инверсионно-вольтамперметрическое определение концентрации платины использовались различные соотношения золота и платины в растворе (от 1 : 1 до 1000 : 1). При содержании золота в растворе менее 0,1 мг/л характер калибровочной кривой не изменялся. С увеличением концентрации золота (1 мг/л и более) калибровочный график (рис. 2, кривая 1) принимает нелинейный характер, что обусловлено наличием дополнительного пика золота при $E = +0,35$ В в присутствии Hg (2+) (рис. 1, кривая 2).

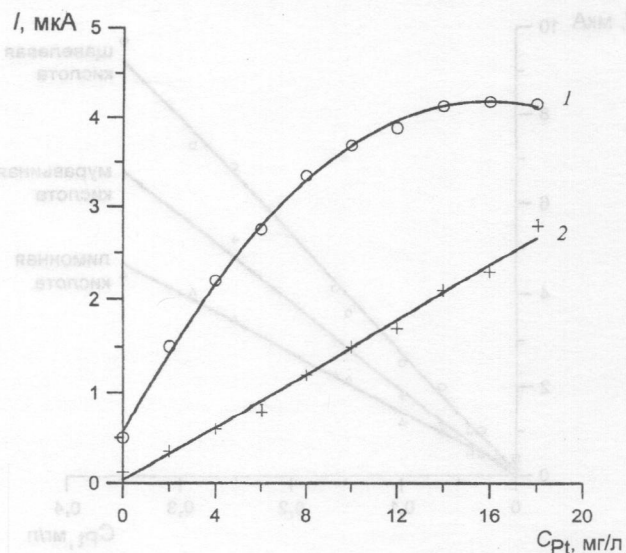


Рис. 2. Зависимость тока пика окисления ртути из сплава Pt—Hg от концентрации Pt(4+) в растворе: 1 — с Au, 2 — без Au

Порядок реакции по платине, рассчитанный по результатам анализа модельных растворов, не содержащих ионов золота, равен 1. Исходя из логарифмических зависимостей тока пика платины от концентрации ионов золота при $C_{\text{Pt}(4+)} = \text{const}$ и от концентрации ионов платины в растворе при $C_{\text{Au}(3+)} = \text{const}$, определены порядки реакции для тока анодного пика $I_{\text{Hg(Pt)}}$, зависящего от концентрации ионов платины при $C_{\text{Hg}(2+)} = \text{const}$:

$$I_{\text{Hg(Pt)}} = k \cdot S \cdot C_{\text{Pt}(4+)}^{1,75} \cdot C_{\text{Au}(3+)}^{0,36}, \quad (1)$$

где k — const, S — рабочая поверхность электрода.

Из уравнения (1) видно, что даже при очень малом содержании в растворе ионов золота зависимость тока пика платины от концентрации компонентов имеет степенной характер.

Метод фотохимического восстановления Au. Для отделения платины от благородных металлов из матрицы пробы использовался метод броматного гидролиза. Однако экспериментально показано, что при данном способе пробподготовки из растворов удаляется всего лишь 15—25% золота. В связи с этим для устранения мешающего влияния ионов золота (III) был разработан способ его фотохимического восстановления.

В основе предлагаемой нами методики использовалось свойство ионов золота (3+) восстанавливаться до металла при взаимодействии с ионами железа (2+), которое вводилось в анализируемый раствор в виде 10-кратного избытка по сравнению с золотом (3+). Железо (2+) образовывалось в анализируемом растворе из железа (3+) под действием ультрафиолетового облучения (УФО). Процесс восстановления ионов золота (3+) существенно интенсифицируется при нагревании в присутствии таких органических кислот, как муравьиная, лимонная, салициловая, щавелевая, а также этилового спирта [4]. Соотношение железа и органической кислоты составляет 1:1. При восстановлении ионов золота (3+) рН = 2 устанавливался концентрированным раствором NaOH. Исследование влияния кислот показало, что золото восстанавливается полностью лишь в присут-

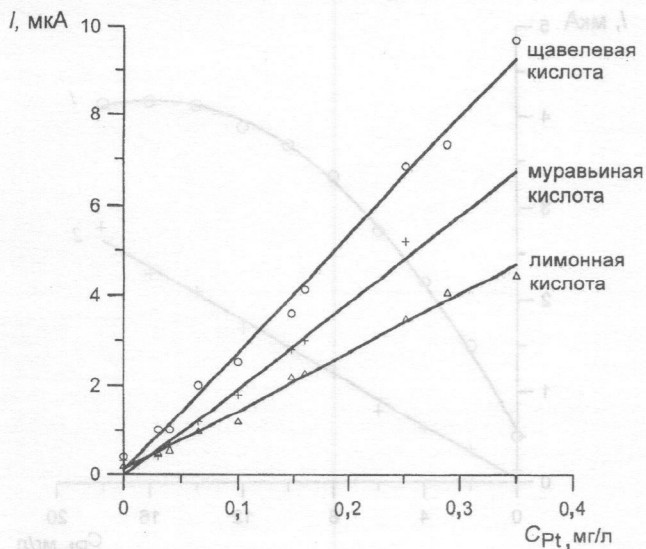


Рис. 3. Зависимость тока пика платины от концентрации ионов платины в растворе после фотохимического восстановления золота в присутствии различных кислот

вии щавелевой, лимонной и муравьиной кислот, а коэффициент чувствительности максимален при восстановлении золота в присутствии щавелевой кислоты (рис. 3).

С целью определения оптимальных соотношений железа (2+) и золота (3+) для полного восстановления ионов золота его исходное содержание в рудных концентратах варьировалось от 10^5 до 10^1 мг/кг. Установлено, что наиболее полное восстановление золота происходит при следующем соотношении компонентов: $\text{Au}:\text{Fe} = 1:25$, а $\text{Fe}(2+) : \text{щавелевая кислота} = 1:1$.

Исследование зависимости полноты фотохимического восстановления золота железом (2+) от времени УФО показало, что полное восстановление золота происходит за 20 мин облучения ультрафиолетом, в то время как без УФО этот процесс протекает 3 ч.

На рис. 4 представлены результаты инверсионно-вольтамперометрического определения платины

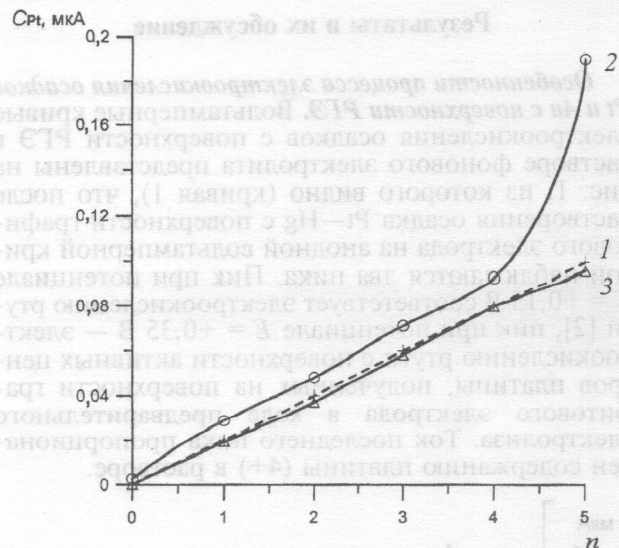


Рис. 4. Зависимости определения содержания платины в модельных растворах, содержащих: 1 — ионы платины, 2 — ионы платины и золота, 3 — ионы платины, после фотохимического восстановления золота; n — номер опыта

ны, полученные для модельных растворов, не содержащих ионов золота (кривая 1, рис. 4), растворов, содержащих одновременно ионы платины и золота (кривая 2) и растворов, содержащих платину после фотохимического восстановления золота (кривая 3).

Для устранения влияния ионов железа (II) на электроокисление осадка платина + ртуть использовался метод переноса электрода в чистый фоновый электролит после проведения стадии предварительного концентрирования. Концентрацию платины определяли методом стандартных добавок по общепринятой методике. Правильность методики определения платины в присутствии большого содержания золота подтверждали методом «введено — найдено». Введение дополнительной операции УФО для устранения мешающего влияния золота незначительно увеличивает время ИВ определения платины и практически не изменяет метрологические параметры методики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колпакова Н. А., Иванов Ю. А., Коробейников А. Ф. Определение платиновых металлов в рудах и концентратах методом инверсионной вольтамперометрии // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмак», 1995. С. 181—184.
2. Колпакова Н. А., Каминская О. В., Смышляева Е. А. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудном сырье // Золото Сибири: геология, геохимия, технология, экономика: Тр. второго межд. симпозиума. Красноярск: КНИИГиМС, 2001. С. 162—164.
3. Колпакова Н. А., Шифрис Б. С., Швец Л. Ю., Кропоткина С. В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии, 1991. Т. 46. № 10. С. 1910—1914.
4. Немодрук А. А., Безрогова Е. В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972. 168 с.

Томский политехнический университет
Е. А. Смышляева — аспирант
Рецензент — В. Е. Бойцов