

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ

Г.А.Валл, Н.А.Бронникова

Восточно-Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья  
664007, Иркутск, Декабрьских Событий, 29  
root@geol.Irkutsk.su

Поступила в редакцию 28 июня 2001 г.

Приведены результаты исследования летучести Pt, Pd и Rh при обжиге черных сланцев в установке для определения углерода. Критически рассмотрены некоторые методы определения элементов платиновой группы. Предложена модификация известной методики определения элементов платиновой группы, позволяющая существенно снизить пределы обнаружения этих элементов. Показана работоспособность этой модифицированной методики на примере определения Pt, Pd и Rh в ГСО черных пород и черных сланцах

**ВАЛЛ** Галина Адриановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физических и химических методов анализа ВостСибНИИГГиМС'а.

Область научных интересов: спектрохимические методы анализа геологических объектов и веществ высокой чистоты.

Автор 50 опубликованных работ.

**БРОННИКОВА** Наталья Александровна – инженер лаборатории физических и химических методов анализа ВостСибНИИГГиМС'а.

Область научных интересов: экстракционно-атомно-абсорбционные методы определения благородных металлов в геологических объектах.

Автор 2 опубликованных работ.

Определение платины и ее спутников в геологических объектах с высоким содержанием углерода по мнению автора [1] является трудной аналитической задачей, особо осложненной потерями элементов. Эту задачу можно также характеризовать как «вызов, брошенный аналитической химии» [1].

Действительно, межлабораторные эксперименты (МЛЭ), описанные в работе [2], где материалом для исследования были черные сланцы золоторудных месторождений Сухой Лог (Иркутская область) и Наталка (Магаданская область) показали разброс результатов в несколько порядков. Как правило, получение более низких результатов связывают с потерями при разложении, обусловленными наличием в пробе углерода (улетучивание при обжиге, сорбция на активном угле) [3]. Однако, огромный опыт пробирного анализа свидетельствует о том, что наличие в пробе углерода и галогенидов не может привести к образованию летучих соединений Au, Pt и Pd [2]. Анализ литературных данных [4] также не дает оснований говорить об образовании в условиях анализа летучих карбо-

нилгалогенидов или карбониллов благородных металлов (БМ). Проблема потери БМ вследствие сорбции на остаточном углероде, активированном обжигом и кислотной обработкой проб, снимается полным переводением проб в раствор. Остается гипотетическая возможность существования соединений БМ с углеродом, не вскрываемых даже при полном разложении (например, фуллеренов с атомом платиноида внутри полиэдра).

Целью настоящей работы было: сравнение поведения элементов платиновой группы (ЭПГ) при обжиге черносланцевых пород в атмосфере кислорода (в условиях, когда углерод удаляется полностью) и в обычных условиях; оценка достоверности некоторых методов определения ЭПГ; получение однозначных надежных результатов определения ЭПГ в черных сланцах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ПОВЕДЕНИЕ Pt, Pd И Rh ПРИ ОБЖИГЕ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

**Образцами для экспериментов** по поведению платиноидов при обжиге черносланцевых проб

были контрольный образец КЧС-50 и стандартный образец состава руды месторождения Сухой Лог СЛГ-1 [5]. Контрольный образец КЧС-50 аттестован по процедуре введения. ЭПГ в нем находятся в виде сульфидов, материал однороден, содержание  $C_{орг} = 2,62\%$  масс. СЛГ-1 – природный черносланцевый материал, отвечающий усредненному составу горной массы в контуре золоторудного месторождения. Формы вхождения платиноидов в материал СЛГ-1 не изучены. На данный момент он проходит аттестацию, в том числе и на ЭПГ.

**Методика эксперимента.** Обжиг проводили в замкнутой системе, продуваемой кислородом, на модифицированной установке для определения углерода. Температура обжига  $850^\circ\text{C}$ , скорость подачи кислорода через ловушки 1-2 пузырька в секунду. Время обжига 1.5 и 2.5 часа. Заполнение трех последовательных ловушек: смесь  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3),  $\text{HCl}$  (1:1) и  $\text{H}_2\text{O}$ . Навеску пробы 2 г насыпали в кварцевую трубочку, тонкой стеклянной палочкой протыкали канал по всей длине столбика пробы во избежание выброса порошка при интенсивном выделении газов и паров воды в процессе обжига и загрязнения реакционной камеры – широкой кварцевой трубки, соединенной с кислородным шлангом с одной стороны и с ловушками – с другой. По окончании обжига внутреннюю поверхность реакционной камеры и всех соединений обмывали смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1:3), смыв объединяли с содержимым ловушек и подвергали анализу на ЭПГ. Анализировали и пробы КЧС-50 и СЛГ-1 после обжига в кислороде и после обычного обжига в муфельной печи при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов.

**Методика определения Pt, Pd и Rh. Разложение проб.** Обожженные пробы переводили в раствор по универсальной методике полного разложения для определения золота и ЭПГ, включающей обработку смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1:3) (в стекле

или тефлоне), фильтрование, озоление фильтров с осадком, удаление кремния фтористоводородной кислотой (в стеклоуглероде), удаление фторид-ионов водой, растворение остатка в кипящей концентрированной  $\text{HCl}$  с добавлением по каплям  $\text{H}_2\text{O}_2$ , фильтрование, озоление фильтров, спекание остатков со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$  (1:4) (в стеклоуглероде), растворение спёков в воде и  $\text{HCl}$  (1:1), объединение всех растворов, упаривание, удаление  $\text{HNO}_3$  попеременно концентрированной  $\text{HCl}$  и водой, растворение солей в концентрированной  $\text{HCl}$  с каплями  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разбавление раствора до 2-3 моль/л по  $\text{HCl}$ .

Содержимое ловушек и смывы упаривали, удаляли  $\text{HNO}_3$ , растворяли остаток в  $\text{HCl}$  (1:4).

Использовали  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (хч),  $\text{HF}$  (осч 27-5),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (чда),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ч), Толуол (чда) и алкиланилин<sup>1</sup> дополнительной очистке не подвергали. При разложении не использовали  $\text{HClO}_4$  (хч) и  $\text{HF}$  (осч 7-4), т.к. эти реактивы были заражены платиной.

**Отделение и концентрирование ЭПГ** проводили экстракцией толуольным раствором гидрохлорида алкиланилина (0.1 моль/л) и ди-н-бутилсульфида (0.1 моль/л). Соотношение фаз О:В=1:25, время контакта фаз 15 мин. Экстракты переносили в пробирки с притертой пробкой и промывали 2-кратным объемом 2 моль/л  $\text{HCl}$  в течение 2 минут.

**Определение ЭПГ** в экстрактах выполняли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы Карл Цейсс (Йена), модель ААС-3 с ЕА-3. Корректор фона дейтериевый, графитовые трубки с пиропокрывтием, регистрировали сигнал и фон одновременно в режиме быстрой графики по площади пика абсорбции. Использовали однолучевой режим работы спектрофотометра. Условия инструментального определения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Инструментальные и температурные параметры атомно-абсорбционного анализа экстракта

Элемент	$\lambda$ , нм	Щель, нм	Температурно-временная программа ЕА-3																	
			Высушивание*									Озоление			Атомизация			Очистка трубки		
			Шаг 1			Шаг 2			Шаг 3			Шаг 4			Шаг 5			Шаг 6		
			t, °C	V, %	t, c	t, °C	V, %	t, c	t, °C	V, %	t, c	t, °C	V, %	t, c	t, °C	V, %	t, c	t, °C	V, %	t, c
Pt	265,9	0,7	90	5	15	110	5	5	260	5	5	1300	150	10	2700	FP	5	2700	0	10
Pd	247,6	0,3	90	5	15	110	5	5	260	5	5	1100	150	10	2650	FP	5	2650	0	10
Rh	343,5	0,3	90	5	15	110	5	5	260	5	5	1400	150	10	2700	FP	5	2700	0	10
Ir	263,9	0,7	90	5	15	110	5	5	260	5	5	1700	150	10	2700	FP	10	2700	0	10

\* Шаги 1 и 2 программируют при введении предварительно высушенного экстракта (150-300 мкл). Раствор вводят на шаге 1 в 1-2 приема, не прерывая программы. При введении 30 мкл экстракта шаги 1 и 2 объединяют в один –  $110^\circ\text{C}$ , 5 % в течение 20 с.

<sup>1</sup>Алкиланилин синтезирован в ООО «Реагенты», Новосибирск-90.

В атомизатор вносили микропипеткой 30 мкл экстракта, либо 150-300 мкл экстракта предварительно высушивали в низком фарфоровом тигельке № 1 вместимостью 2 мл в горизонтальном потоке подогретого воздуха на охлаждаемой подставке (мокрое полотенце), перед измерением сигнала вносили в тигель 30 мкл толуола и раствор переносили в печь в один или два приема, не прерывая программы. Растворы для градуировки готовили одновременно с пробами экстракцией при О:В=1:25, интервал содержаний Pd и Rh 0,0005-0,1 мкг/мл, Pt 0,001-0,2 мкг/мл, Ir 0,002-0,4 мкг/мл.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 2 представлены результаты определения Pt, Pd и Rh в КЧС-50 и СЛГ-1 после обжига в токе кислорода

при температуре 850°C (I) и на воздухе при температуре 650°C (II), а также в отгонах и смывах. Из таблицы видно, что в отгонах и смывах платина и родий не обнаружены, палладий обнаружен в случае КЧС-50 в количестве сотых долей процента от исходного содержания. В самих образцах КЧС-50 и СЛГ-1 результаты определения ЭПГ после обжига в кислороде совпадают с результатами после обжига в муфельной печи. Небольшое систематическое расхождение по Pd и Rh в КЧС-50 с аттестованными значениями связано, по-видимому, с погрешностями градуировки, т.к. образцы сравнения для Pd готовили из PdCl<sub>2</sub>, для Rh - из (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Rh, тогда как при изготовлении КЧС-50 использовали металлические Pd и Rh. Образцы сравнения для платины готовили из металла.

Таблица 2

Результаты определения Pt, Pd и Rh (г/т) в СЛГ-1 и КЧС-50 после обжига в токе кислорода при 850°C (I) и после обжига в муфельной печи при 650°C (II). Навеска 2 г

Объект анализа	Результаты анализа	Pt		Pd		Rh	
		I	II	I	II	I	II
СЛГ-1	Текущие	0,0044	0,0023	0,0068	0,0024	0,0017	0,0012
		0,0026	0,0023	0,0038	0,0018	0,00085	0,0007
		0,0017	0,0018	0,0030	0,0018	0,0012	0,0009
		0,0039	0,0030	0,0043	0,0029	0,0011	0,0009
		-	0,0040	-	0,012	-	0,0044
	Средние	0,0031	0,0027	0,0045	0,0042	0,0012	0,0016
Аттестация	Образец не аттестован						
КЧС-50	Текущие	1,07	1,11	0,87	0,93	0,73	0,73
		1,20	1,06	0,91	0,88	0,76	0,66
		1,12	0,99	0,89	0,90	0,79	0,69
		1,18		0,90		0,76	
	Средние	1,14	1,05	0,89	0,90	0,76	0,69
	Аттестованные	1,1±0,2	-	1,1±0,2	-	0,6±0,1	-
Отгон + смыв СЛГ-1	Текущие	< 0,0005	-	< 0,0002	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	< 0,0002	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	< 0,0002	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	< 0,0002	-	< 0,0001	-
Отгон + смыв КЧС-50	Текущие	< 0,0005	-	0,0003	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	0,0003	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	0,0003	-	< 0,0001	-
		< 0,0005	-	0,0003	-	< 0,0001	-

Несмотря на значительный разброс результатов единичных определений в СЛГ-1, средние значения из 4-5 параллельных в общем случае близки при обжиге в кислороде и в воздухе.

Из экспериментальных данных следует: 1) обжиг черносланцевых пород при 650-850°C не при-

водит к улетучиванию Pt, Pd и Rh; 2) предположение о существовании каких-либо углеродистых образований, препятствующих вскрытию ЭПГ при полном разложении пробы не подтвердилось, т.к. результаты определения ЭПГ в СЛГ-1 после полного удаления углерода (I) совпали с результа-

тами при частичном его удалении (II) в процессе предварительного обжига.

В случае черных сланцев предварительный обжиг при температуре 650 °С на воздухе не удаляет углерод, заключенный в силикатных структурах, и обработка фтористоводородной кислотой его выявляет. Приходится снова обжигать нерастворимый остаток и затем спекать его с пероксидом натрия. Операция спекания особенно необходима при определении фоновых содержаний ЭПГ, т.к. потери на нерастворимом остатке в этом случае могут быть весьма существенными (до 50 %), причем не обязательно углерод здесь играет главную роль. Например, при анализе КЧС-50, где содержания ЭПГ высоки, эти потери пренебрежимо малы и кислотной обработкой проб, обожженных при 650 °С, извлекается в раствор более 99 % Pt и Rh и 94-98 % Pd. По палладию мы наблюдали зависимость величины потерь от массы нерастворимого остатка, не содержащего углерода, видимо из-за его повышенных адсорбционных свойств.

По нашему мнению, черные сланцы представляют собой не более сложный материал для анализа, чем любой другой материал. Обжиг в атмосфере воздуха при 700-800 °С в течение 3-х часов облегчает разложение и фильтрование проб вследствие удаления углерода и серы и изменения кристаллической структуры глинистого вещества.

При анализе стандартных образцов сульфидных руд на Pt, Pd и Rh операция спекания может быть опущена, так как, по нашим данным, эти элементы после кислотной обработки проб (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) на 98-99 % переходят в раствор как в обожженных, так и в необожженных образцах. Более того, в обожженных образцах платина извлекается на 97-99 % после обработки одной лишь смесью HNO<sub>3</sub> + HCl (1:3) (без обжига – на 50-80 %). В этих же условиях Pd и Rh переходят в раствор не менее чем на 93 %. Однако, если требуется определить иридий, то операция спекания необходима, т.к. в нерастворимом остатке содержится до 40 % этого элемента.

#### ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Рассмотрим методы определения платины, обусловившие возникновение в отечественной литературе информационного шума относительно «нестандартных» типов месторождений платины – черных сланцев, в которых практически отсутствуют собственные минеральные формы платины или их вкрапления в сульфиды.

**1. Пробирно-нейтронно-активационное определение платины по активности радионуклида <sup>199</sup>Pt (ИЛСАН).** В работе [2] подробно рассмотрены ограничения этого метода, связанные с помехами золота. Даже после химического удаления золота (ХНАА, ЦНИГРИ) можно определить лишь более 0.01-1 г/т платины, в зависимости от содержания золота в пробе. Однако для определения фоновых содержаний платины в золоторудном месторождении непригоден и метод ХНАА. Попытки прямого НАА определения платины в корольках пробирной плавки, содержащих сконцентрированное золото и другие элементы, растворимые в свинце, приводят к завышенным результатам даже по сравнению с суммарным содержанием золота и платины в этих пробах.

**2. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [6]** также подвержен помехам со стороны золота. В пробах с содержаниями золота от 0.06 до 44 г/т нами обнаружена корреляция между концентрацией золота и результатами определения платины, полученными авторами метода. Отсутствие высоких содержаний платины в пробах № 1-8 (табл. 3) показано двумя методами: экстракционно-атомно-абсорбционным (исполнители В.Г.Цимбалист, АЦ ОИГТИМ СО РАН и Г.А. Валл, ВСНИИГТИМС) и прямым эмиссионно-спектральным методом с просыпкой в двухструйный плазмотрон [7] (исполнитель С.Б.Заякина, АЦ ОИГТИМ СО РАН). В технологических пробах № 9-13 золото и платина были определены нами экстракционно-атомно-абсорбционным методом после пробирной плавки на серебряный корольок. Пробирная плавка была выполнена в институте ИРГИРЕДМЕТ. Данные по платине, вероятно, здесь завышены, т.к. не учтен холостой опыт.

Расчет по пробам № 1-13 показал, что коэффициент корреляции  $r_{Pt,Au}^{f-11} = 0,92$ . Табличное значение  $r_{xy}^{f-11} = 0,801$  для уровня значимости 0.001, то есть, линейная зависимость между концентрациями золота и платины весьма вероятна [8].

Кроме этого, метод ИВА не всегда позволяет определить правильно платину и палладий там, где эти элементы заведомо есть. Анализ зашифрованного контрольного образца КЧС-50 показал содержания платины 0.018-0.55 г/т (среднее 0.22, n = 6), палладия 0.03-0.066 [9]. Интересные результаты получены в МЛЭ, проведенном на пробах месторождения Наталка Магаданской области [10]. В пять исходных проб ввели платину в виде солянокислого раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в концентрациях 1 и 10 г/т. Методом ИВА (г.Томск) в исходных пробах найдено 0.003-1.35 г/т, в пяти пробах с «введено» 1 г/т найдено 0.004-5.3 г/т, в пяти про-

бах с «введено» 10 г/т найдено 0,3-4,8 г/т. В табл. 5 [10] приведены результаты аттестованного метода ХААС. ЦНИГРИ [11]: во всех исходных пробах найдено 0,05 г/т, в пробах с «введено» 1 и 10 г/т найдено соответственно  $0,87 \pm 0,19$  и  $10,59 \pm 2,17$  ( $n = 10$ ). Поскольку все исходные пробы «пустые»,

результаты нами усреднены по всем пяти пробам. Учитывая однородность искусственно приготовленных образцов, содержащих 1 и 10 г/т Pt, форму введенного соединения Pt и химический состав проб, следует признать, что метод ИВА в данном случае не работает.

Таблица 3

Результаты определения содержания Au и Pt в породах месторождения Сухой Лог (№№ 1-8), технологических пробах (№№ 9-13), КЧС-50 и СЛГ-1, г/т

№ п/п	Шифр пробы	Au		Pt		
		ВСНИИГГиМС, ИРГИРЕДМЕТ	ИВ, ТПУ	ЭАА с ЭТА ВСНИИГ-ГиМС, ИРГИРЕДМЕТ	ЭАА с ЭТА АЦ ОИГ ГиМ СО РАН	ЭСА прямой метод [7] АЦ ОИГГиМ СО РАН
1	14р-104,0	0,6	0,26	< 0,015	< 0,005	0,035
2	14р-110	1,7	0,61	< 0,015	< 0,005	0,055
3	36р-187,0	1,2	0,63	< 0,015	< 0,005	0,080
4	36р-191,0	1,4	0,51	< 0,015	< 0,005	0,018
5	109р-131,0	14,0	8,1	< 0,015	< 0,005	0,027
6	109р-181	0,6	0,91	< 0,015	< 0,005	0,010
7	112р-24,0	0,3	0,28	< 0,015	0,005	0,009
8	112р-36	0,06	не обн.	< 0,015	0,013	0,040
9	Технолог. пр. 252	0,66*	0,74	0,061* (11)	-	-
10	ТХ-65	11,6*	2,6	0,025* (17)	-	-
11	ТХ-860	2,66*	1,7	0,035* (19,5)	-	-
12	847	17,0*	24,5	0,023* (23,5)	-	-
13	260	44,0*	25	0,052* (10)	-	-
14	КЧС-50	< 1	0,22 (n=6)	0,8* (20)	-	-
15	СЛГ-1	2,85	1,7 (n=5)	0,015* (29) 0,019* (25,5)	- -	- -

\* - Определение выполнено экстракционно-атомно-абсорбционным методом после пробирной плавки на серебряный королек. Холостой опыт пробирной плавки не учтен. В скобках указаны навески проб (г).

**3. Метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией** может дать завышенные на несколько порядков результаты в случае введения в печь раствора, полученного после разложения пробы [12]. Если при этом неселективное поглощение не устраняется, то методом добавок и введением мешающих элементов в образцы для градуировки проблема помех не может быть решена. Данные [12] продублированы в обзоре [2], где можно сравнить их с результатами аттестованного метода [13]. Совпадение результатов [12] с данными прямого масс-спектрометрического метода с лазерной ионизацией свидетельствует о том, что и последний метод нельзя применять без предварительного отделения ЭПГ. Осаждение ЭПГ тиомочевинной, по-видимому, не дает достаточной для ЭТАА метода степени очистки, т.к. результаты по-прежнему завышены [3]. Следует заметить, что по нашим данным при осаждении тиомочевинной имеют место суще-

ственные для определения следов потери ЭПГ.

Почти все данные по черным сланцам получены неаттестованными методиками анализа. По нашему мнению, главная причина расхождений на несколько порядков результатов определения Pt в черных сланцах в межлабораторном эксперименте – это не потери при разложении, а несовершенство применяемых методов выделения ЭПГ, что, как правило, приводит к завышению результатов.

Таким образом, второй очень важный этап анализа – отделение и концентрирование ЭПГ – должен соответствовать возможностям и ограничениям инструментального метода измерения.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

**Методика определения ЭПГ**, применяемая нами, описана в экспериментальной части. Остановимся подробнее на способе выделения и концентрирования. В литературе нам известен

лишь один реагент - алкиланилин, позволяющий выделить жидкостной экстракцией все элементы платиновой группы и золото из солянокислых растворов независимо от их состояния окисления без лабильзирующих добавок. К его достоинствам можно отнести также весьма непродолжительное контактирование фаз при комнатной температуре и низкий коэффициент распределения меди. Уже около тридцати лет алкиланилин изучается в ИНХ СО РАН. Разработаны эмиссионно-спектральная и атомно-абсорбционные методики для пламенной и электротермической атомизации [14, 15]. Авторы [15] предлагают следующие условия отделения и концентрирования золота и платиноидов: концентрация реагентов в толуоле - гидрохлорида алкиланилина 0,4 моль/л и сульфидов нефти 0,15 моль/л; соотношение органической и водной фаз О:В = 1:10; время контакта фаз 30 минут. Дополнительное относительное концентрирование достигается двукратной промывкой экстракта равным объемом 2-3 моль/л HCl в течение 2-3 мин. Экстракцию проводят в присутствии осадка во избежание сорбционных потерь определяемых элементов на отделенном нерастворимом остатке.

Нами показано, что снижение концентрации алкиланилина до 0,1 моль/л не приводит к снижению извлечения ЭПГ, а сигнал абсорбции при этом увеличивается для платины на 30 %, для палладия на 20 %. Дальнейшее разбавление экстракта толуолом, к которому приходится прибегать при анализе богатых проб (электротермическая атомизация), не завышает результатов определений. Кроме того, так как коэффициенты распределения растут с уменьшением концентрации БМ [14], мы проводили экстракцию при О:В=1:25:50 в течение 15 минут. Образцы сравнения готовили при О:В=1:25 и 1:50 и оказалось, что они не различаются в пределах погрешности измерений. Увеличение времени контакта фаз от 15 до 30 мин заметно не улучшило экстракцию Pt, Pd, Rh и Ir (Os мы не определяли). Исследована возможность снижения пределов обнаружения за счет использования для измерения большого объема экстракта. Процедура описана в экспериментальной части. Полученный выигрыш в чувствительности составил 2,5-3 раза для Ir, до 5 раз для Pt и Pd и более 5 раз для Rh. При использовании 0,4 М алкиланилина такого эффекта добиться не удалось из-за обратной зависимости величины абсорбции от концентрации реагента.

Ввиду отсутствия горных пород, аттестованных на ЭПГ, правильность определений ЭПГ в новых условиях контролировали методом стандар-

тных добавок. Вследствие неоднородности распределения ЭПГ в породах, навеску пробы (4 г) полностью переводили в раствор, доводили объем раствора до 50 мл и делили его на две равные части. В одну из этих частей добавляли определенные количества ЭПГ. Анализировали обе половины раствора. В этом эксперименте контролю подвергали только операцию экстракции, т.к. при полном разложении пробы ЭПГ переходят в раствор полностью. Образцы для градуировки готовили в идентичных условиях. Опыты проводили на материале 12 ГСО горных пород Института геохимии СО РАН, (г. Иркутск) и подготовленных к аттестации образцов черных сланцев СЧС-1 и СЛГ-1. В табл.4 приведены результаты опытов «введено-найдено». Из таблицы видно, что экстракция в указанных условиях не приводит к занижению результатов. В табл.5 приведены результаты определения Pt, Pd и Rh в ГСО горных пород и черных сланцах СЛГ-1 и СЧС-1. Содержания иридия в этих образцах менее 0,001 г/т. Пределы обнаружения составляют для Pt и Ir 0,001 г/т, для Pd и Rh 0,0002 г/т (3 $\sigma$ -критерий).

Что касается рутения, то в реактивах (HCl, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) обнаружены повышенные содержания этого элемента. Холостой опыт в расчете на 2 г пробы составлял 0,1-0,3 г/т. Объяснить это можно тем, что радиоактивные изотопы рутения образуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций (АЭС) и составляют до 30 % общей массы всех осколков деления [16]. На предприятиях Химпрома с автономными АЭС возможно заражение рутением готовой продукции.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказано отсутствие потерь Pt, Pd и Rh при обжиге углеродсодержащих проб при температурах до 850°C.
2. На примере нескольких аналитических методик показано, что причина завышения результатов определения платины - выбор способа отделения и концентрирования, не соответствующего селективности инструментального метода измерения.
3. Показана возможность экстракционно-атомно-абсорбционного определения из навески 2 г до 0,001 г/т Pt и Ir и до 0,0002 г/т Pd и Rh, используя для экстракции толуольный раствор гидрохлорида алкиланилина (0,1 моль/л) и ди-*n*-бутилсульфида (0,1 моль/л).
4. Проанализированы на содержание Pt, Pd и Rh 12 ГСО горных пород ИГ СО РАН и 2 образца черных сланцев (СЛГ-1 и СЧС-1).

Таблица 4

Результаты опытов «введено-найдено» на материале ГСО горных пород и углистых сланцев, перечисленных в табл.5

Элемент	Введено, г/т				
	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
Найдено ( $C_{cp.} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ ), г/т					
Pt	-	0,006 ± 0,001 n = 8 s <sub>r</sub> = 0,18	0,0098 ± 0,0023 n = 6 s <sub>r</sub> = 0,22	0,0204 ± 0,0015 n = 18 s <sub>r</sub> = 0,16	-
Pd	0,0027 ± 0,00042 n = 8 s <sub>r</sub> = 0,18	0,0055 ± 0,00046 n = 6 s <sub>r</sub> = 0,08	0,0103 ± 0,00043 n = 19 s <sub>r</sub> = 0,09	-	-
Rh	0,0024 ± 0,0002 n = 8 s <sub>r</sub> = 0,10	0,0052 ± 0,0004 n = 6 s <sub>r</sub> = 0,09	0,0107 ± 0,0006 n = 20 s <sub>r</sub> = 0,12	- 0,025 ± 0,005 n = 6	- 0,038 ± 0,002 n = 16
Ir	-	-	0,0118 ± 0,002 n = 8 s <sub>r</sub> = 0,17	s <sub>r</sub> = 0,21	s <sub>r</sub> = 0,08

n – число параллельных, t – коэффициент Стьюдента для P=0,95, s – среднее квадратичное отклонение, s<sub>r</sub> – относительное среднее квадратичное отклонение.

Таблица 5

Результаты определения ЭПГ в стандартных образцах горных пород

№ п/п	Шифр ГСО	Содержание ЭПГ, ( $C_{cp.} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ ), г/т			Примечание
		Pt	Pd	Rh	
1	СКД-1	< 0,001	≤ 0,0002	< 0,0002	-
2	СГ-3	< 0,001	≤ 0,0002	~ 0,0002	-
3	ГБПг	~ 0,001	0,0008 ± 0,0004	0,0003 ± 0,00022	-
4	ЛШЦ-1	0,0046 ± 0,00034	0,0022 ± 0,0012	0,0012 ± 0,00038	-
5	ССв-1	< 0,001	0,0005 ± 0,00033	< 0,0002	-
6	СГД-2	~ 0,0015	~ 0,002	~ 0,001	Нестабильные результаты
7	СТ-2	0,013 ± 0,0049	0,017 ± 0,0052	0,0013 ± 0,00041	-
8	БИЛ-1	~ 0,002	~ 0,002	~ 0,0002	Нестабильные результаты
9	БИЛ-2	~ 0,001	~ 0,0002	~ 0,0002	Нестабильные результаты
10	АМФ-1	< 0,001	0,00056 ± 0,00005	< 0,0002	-
11	СДУ-1	0,0085 ± 0,0038	0,013 ± 0,0041	0,0013 ± 0,00039	-
12	СДУ-2	0,023 ± 0,0094	0,049 ± 0,0032	0,0035 ± 0,0017	-
13	СЛГ-1	0,0026 ± 0,0004	0,0025 ± 0,00044	0,0018 ± 0,00034	Один результат Pt 0,014 г/т не учтен при расчете среднего
14	СЧС-1	n = 30	n = 42	n = 34	
		~ 0,001 n = 20	0,0012 ± 0,00012 n = 20	< 0,0002 n = 20	-

Навеска 2 г, n = 4, где не указано специально; P = 0,95

Авторы благодарят И.Я.Коротаеву за интерес к работе и полезные замечания. В.Г.Цимбалист и С.Б.Заякину за выполнение анализов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52, № 7. С.677.
2. Курский А.Н., Витоженц Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Т.В. // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформ-

- марк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 159-174.
3. Бельский Н.К., Очертянова Л.И., Мустяца В.Н., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 1. С. 95-100.
4. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Аладышкина А.Е. // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 174-177.
5. Петров Л.Л., Коротаева И.Я., Корнаков Ю.Н., Малых В.В., Персикова Л.А., Прокопчук С.И., Суслопарова В.Е. // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1999. Т. IV. С. 263-280.
6. Колпакова Н.А., Иванов Ю.А., Коробейников А.Ф. / Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1995. Т. II. Кн. 1. С. 181-184.
7. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. Тезисы докладов. Новосибирск, 1996. С. 55-57.
8. Налимов В.В. // Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз. 1960. 430 с.
9. Петров Л.Л. и др. Создание контрольного образца КЧС-50 с аттестацией на Pt, Pd, Rh по процедуре приготовления (отчет о научно-исследовательской работе). Иркутск. 1995.
10. Сидоров В.А., Ворошин С.В., Приставко В.А., Санько Е.С. // Платина России. М.: АОЗТ «Геоинформмарк». 1999. Т. IV. С. 280-286.
11. Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в ультраосновных породах. Инструкция НСАМ № 404-С. М.: ВИМС. 1995.
12. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид С.Г., Гребнева О.Н., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52, № 2. С. 150-153.
13. Шварцман С.И., Здорова Э.П., Макаров Ю.Б., Курский А.Н. // Пробирно-атомно-эмиссионное поределение платины, палладия и золота в бедных сульфидных медно-никелевых рудах и горных породах с концентрированием в серебряном корольке малой массы. Инструкция НСАМ № 306-С. М.: ВИМС. 1989.
14. Васильева А.А., Калиш Н.К., Зеленцова Л.В., Корда Т.М., Максимова Н.В., Татарчук А.Н. // Благородные металлы: химия и анализ. Сборник научных трудов. Институт неорганической химии СО АН СССР. Новосибирск. 1989. С. 78-100.
15. Torgov V.G., Demidova M.G., Korda T.M., Kalish N.K., Shulman R.S. // Analyst. 1996. V. 121. P. 489-494.
16. Сеницын Н.М., Штоляков В.И. Рутений: Популярная библиотека химических элементов. Водород-палладий. М.: Наука, 1977. 534 с.

\* \* \* \* \*