

В. В. ВОЛОДЬКО, Л. Ф. КИСЕЛЬ, А. Е. КОЛЯГО, М. Я. ТАРАЗЕВИЧ, Г. М. КОРЗУН, И. Д. МАКУТА

ПРОБИРНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ВО ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ В ПРАКТИКЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УП «УНИДРАГМЕТ БГУ»

The article is devoted to the problem of platinum group metals recovery from the secondary raw materials, such as radioelectronics and condenser scrap, spent catalysts, exhaust gases neutralizers. In Belarus collection, primary and deep chemical conversion of scrap and different waste materials, containing precious metals, is carried out by UE «Unidragmet BGU». The activity of the enterprise is aimed at both the obtaining of the output with the precious metals and widening of analytical part in the case of precious metals determination in different objects. The method of platinum group metals determination by fire assay technique was described in application to the secondary raw materials. The results of determination of precious metals in the electronic scrap samples with the use of lead, copper and nickel sulfide collectors are presented. Due to the results the procedures of measurements of platinum, palladium and rhodium in exhaust gases neutralizers on ceramic support were elaborated and certified.

Ключевые слова: пробирная плавка, металлы платиновой группы, УП «Унидрагмет БГУ», коллектор, купелирование.
Key words: fire assay, platinum group metals, UE «Unidragmet BGU», collector, cupellation.

Важнейшим направлением в производстве драгоценных металлов (ДМ), в том числе металлов платиновой группы (МПГ), как в отечественной практике, так и за рубежом является их получение из вторичного сырья, причем для Республики Беларусь оно выступает основным источником МПГ.

Мировой опыт свидетельствует о том, что ввиду широкого разнообразия сырья, содержащего МПГ, по количественному и качественному составу и обусловленной этим необходимостью использования различных технологий извлечения МПГ нецелесообразно организовывать процесс переработки на базе одного предприятия. Возникает необходимость прибегать к услугам зарубежных фирм-переработчиков, специализирующихся на определенных видах сырья. Такое сотрудничество требует наличия как у поставщика, так и у переработчика аналитической базы для определения содержания ДМ в поступающих партиях сырья в установленных жестких пределах. Расхождение результатов анализа не должно в ряде случаев превышать 10 г ДМ на тонну сырья, или 0,001 %. Ярким примером, иллюстрирующим финансовые последствия расхождения, равного 0,001 %, может служить анализ партии сырья отработанных промышленных платиносодержащих катализаторов массой 15 т. При стоимости тройской унции (31,10 г) платины 1600 долл. США даже допустимое расхождение приводит в денежном выражении к различию в оценке партии сырья двумя сторонами сделки в 7700 долл. Наличие экономичных, экспрессных методик определения МПГ в пробах вторичного сырья, которые соответствовали бы указанным стандартам точности, является необходимым условием доступа на мировой рынок оказания услуг по переработке вторичного сырья, содержащего ДМ.

УП «Унидрагмет БГУ» – ведущее в Республике Беларусь предприятие по сбору, первичной и глубокой химической переработке лома и отходов различного вида, содержащих ДМ, с получением слитков высокой чистоты и изготовлением продукции производственно-технического назначения на основе ДМ.

Как один из основных поставщиков ДМ в Госфонд Республики Беларусь предприятие ежегодно перерабатывает около 700 т отходов. В настоящее время более 60 % от общего объема изготовления ДМ производится на собственной базе непосредственно на предприятии (с дальнейшим производством банковских слитков в России), остальная часть – с использованием услуг перерабатывающих предприятий Европейского союза.

Объектами анализа, содержащими МПГ, выступают отработанные катализаторы нефтехимических производств, автомобильные нейтрализаторы выхлопных газов, радиоэлектронный лом, шамотная крошка производств стекловолокна и ряд других. Пробы, поступающие на анализ, представляют собой специальным образом гомогенизированный порошок с крупностью зерна менее 0,01 мм. В случае радиоэлектронного лома сырье подвергается обжигу и плавке с пиритом или алюминием для получения гомогенного порошка с равномерным распределением ДМ в однородной матрице. Катализаторы разных типов, представляющие собой керамическую матрицу с нанесенными на поверхность ДМ, высушиваются и измельчаются.

В табл. 1 приведен элементный состав типичных видов сырья.

Из-за разнообразия состава анализируемых объектов и широкого диапазона содержания в них МПГ, а также высоких требований к прецизионности результатов анализов определение таких металлов до сих пор считается одной из наиболее сложных задач современной аналитической химии в области элементного анализа. При этом значительные погрешности в результат анализа наиболее часто вносит стадия вскрытия пробы и отделения микроколичеств определяемых элементов от матрицы.

Элементный состав различного вторичного сырья

Вид сырья	Матрица, >1 %	Содержание ДМ, г/т				
		Au	Ag	Pt	Pd	Rh
Радиоэлектронный лом	Fe, Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, Si	150÷900	500÷30 000	0÷300	0÷500	–
Катализаторы нефтехимии	Al, Mg, Si, Fe	–	–	50÷9000	50÷15 000	–
Автомобильные нейтрализаторы	(Mg,Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (кордиерит)	–	–	50÷6000	50÷8000	50÷8000
Конденсаторный лом	Ti, Ba, Al, Si, Mg, Sn	–	2000÷25 000	500÷9000	50÷35 000	–

Согласно различным источникам, традиционным методом пробоподготовки для вскрытия твердых сыпучих проб, содержащих МПГ, является пробирная плавка [1, 2]. Сочетание пробирной плавки с современными инструментальными методами анализа значительно расширяет границы применимости метода. Подавляющее большинство описанных в литературе исследований, направленных на изучение процессов пробирной (тигельной) плавки, проведено с целью оптимизации метода создания методик анализа геологического сырья и объектов окружающей среды. В пробах вторичного сырья содержание МПГ, как правило, на несколько порядков выше, чем в геологических объектах, и ДМ может варьироваться до нескольких десятков процентов, в то время как геологические объекты содержат МПГ в концентрациях на порядки ниже.

Кроме того, практически отсутствуют публикации, в которых предметом исследования выступали бы образцы вторичного сырья, что продиктовано, по всей видимости, коммерческой составляющей такой информации.

Названные факты определили необходимость проведения исследований в области применимости пробирно-спектрального метода для анализа сырья, содержащего ДМ, определения оптимальных параметров процесса, поиска закономерностей и на их основе – приемов усовершенствования метода и создания соответствующих методик. Описанные в данной статье исследования проводились на базе Государственной лаборатории пробирного анализа (ГЛПА) УП «Унидрагмет БГУ».

Описание метода

Пробирно-спектральный метод анализа ДМ состоит из двух интегрально связанных последовательных этапов – пробирной (тигельной) плавки и спектрального определения ДМ в полученном на первом этапе концентрате.

Классическая пробирная плавка со свинцовым коллектором [1, 2] представляет собой процесс восстановительного плавления тонкоизмельченной пробы, тщательно смешанной с легкоплавким флюсом и коллектором, который проводят в шамотных тиглях. В качестве флюса в большинстве случаев используют смеси, состоящие из карбоната натрия, оксида кремния, тетрабората натрия в различных соотношениях. Коллектор вносится в виде смеси оксида свинца и восстановителя (мука, крахмал).

В процессе плавки, протекающей в диапазоне температур 950÷1250 °С, происходит вскрытие материала пробы, восстановление свинца в объеме расплава и коллектирование ДМ в фазу расплавленного металла благодаря способности образовывать с коллектором непрерывные ряды твердых растворов. На более поздних стадиях протекания процесса плавки наблюдается агрегация частиц коллектора и их осаждение на дно тигля из-за разницы плотностей формирующегося шлакового расплава и металлической фазы. После охлаждения тигля образовавшийся свинцовый сплав отделяют от шлака и подвергают дальнейшей обработке.

Эффективность важнейшего процесса тигельной плавки – коллектирования благородных металлов расплавом металла-коллектора – определяется физико-химическими свойствами расплава. От поверхностного натяжения расплава зависит эффективность коллектирования на начальной стадии, когда частицы металла-коллектора находятся в расплаве, и на стадии расслаивания расплава и металлического сплава. Значительное влияние на коллектирование ДМ оказывает их растворимость в шлаковых фазах. Повышение содержания в силикатном расплаве оксидов железа, сульфидов, сульфатов, оксидов цветных металлов и их соединений увеличивает растворимость ДМ в десятки раз.

При коллектировании частицы коллектора агрегируют друг с другом и осаждаются на дно тигля, т. е. выводятся из процесса извлечения металла. Для увеличения времени пребывания частиц коллектора в расплаве и длины их пробега на этой стадии повышают вязкость расплава и обеспечивают перемешивание за счет вспенивания. На заключительной стадии вязкость расплава снижают для улучшения осаждения металла и расслаивания расплава на металлическую и оксидную фазы.

Совмещение разложения и коллектирования в пробирной плавке предъявляет дополнительные требования к кинетике процесса. Коллектирование должно пройти в полной мере после разложения всех компонентов пробы. Исключением является частный случай, когда упорные компоненты пробы не содержат значимых количеств ДМ.

Если кинетика плавки пробы лимитируется стадией ее разложения, то разложение и коллектирование из расплава проводят последовательно. Такая технология называется пробирной плавкой с промывкой шлаков и эффективна для плавки проб, содержащих трудновскрываемые компоненты, поэтому обязательна почти во всех случаях определения МПГ.

Описанный процесс коллектирования часто называют специфической металлоэкстракцией. Высокая универсальность пробирного разложения пробы заключается в том, что в стеклообразном оксидном расплаве растворяются не только оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, но и практически все оксиды переходных металлов, нелетучие оксиды элементов главных подгрупп периодической системы, а также сульфаты и хлориды. Это приводит к ошлаковыванию всех матричных компонентов, содержащихся, в частности, в пробах вторичного сырья.

Дальнейшая обработка свинцового сплава заключается в окислительном плавлении с небольшим количеством тетрабората натрия в особых шамотных сосудах вогнутой формы – шерберках. В процессе окислительного плавления, называемого шерберованием, происходит окисление части свинцового сплава в результате контакта с кислородом воздуха. Происходит также окисление и ошлаковывание содержащихся в сплаве примесей цветных металлов благодаря легкому образованию соответствующих боратов. Полученный таким образом уменьшенный и очищенный свинцовый концентрат подвергают купелированию.

Купелирование – процесс окислительного плавления свинцового сплава, основанный на свойстве свинца быстро окисляться кислородом воздуха при высоких температурах. Для осуществления этого процесса используют пористые сосуды – капли, изготавливаемые из магнезита, цемента, костяной золы или из их смесей, взятых в разных соотношениях. Поверхность капли представляет собой минеральную перегородку, проницаемую для расплавленного глета с растворенными в нем оксидами благородных металлов и непроницаемую для металлического свинца и ДМ.

Оксид свинца энергично окисляет благородные металлы, находящиеся в сплаве, в соответствующие оксиды, растворяет их и вместе с ними поглощается каплей. Полученный в результате завершения купелирования королек – это сплав ДМ, который может быть растворен в смеси азотной и соляной кислоты (1:3), а полученный раствор вследствие проанализирован одним из чувствительных спектральных методов, в частности методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (ICP-OES).

Неклассические методы пробирного концентрирования

При использовании этих методов следы металлов платиновой группы экстрагируются в процессе тигельной плавки не свинцом, а различными сульфидными системами или цветными металлами. К таким коллекторам относятся сульфиды никеля и меди, медь, олово, железомедноникелевые сплавы. Преимуществами неклассических методов в приложении к анализу вторичного сырья являются отсутствие операций купелирования, обуславливающего наибольшие потери, и возможность более полного коллектирования МПГ по сравнению со свинцом.

Широкое применение в последнее десятилетие получило пробирное концентрирование МПГ в никелевый штейн (сульфид никеля Ni_3S_2 или переменной стехиометрии Ni_xS_y) [1, 3–5]. Этот коллектор хорошо растворяет все МПГ, которые частично дают твердый раствор сульфидов МПГ, частично образуют собственную металлическую фазу. В отличие от свинцового коллектора, сульфид никеля не приводит к значительному обогащению пробы (всего в 2÷3 раза), но позволяет свести большое многообразие анализируемых проб к однотипной матрице, основная масса которой легко растворима в концентрированной соляной кислоте. При высоких содержаниях благородных металлов измельченный в порошок штейн может быть проанализирован неdestructивным методом, например рентгеноспектральным.

Хорошим коллектором МПГ является медь: растворимость МПГ в меди значительно выше, чем в свинце. В литературе показано, что Ag, Au, Pt, Pd, Rh и Ir количественно коллектируются медью [1].

Растворение пробирных концентратов и спектральное определение

ДМ в получаемых растворах

Для проведения количественного определения содержания ДМ в концентратах пробирной плавки их переводят в раствор.

В случае со свинцовым коллектором королек, полученный после купелирования, растворяется в смеси азотной и соляной кислоты (1:3), затем раствор, практически не содержащий примесных элементов, анализируется методом ICP-OES.

При использовании медного коллектора получают раствор с высоким фоновым содержанием меди, что требует приготовления стандартных растворов на соответствующем фоне. Применение меди в каче-

стве коллектора имеет ряд недостатков на этапе спектрального определения. К ним относятся спектральные наложения при использовании ряда эмиссионных аналитических линий, высокий солевой фон, в связи с чем возникает необходимость частой чистки отдельных узлов спектрометра.

Сульфид-никелевый коллектор, содержащий МПГ в форме комплексных сульфидов, после измельчения обрабатывается концентрированной соляной кислотой [3–5]. Это приводит к растворению сульфидов никеля, в то время как сернистые соединения МПГ остаются в растворе в виде тонкой взвеси. Последняя отделяется от раствора на тefлоновой мембране, которая затем обрабатывается смесью азотной и соляной кислоты (1:3) для растворения соединений МПГ. Полученный раствор не содержит заметных количеств примесных элементов и анализируется методом ICP-OES.

Практика внедрения пробирно-спектрального метода анализа в УП «Унидрагмет БГУ»

Внедрение пробирно-спектрального метода анализа было обусловлено необходимостью определения содержаний ДМ в пробах радиоэлектронного лома. На базе ГЛПА УП «Унидрагмет БГУ» была выполнена разработка пробирно-спектральной методики анализа для проведения процедуры согласования содержаний ДМ в электронном ломе, перерабатываемом на предприятиях стран Европейского союза. Методика включает в себя стадию пробирной плавки с концентрированием в свинцовый сплав, дальнейшим шерберованием и купелированием. Инструментальное определение концентраций металлов после перевода королька в раствор проводится с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индукционно-связанной плазмой Varian Liberty II Series. Впоследствии была аттестована МВИ МН 3314-2010 «Методика выполнения измерений при определении массовой доли золота, серебра, палладия и платины в порошкообразных пробах электронного лома».

В табл. 2 приведены типичные результаты определения содержания ДМ в разных партиях сырья радиоэлектронного лома.

Таблица 2

Результаты определения ДМ в некоторых пробах электронного лома

Проба	Массовая доля, %			
	Au	Ag	Pd	Pt
1	0,0712±0,0012	0,9339±0,0113	0,0179±0,0005	0,00070±0,00002
2	0,0617±0,0009	0,7633±0,0098	0,0509±0,0010	0,0135±0,0003
3	0,0152±0,0003	0,2505±0,0039	0,0065±0,0002	0,00040±0,00002
4	0,0010±0,0002	0,9537±0,0110	0,00070±0,00002	0,00020±0,00002
5	0,0164±0,0004	0,1001±0,0024	0,0047±0,0001	0,00040±0,00002
6	0,00030±0,00006	0,1775±0,0030	0,00010±0,00001	0,00010±0,00001
7	0,0010±0,0002	0,3510±0,0042	0,00010±0,00001	0,00010±0,00001

Кроме того, было проведено исследование эффективности использования трех пробирных коллекторов (свинцового, медного и сульфид-никелевого) на стадии плавки при анализе различного вида сырья. В качестве стандартного был взят европейский сертифицированный стандартный образец состава автомобильных нейтрализаторов ERM®-EB504, содержащий 1777 мг/кг Pt, 279 мг/кг Pd, 338 мг/кг Rh.

Показано, что оптимальными коллекторами для определения платины, палладия и родия являются медный и сульфид-никелевый коллектор. Выбор в пользу одного из них зависит от набора МПГ, содержащихся в каждом конкретном типе сырья. Была проведена оптимизация параметров пробирного коллектирования (состава и количества флюсов, времени плавления), разработаны подходы к обработке получаемых концентратов и ICP-OES растворов. Результаты исследования, а также определения МПГ с использованием медного коллектора в различных нейтрализаторах выхлопных газов представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

Таблица 3

Результаты определения платины, палладия и родия пробирно-спектральным методом в стандартном образце ERM®-EB504 (n = 6)

Коллектор	Массовая доля МПГ, %					
	Pd		Rh		Pt	
	Найдено	Паспортное содержание	Найдено	Паспортное содержание	Найдено	Паспортное содержание
NiS	0,0273±0,0007	0,0279±0,0006	0,0339±0,0005	0,0338±0,0004	0,1769±0,0021	0,1777±0,0015
Pb	0,0265±0,0004		0,0310±0,0007		0,1710±0,0024	
Cu	0,0275±0,0006		0,0332±0,0005		0,1773±0,0012	

Результаты определения содержания ДМ пробирно-спектральным методом для высушенных проб отработанных автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов ($n = 3$)

Фирма-производитель	Массовая доля ДМ в пробах, %	
	Pd	Rh
Peugeot-Citroen	0,183±0,007	0,0349±0,0020
Volkswagen	0,138±0,006	0,0254±0,0010
Volkswagen	0,164±0,006	0,0346±0,0010
Volkswagen	0,490±0,001	0,0341±0,0030
Volkswagen	0,136±0,004	0,0329±0,0006
Peugeot-Citroen	0,150±0,005	0,0312±0,0009

В дальнейшем на предприятии была разработана, аттестована и успешно внедрена в аналитическую практику МВИ МН 3315-2010 «Методика выполнения измерений при определении массовой доли палладия и платины в порошкообразных пробах отходов алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов». Методика включает в себя стадию пробирной плавки с концентрированием в медный сплав, дальнейшее его растворение и определение содержания металлов в растворе с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индукционно-связанной плазмой Varian Liberty II Series.

Для МПП в пробах катализаторов на керамической основе были разработаны и аттестованы три методики выполнения измерений: МВИ МН 3769-2011, МВИ МН 3770-2011, МВИ МН 3771-2011 для определения содержания платины; платины, палладия и родия; палладия соответственно. Методики предполагают использование пробирной плавки с концентрированием в сульфид-никелевый сплав с дальнейшим растворением королька в растворе соляной кислоты и последующим отделением осадка соединений МПП на тефлоновой мембране. Инструментальное определение концентраций проводится после растворения осадка в смеси азотной и соляной кислоты (1:3).

В настоящее время УП «Унидрагмет БГУ» продолжает работу в направлении совершенствования существующих пробирно-спектральных методик, а также расширения диапазона объектов анализа для использования этого метода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / сост. Ю. А. Золотов и др. М., 2003.
2. Барышников И. Ф. Прообоотбирание и анализ благородных металлов / под общ. ред. И. Ф. Барышникова. М., 1968.
3. Rubeska I., Paukert T. // ICP inf. News Cett. 1991. Vol. 16. № 1. P. 642.
4. Gros M., Lorand J. P., Luguët A. // Chem. Geology. 2002. Vol. 185. № 3-4. P. 179.
5. Reddi G. S. etc. // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. Vol. 348. P. 350.

Поступила в редакцию 19.06.12.

Владислав Валерьевич Володько – ведущий инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Любовь Федоровна Кисель – ведущий инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Анастасия Евгеньевна Коляго – кандидат химических наук, инженер-химик Государственной лаборатории пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Мирослав Янович Таразевич – кандидат химических наук, заведующий Государственной лабораторией пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ».

Георгий Михайлович Корзун – кандидат химических наук, директор УП «Унидрагмет БГУ».

Игорь Дмитриевич Макута – кандидат химических наук, заместитель директора УП «Унидрагмет БГУ».

УДК 543.257.2

Л. И. БАХИР, Е. М. РАХМАНЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ТЕТРАФТОРОБОРАТНОГО ЭЛЕКТРОДА

The research of length influence of hydrocarbonic substitutes at quaternary ammonium salt (QAS) nitrogen atom to analytical characteristics of tetrafluoroborate electrodes has been carried out. The functions of electrodes have gradients similar to theoretical. The detection limits change from $5,0 \cdot 10^{-6}$ to $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. The values of potentiometric selectivity coefficients decrease with increasing length of the hydrocarbonic substitutes at QAS nitrogen atom. The reason is the correlation of the constant of main and interfering anions association with ion-exchanging QAS centres determines the one-charged ions potentiometric selectivity coefficients. The