

“Утверждаю”  
директор ГЕОХИ РАН  
академик

Э.М.Галимов  
" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2003 г.

## **Аналитическая химия металлов платиновой группы (МПГ)**

*Составители:*  
д.х.н. Г.М.Варшал  
д.х.н. О.М.Петрухин

### **1. Введение**

Определение малых и ультрамалых количеств МПГ в природных и промышленных материалах. Определение больших количеств платиновых металлов в концентратах технологических растворов, сплавах, ювелирных изделиях, вторичном сырье и др. Анализ чистых платиновых металлов. Изучение сосуществующих форм МПГ в рудах, технологических растворах, в природных водах. Сырьевые источники платиновых металлов. Первичное сырье: сульфидные медно-никелевые руды, малосульфидные оруденения, углеродсодержащие породы (черные сланцы) и др. Вторичное (техногенное) сырье.

### **2. Общие вопросы аналитической химии МПГ**

2.1. Особенности аналитической химии платиновых металлов.

2.2. Состояние элементов МПГ в растворах. Системы, представляющие интерес для аналитической химии МПГ: гидроксо- и аквакомплексы, фторидные, хлоридные, сульфатные, сульфатно-хлоридные и комплексы с другими неорганическими и органическими лигандами.

2.3. Пробоотбор. Основные проблемы пробоотбора металлов и сплавов, сыпучих материалов и вторичного сырья.

2.4. Пробирное концентрирование. Коллекторы: свинец, свинцово-серебрянный сплав, сульфид никеля, медь, железо, олово. Сокращение веркблеев купелированием, вакуумное сокращение веркблея. Микропробирная плавка. Сочетание пробирного концентрирования с гравиметрическим, АЭС, ААС, РФА, НАА и другими методами определения МПГ.

2.5. Методы разложения анализируемых образцов. Щелочное плавление, спекание. Разложение минеральными кислотами и их смесями в открытых системах, в автоклавах, в СВЧ-поле. Окислительное фторирование.

2.6. Разделение и концентрирование МПГ.

2.6.1. Экстракционное концентрирование в виде координационно-несольватированных соединений, нейтральных хелатов, координационно-сольватированных комплексов и ионных ассоциатов катионных и анионных комплексов. Экстракция аминами. Бинарная экстракция. Экстракционные методы концентрирования. Выделение суммы МПГ и разделение платиновых металлов. Концентрирование примесей при анализе чистых платиновых металлов.

2.6.3. Сорбционные методы. Комплексообразующие сорбенты и их функциональные группы (азотсодержащие сорбенты, азотсеросодержащие сорбенты, серосодержащие сорбенты и др.). Типы матриц, сорбционные свойства и особенности применения различных сорбентов. Неорганические сорбенты и коллекторы. Применение комплексообразующих сорбентов для концентрирования и разделения МПГ. Сорбция в статических и динамических условиях. Сочетание сорбционного концентрирования с методами определения МПГ: ААС, РФА, НАА и др. Примеры использования комплексообразующих сорбентов.

### 3. Методы определения МПГ

3.1. Гравиметрические методы. Выделение МПГ восстановлением тетрагидридоборатом, осаждением с серосодержащими реагентами, с последующим прокаливанием и восстановлением в токе водорода. Рациональные области применения гравиметрических методов.

3.2. Титриметрические методы. Выбор титрантов. Определение конечной точки титрования с использованием металлоиндикаторов.

3.3. Электрохимические методы.

Специфика электрохимических свойств платиновых металлов и связанные с ними трудности определения МПГ.

Амперометрическое титрование.

Ионометрия, ионоселективные электроды. Потенциометрия и потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрия (ВА): методы прямой и инверсионной ВА, различные варианты методов (постояннотоковые, переменнотокковые и другие методы). Примеры различных вариантов ВА методов: прямая ВА с использованием каталитических токов, ВА с использованием модифицированных электродов. Сочетание ВА с методами предварительного концентрирования (например, с экстракцией легкоплавкими экстрагентами для преодоления кинетической инертности комплексов МПГ и др.).

Кулонометрия (КЛ) как метод высокоточного определения макросодержаний (до 100%) МПГ. Различные варианты метода КЛ: при контролируемом потенциале, при контролируемом токе, с разверткой потенциала.

Диапазоны определяемых содержаний МПГ различными электрохимическими методами и их метрологические характеристики.

3.4. Каталитические кинетические методы. Индикаторные реакции. Инструментальное и методическое оформление каталитических методов.

3.5. Спектрофотометрические методы. Новые перспективные реагенты. Методические приемы, позволяющие увеличить чувствительность и избирательность методов, в том числе использование водноорганических сред и ПАВ. Твердофазная спектрофотометрия. Химические и оптические сенсоры. Методы разделения с использованием окрашенных комплексов: ВЭЖХ, электрофорез на бумаге в тонком слое и др. Автоматизация спектрофотометрических методов. Проточно-инжекционный анализ. Химические сенсоры в аналитической химии МПГ.

3.6. Люминесцентные методы. Использование флуоресценции, d-d-люминесценции и люминесценции с переносом заряда комплексов элементов с органическими лигандами для высокочувствительного определения МПГ. Люминесценция кристаллофосфоров. Хемилюминесценция.

3.7. Атомно-эмиссионные методы. Прямой атомно-эмиссионный анализ с дуговым источником возбуждения и спектрографической регистрацией. Основные методические приемы (испарение из кратера электрода; метод

“вдувания-просыпки”). Пробирно-атомно-эмиссионный анализ и его применение. Анализ химических концентратов методами “глобульной дуги” и вдувания-просыпки. Применение атомно-эмиссионных методов для анализа богатых продуктов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Анализ “богатых” продуктов. Пробирно-АЭС-ИСП методы. Экстракционно- и сорбционно-АЭС-ИСП методы определения МПГ. ААС-АЭС-ИСП методы.

3.8. Атомно-абсорбционная спектрометрия. ААС с пламенной и электротермической атомизацией. Способы компенсации помех: дейтериевый корректор, эффект Зеемана, выбор температурной программы и буферизирующих добавок. Экстракционно- и сорбционно-атомно-абсорбционные методы. Определение МПГ путем непосредственного введения суспензий и их концентратов на комплексообразующих сорбентах в электротермический атомизатор.

3.9. Рентгенофлуоресцентные методы и их главные преимущества: универсальность, широкий диапазон концентраций МПГ в анализируемых объектах (шесть порядков), многоэлементность и слабое влияние сопутствующих элементов. Современные типы волновых и энергодисперсионных спектрометров. Прямой анализ “богатых” продуктов. Пробоподготовка при анализе бедных продуктов. Сорбционно-рентгенофлуоресцентные методы.

3.10. Лазерная резонансная ионизационная спектроскопия (лазерная фотоионизационная спектроскопия - метод ЛАФИС). Принцип метода, аппаратное оснащение, аналитическое применение. Пробоподготовка для метода ЛАФИС: кислотное разложение, концентрирование МПГ на комплексообразующих сорбентах, пробирная плавка.

3.11. Масс-спектрометрический анализ. Его преимущества: универсальность, многоэлементность (до 60 элементов), низкие пределы обнаружения (до  $10^{-8}\%$ ). Искровая, и лазерная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и тлеющим разрядом. Сочетание ААС-ИСП-МС в применении к определению малых и ультрамалых количеств МПГ в природных и промышленных материалах.

3.12. Ядерно-физические методы. Нейтронно-активационный анализ, протонно-активационный анализ, гамма-активационный анализ. Преимущества активационных методов: универсальность, селективность, низкие пределы обнаружения, единая последовательность аналитических операций. Ядерно-физические характеристики радионуклидов МПГ. Выбор условий облучения, стандартных образцов сравнения и регистрации гамма-спектров, обеспечивающих минимальную погрешность при определении МПГ. Радиохимический вариант НАА.

#### **4. Анализ конкретных объектов**

4.1. Анализ пород, руд, минералов, концентратов. Выбор оптимальных схем анализа, включающих стадии пробоотбора, разложения, концентрирования и определения МПГ, в зависимости от природы анализируемого образца и содержания МПГ. Оптимальная схема анализа сульфидных руд, силикатных пород, углеродсодержащих пород, хромитов и др. объектов анализа

4.2.. Анализ металлов и сплавов. Пробирный анализ, гравиметрические, титриметрические методы, дифференциальная спектрофотометрия, АЭС-ИСП, рентгенофлуоресцентные методы, кулонометрические методы.

4.3. Анализ вторичного сырья. Проблемы пробоотбора и разложения.

4.5. Анализ технологических растворов. ААС, АЭС-ИСП, спектрофотометрические, электрохимические, кинетические и другие методы.

4.6. Анализ ювелирных изделий и музейных ценностей. Натриры на пробирном камне с визуальным рентгенофлуоресцентным определением и АЭС-ИСП определением после элюирования с пробирного камня. О правильности рентгенофлуоресцентных методов анализа ювелирных изделий.

4.7. Определение примесей в чистых платиновых металлах и их соединениях. Классификация примесей и методы их определения. Атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные, масс-спектральные комбинированные и гибридные методы включающие отделение основы экстракцией с последующим анализом концентрата методами АЭС, ААС, НАА и ИСП-МС. Определение газообразующих примесей.

## **5. Государственные стандартные образцы состава природных и промышленных материалов на содержание МПГ**

5.1. Стандартные образцы состава платиновых металлов и сплавов, медно-никелевых руд и продуктов их переработки, платиновых концентратов и шламов.

5.2. Стандартные образцы состава пирротинных сплошных руд.

### **Рекомендуемая литература**

1. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука. 1965. 314 с.
2. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч.1,Ч.2. М.: Мир. 1969.
3. Юшко-Захарова О.Е., Иванов О.Е., Разина И.С., Черняев Л.А. Геохимия, минералогия, и методы определения элементов группы платины. М.: Недра. 1970. 200 с.
4. Анализ и технология благородных металлов. М.: Изд-во "Металлургия". 1971.
5. Анализ и технология благородных металлов. М.: Изд-во "Металлургия". 1976.
6. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972.
7. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник. 2-е изд./ И.Ф.Барышников, Н.Н.Попова, В.А.Оробинская и др. М.: Metallurgy, 1978. 432 с.
8. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988.
9. Шмидт В.С.//Химия экстракции/ Под ред. В.А.Михайлова - Новосибирск: Наука. 1984. С.96.
10. Чекушин В.Г., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов нейтральными сульфидами и сульфоксидами М.: Наука. 1989

11. Гиндин Л..М.Экстракционные процессы и их применение. М.Наука. 1984.
12. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б./ Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
13. Супрунович В.И., Федорова Н.Г., Авдиенко Т.Н. и др. //Журн.аналит.химии. 1989. Т.44.№ 8.С.1452.
14. Варшал Г..М. и др. //Химический анализ морских осадков. М.: Наука. 1988.
15. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Седых Э.М. и др. Определение платиновых металлов в сложных природных объектах электротермической атомизацией сорбентов //Журн. аналит. химии. 1983. Т.38. № 12. С. 2205.
16. Новые методы выделения и определения благородных металлов. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1975.
17. Методы концентрирования и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР.. 1981. 111 с.
18. Методы концентрирования и определения благородных металлов. М.: ГЕОХИ АН СССР. 1986. 87 с.
19. Езерская Н.А., Кабанова О.Л., Стрильченко Т.Г.//Журн. аналит. химии. 1988. Т..43. N 11. С.1925-1938.
20. Н.М.Кузьмин, И.В..Кубракова, В.М..Пуховская Т.Ф..Кудинова.// Журн. аналит. химии 1994. Т.49.С.199.
21. Yi Bin Qu. //Recent Developments in the Determination of Precious Metals. A Review// Analyst 1996, V.121. P.139-161
22. Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, М.Р.Вяселев.Электрохимические методы анализа. М.: Мир.. 2001.
23. Езерская Н.А. “Вольтамперометрическое определение платиновых металлов” //Журн. аналит. химии. 1981. Т.46. N4. С. 675.
24. Агасян П. К-, Хамракулов Т. К. “Кулонометрический метод анализа”. /М.: Химия. 1984. 168 с.
25. Басов В.Н.. , Джаффарова Т.А. “Кулонометрическое титрование. Методы аналитической химии”. Ашхабад: Ылым. 1990. 204 с.
26. Скляренко И. С., Чубукова Т.М. “Применение метода кулонометрии при контролируемом потенциале в аналитической химии” / Журн.аналит.химии. 1988. Т.43. N.2 С.210.
27. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И.. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикрореэлектродами. М.: Наука. 1994. 239 с.

28. Кабанова О.Л., Широкова В.И. "Кулонометрия благородных металлов" //Журн. аналит.. химии. 1995. Т.50. N8. С..818
29. Кабанова О.Л., Широкова В.И., Маркова И.В., Демкин А.М., Денисова. А.Е. "Безэталонная прецизионная кулонометрия-метод аналитического контроля макросодержаний металлов в промышленных объектах" / Журн. "Наука производству" 2001. N1. С.47.