

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

также адсорбируются на электроде, поэтому между ними возникают ван-дер-ваальсовские взаимодействия, силы которых сопоставимы с силами адсорбции. Под действием лазерного излучения десорбирующаяся молекула ПАВ увлекает за собой "чужую" органическую молекулу, освобождая тем самым поверхность электрода. Это увеличивает эффективность процесса электроконцентрирования, а, следовательно, и аналитический сигнал.

Результаты исследований говорят о том, что любое поверхностно-активное вещество и любой фоновый электролит из исследованных, являются активными с точки зрения восприятия лазерного излучения двойным электрическим слоем, что говорит об одинаковом механизме десорбирующего действия, который носит, по-видимому, характер фотонно-фонового возбуждения адсорбированных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хустенко А. А., Захарова Э. А. и др. // За-

водская лаборатория. 1991, Т. 57. вып. 8. – С. 1-3.

2. Михайлова О. П., Стась И. Е. // Ползуновский вестник. 2004, № 4, - С. 111-114

3. Электродные процессы в растворах органических соединений: /Под ред. Б. Б. Дамаскина.-М.: Из-во Моск. ун-та, 1985, 312 с.

4. А.С. 1300376 СССР. Способ приготовления пробы вольтамперометрического анализа / Каплин А. А., Образцов С. В., Мордвинова М. Н. // Открытия. Изобретения. 1987. № 12

5. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988.-240 с.

6. Брайнина Х. З., Ханина Р. М. и др. // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 11. – С.2068-2073.

7. Стась И. Е., Шипунов Б. П., Шабалина В. Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 7. – С.10-14.

8. Бондарь Т. А., Шипунов Б. П. // Известия АГУ. 2000. Т.17 № 3. – С. 10-12.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОСАДКА ПАЛЛАДИЙ-ЗОЛОТО И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА

Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова, Д.М. Карачаков

Исследованы процессы электроокисления электролитических осадков палладий – золото методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Рассмотрены приемы разделения налагающихся пиков при электроокислении электролитического осадка Pd-Au.

ВВЕДЕНИЕ

Характер вольтамперных кривых при электроокислении сплава зависит от фазовой структуры бинарного сплава, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков палладий – золото методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Экспериментально установлено, что при электроокислении осадков палладий – золото происходит селективное электроокисление палладия, а затем золота.

При этом на вольтамперной кривой наблюдается два анодных пика, налагающихся друг на друга. Чем больше концентрация определяемых элементов в растворе, тем больше перекрывание анодных пиков (рисунок 1).

Разделение налагающихся пиков проводилось нами с использованием специальной компьютерной программы [2-4].

На рисунке 2 представлены налагающиеся друг на друга вольтамперные кривые электроокисления палладия и золота из бинарного сплава и результаты обработки вольтамперной кривой электроокисления осадка палладий – золото по специальной компьютерной программе по разделению налагающихся пиков.

Программа позволяет достаточно точно определить потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава и

оценить содержание компонента в сплаве, используя площадь под анодным пиком каждого компонента сплава. Мольную долю, компонента в сплаве оценивали кулонометрически, как отношение площади под пиком данного компонента к суммарной площади под двумя пиками.

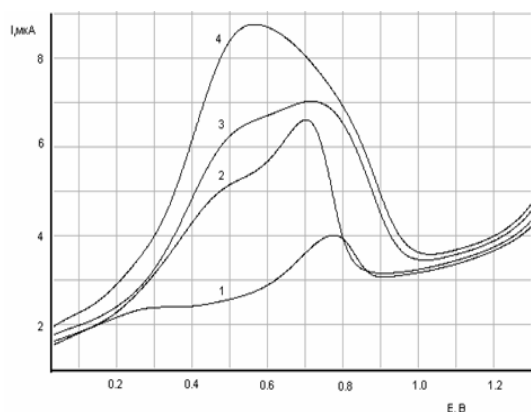


Рисунок 1. Вольтамперограммы электроокисления осадка Pd-Au при содержании: 1 – $\text{Au}^{+3} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л; 2 – $\text{Au}^{+3} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л и $\text{Pd}^{+2} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л; 3 – $\text{Au}^{+3} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л и $\text{Pd}^{+2} - 2 \cdot 10^{-5}$ мг/л; 4 – $\text{Au}^{+3} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л и $\text{Pd}^{+2} - 3 \cdot 10^{-5}$ мг/л

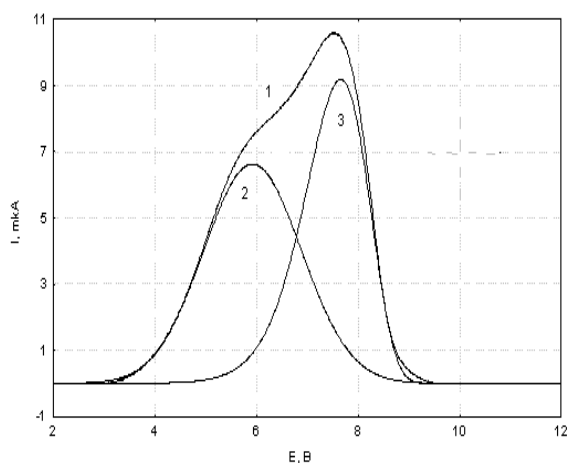


Рисунок 2. Вольтамперная кривая электроокисления бинарного сплава палладий-золото. Содержание компонентов в растворе:

$$\tilde{N}_{\text{AuCl}_4^-} = 0,50 \text{ мг/дм}^3; C_{\text{PdCl}_4^{2-}} = 0,30 \text{ мг/дм}^3$$

1- анодная вольтамперная кривая до разделения пиков; 2- анодный пик палладия, выделенный из суммарной кривой; 3- анодный пик золота, выделенный из суммарной кривой

При электроокислении компонентов бинарного сплава палладий – золото наблюдалось следующее: потенциал пика электроокисления золота мало смещается с изменением состава сплава; потенциал пика электро-

окисления палладия смещается в область анодных потенциалов, что приводит к перекрыванию пиков. Такое явление характерно для электролитических осадков в виде твердых растворов.

Известно, что при селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, образующего на электроде твердый раствор, потенциал анодного пика является функцией мольной доли компонента в сплаве. Считая, что смещение потенциала пика селективного электроокисления палладия из сплава с золотом происходит симбатно смещению смешанного потенциала палладия, можно по изменению потенциала анодного пика палладия из сплава с золотом оценить изменение энергии Гиббса при смешении компонентов

$$\text{сплава по уравнению: } \Delta \bar{G}_{\text{см}} = -N_i z F \Delta E$$

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что изменение энергии Гиббса пропорционально мольной доле компонента сплава только для твердых растворов с мольной долей до 0,02. В общем случае электролитический осадок палладий – золото представляет собой неидеальный твердый раствор, компоненты которого селективно окисляются при электроокислении осадка.

Изучение электрохимического осадка и проведенные эксперименты показали, что присутствие в анализируемых растворах ионов палладия и золота приводит к увеличению их анодных пиков (рисунок 1) и к слиянию в один пик. При этом нарушается линейность калибровочных графиков, и определение благородных металлов методом добавок становится невозможным.

Использованный нами прием разделения налагающихся пиков позволил применить метод ИВ для определения палладия в золоторудном минеральном сырье.

Одной из проблем поиска и разведки полезных ископаемых является оценка содержания в рудах и рудных концентратах золота, палладия, платины, родия и других благородных металлов, которые встречаются одновременно в различных типах руд. Золото встречается в кварцевых золотоносных жилах, как в самородном виде, так и в виде сульфидов или арсенопиритов. Палладий и другие платиновые металлы встречаются в сульфидных медно – никелевых рудах, являющихся ценным полиметаллическим сырьем, а также в некоторых золотых песках. Чистый металлический палладий и платина встречаются в виде отдельных зерен в платиновых рудах и в виде сплава с золотом и с

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОСАДКА ПАЛЛАДИЙ-ЗОЛОТО И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА

серебром или с обоими металлами в рудах богатых серебросодержащими минералами. Наиболее перспективными рудными проявлениями для промышленного освоения оказались золотые, золото - серебряные, золото – медно – порфировые золотоносные вольфрамовые и другие руды. Редкометаллические руды установлены среди: золото – скарновой, золото - сульфидной, золото – платиноидно – сульфидной, золото – медно – порфировой минерализацией. Хотя имеются рудообразующие породы с некоторыми включениями в формациях.

Для определения кларковых содержаний металлов в рудах и породах, которые находятся в пределах от 10^{-3} до 10^{-8} % масс, нами использован метод ИВ.

В рудных проявлениях благородные металлы обычно сопутствуют друг другу в различных соотношениях. Соотношение может отличаться значительно: от тысячных долей до десятков процентов. Как известно из многих химических и физико-химических исследований, сопутствие благородных металлов друг другу можно объяснить близкими геохимическими свойствами этих металлов, а так же геологическими процессами, происходившими ранее в земной коре. В природе обнаружено огромное количество минералов включающих в свой состав два и более благородного компонента. Легкость образования данных минералов можно связать с неограниченной растворимостью некоторых металлов друг в друге. Это сплавы Pd-Au, Pd-Cu, Pd-Ag, Pt-Ru и др.

В анализируемых пробах, содержащих одновременно ионы серебра (I), золота (III), платины (II и IV), палладия (II) и др., при ИВ - определении на вольтамперной кривой наблюдается несколько анодных пиков электро растворения сплавов. Появление нескольких пиков связано не только с пиком самого компонента, но и с образованием различных твердых растворов в электролитическом осадке. Это могут быть: твердые растворы, интерметаллические соединения или механические смеси. Поэтому необходимо более полное разделение компонентов в ходе пробоподготовки.

Как показали наши исследования, совместное определения золота и палладия методом ИВ в рудах с сульфидной минерализацией требует разделение этих элементов на стадии пробоподготовки. Наиболее простой способ – это экстракционное выделение золота и палладия из сложной матрицы пробы различного вида экстрагентов. Для этого было изучено влияние палладия и зо-

лота начавшееся на изучении электроокисления осадка рассмотренного выше.

Изучение электрохимического осадка и проведенные эксперименты показали, что присутствие в анализируемых растворах ионов палладия и золота приводит к увеличению их анодных пиков (рисунок 1) и к слиянию в один пик. При этом нарушается линейность калибровочных графиков, и определение благородных металлов методом ИВ становится невозможным.

Лаборатория «Геолого-аналитического центра «Золото – платина» » ТПУ занимающаяся определением благородных металлов в рудах, поставило целью решить проблему по разделению благородных компонентов на стадии пробоподготовки [5]. Применение химического способа разделения благородных металлов позволяет повысить точность определения в методе ИВ [6].

В отношении палладия были предприняты следующие шаги. При больших содержаниях золота в пробе, сначала проводят экстракцию золота (III) диэтиловым эфиром, а затем извлечение диметилглиоксиматного комплекса палладия (II) хлороформом. Однако, вместе с палладием соэкстрагируется и золото, что приводит к искажению аналитического сигнала палладия. Для разделения налагающихся пиков нами был использован компьютерный метод, позволяющий анализировать пробы на палладий без устранения мешающего влияния золота.

Для определения золота при больших содержаниях палладия в первую очередь проводят отделение палладия, а затем выделение золота. Совместное применение выше описанного способа разделения пиков с экстракционным разделением позволяет достичь хороших результатов в определении благородных металлов.

Альтернативным способом в определении содержания палладия в рудах может быть химическое восстановление золота(III) при обработке раствора ультрафиолетовым облучением (УФО). Обычно восстановление золота(III) при УФО проводят в присутствии органического вещества [7]. Нами изучена возможность использования органических соединений таких как: муравьиная, щавелевая кислоты и смеси щавелевой кислоты с солью Мора.

Наиболее перспективным восстановителем для золота(III) оказалась щавелевая кислота (рис. 3). Муравьиная кислота и смесь щавелевой кислоты с солью Мора тоже восстанавливают золото(III), но с муравьиной кислотой реакция протекает не количественно, а смесь щавелевой кислоты и соли Мора частично восстанавливает и палладий(II).

Таблица

Результаты определения содержания палладия(II) с использованием различных методов разделения компонентов сплава (соотношение Au:Pd – 2:1). Введено 0,200 мг/л палладия(II)

Способ определения	Найдено Pd, мг/л	n	S_r^2 ($t_{0,95}$)	ε , %
Без разделения	$0,17 \pm 0,02$	15	0,0010	26,2
После разделения анодных пиков компьютерной программой	$0,20 \pm 0,01$	12	0,0005	16,3
После восстановления золота(III) УФО в присутствии $H_2C_2O_4$	$0,20 \pm 0,01$	16	0,0008	22,2
После восстановления золота(III) УФО в присутствии $HCOOH$	$0,27 \pm 0,01$	21	0,0010	29,3
После восстановления золота(III) УФО в присутствии $H_2C_2O_4$ + соль Мора	$0,07 \pm 0,03$	9	0,0024	34,2

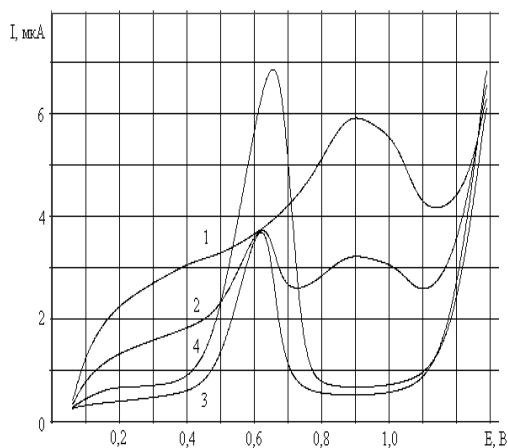


Рисунок 3. Вольтамперограммы электроокисления осадков Au – Pd, полученных из раствора содержащего золота и палладия: 1. – $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л; 2. – $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л; 3. – после УФО раствора в течение 20 мин ($C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л + $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л); 4. – после добавки $C_{Pd^{2+}} = 0,1$ мг/л

Эти данные показывают, что щавелевая кислота при УФО раствора, позволяет количественно определять палладий(II) в растворах с высоким содержанием золота(III).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов определения палладия(II) в синтетических растворах с использованием различных способов устранения мешающего влияния золота(III), представленных в таблице, видно, что наиболее правильные результаты получены с использованием разделения налагающихся анодных пиков с помощью компьютерной программы и после восстановления золота(III) с помощью УФО раствора в присутствии щавелевой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение проблемы разделения налагающихся пиков имеет большое значение в аналитическом контроле руд и рудного материала на содержание благородных компонентов. Это позволяет более достоверно оценивать содержание золота и палладия в минеральном сырье.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-05-99001) и РФФИ (грант 06-05-64091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов. – Воронеж: ВГУ. 1983. -168 с.
2. Romanenko S. V., Stromberg A. G., Selivanova E. V., Romanenko E. S. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2004. V. 73. P. 7.
3. Romanenko S. V., Stromberg A. G., Pushkareva T. N. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 580. P. 99.
4. Romanenko S. V., Stromberg A. G. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 581. P. 343.
5. Определение золота и палладия при совместном присутствии в природных объектах методом ИВ / Горчаков Э. В., Карачаков Д. М., Михайлова З. С., Колпакова Н. А., Романенко С. В. // Международная научная конференция « Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий » том 2, 2006, с. 208-210.
6. Определение палладия и золота в серебряных рудах методом инверсионной вольтамперометрии / Горчаков Э. В., Михайлова З. С. // Международный симпозиум им. Академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» 2005, с. 726 – 727.
7. Немондрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М: Химия, 1992. 169 с.