

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*Ю.А.Карпов, *Е.С.Данилин, *В.Б.Барановская, *Н.А.Аракельян,
**Н.Е.Харьков, **В.П.Карманников

*ФГУП ГИРЕДМЕТ

** ОАО «ГМК «Норильский никель»

Рассмотрены проблемы аналитического контроля производства платиновых металлов и их решение, основанное на комплексном подходе к оптимизации этапов пробоотбора, пробоподготовки и химического анализа.

Аналитический контроль (АК) является неотъемлемой частью производства платиновых металлов (ПМ) от сырья до готовой продукции. Высокая стоимость ПМ диктует экстремальные требования к метрологическим характеристикам АК – точности и чувствительности. Поэтому любое масштабное рассмотрение проблем производства ПМ сопровождается исследованием проблем их АК.

Исторически сложилось так, что в научной литературе и на конференциях обычно рассматриваются методы определения ПМ в минеральном сырье и продуктах его переработки. Это объясняется тем, что именно на начальных стадиях получения платиновых металлов теряются значительные их количества, затруднены контроль и учет. В то же время, в связи с расширением областей применения ПМ появились новые аналитические задачи, которым не уделяется достаточного внимания. В настоящей работе мы попытаемся, сохранив акцент на традиционных объектах исследования (минеральное сырье и продукты его переработки), вычленив проблемные, недостаточно исследованные звенья АК, в первую очередь, пробоотбор и пробоподготовку. В то же время будут отражены и нетрадиционные проблемы, касающиеся АК вторичного сырья, готовой продукции, вопросов химической идентификации, автоматизации АК.

С учетом сказанного задачи аналитической химии платиновых

металлов можно условно разделить на три части: традиционные, менее традиционные, нетрадиционные (табл. 1).

Рассмотрим, прежде всего, традиционные задачи – п. 1 и п. 2 – и непосредственно связанную с ними менее традиционную задачу – п. 4 (см. табл. 1).

Проблемы аналитического контроля ПМ начинаются с минерального сырья. Особое значение на этой стадии имеет пробоотбор. Первичное сырье, как правило, неоднородно, содержание в нем драгоценных металлов низкое, что отягощает оценку качества сырья значительными погрешностями. Эта проблема не имеет универсального решения, для каждого вида сырья существуют свои индивидуальные подходы. В то же время существуют некоторые общие требования – процедуры отбора и пробоподготовки должны быть (насколько это возможно) механизированы и автоматизированы, методика опробования должна быть изложена в виде нормативного документа и, главное, следует метрологически оценить неопределенность (погрешность), которую вносят этапы пробоотбора и пробоподготовки.

С этой целью на Заполярном филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» для оценки погрешности опробования и ее составляющих был использован метод параллельного (дубликатного) опробования одного и того же продукта (рис. 1).

Экспериментальной проверке подвергли следующие продукты:

- медный и никелевый шлам;
 -кеки огарков медного и никелевого шламов;
 - аноды вторичные и шлаковые;
 -шлам вторичный выщелоченный;
 -концентраты платиновых металлов КП-1 и КП-2.

Обработку полученных данных провели по ГОСТ 14180-80 (упрощенный

метод) и методом многофакторного дисперсионного анализа.

Метод многофакторного дисперсионного анализа (трёхступенчатая классификация) позволяет оценить как суммарную погрешность, так и её составляющие по основным операциям: отбор, подготовка и анализ проб для каждой партии [1].

Таблица 1.

Задачи аналитической химии платиновых металлов.

Традиционные задачи аналитической химии металлов платиновой группы (ПМ)	1. Определение ПМ в сырье и бедных продуктах его переработки 2. Определение высоких содержаний ПМ в богатых продуктах 3. Анализ чистых платиновых металлов
Менее традиционные задачи	4. Пробоотбор, пробоподготовка и их метрологическая оценка 5. Анализ вторичного сырья (в первую очередь, катализаторов) 6. Анализ ювелирных сплавов и изделий 7. Анализ сплавов технического назначения (термопары, сплавы для стеклоплавильных сосудов, нагревательных элементов, высокотемпературных тиглей) 8. Анализ химических соединений 9. Стандартизация методов анализа
Нетрадиционные задачи	10. Сплавы и изделия для новой техники: металлические стекла Pd-Cu-Ni-P, мембраны и фольга Pd-Ag, гранулы палладия с углеродным покрытием, магнитные материалы PdGd(Si), металлоорганика 11. Нанопорошки 12. Системы хранения водорода – гидрид магния (Pd) 13. Фазовый анализ 14. Локальный и послойный анализ 15. Применение лабораторно-информационных систем (ЛИС и ЛИМС)

Каждая ступень состоит из двух уровней: две объединённые пробы (№№1и2), две «промежуточные» пробы (№№ 11, 12 и 21, 22), две лабораторные пробы (№№ 111, 112, 121, 122 и 211, 212, 221, 222) и два параллельных определения каждого компонента.

Вычисляются вспомогательные суммы:

$$S_1 = \sum \sum \sum x^2;$$

$$S_2 = \sum \sum X^2 / n;$$

$$S_3 = \sum \sum (\sum X)^2 / nm;$$

$$S_4 = \sum (\sum \sum X)^2 / knm;$$

$$S_5 = (\sum \sum \sum X)^2 / tknm;$$

где x – результат одного из параллельных определений;

X – сумма двух результатов параллельных определений;

t=2 – число объединённых проб; k=2 – число «промежуточных» проб;

m=2 –число лабораторных проб; n =2 – число параллельных определений;

Вычисляются выборочные дисперсии, характеризующие рассеяние результатов между уровнями каждой ступени:

$$s_4^2 = (S_4 - S_5) / (t-1); s_3^2 = (S_3 - S_4) / (k-1);$$

$$s_2^2 = (S_2 - S_3) / (tk(m-1)); s_1^2 = (S_1 - S_2) / (tkm(n-1));$$

а также сумма, равная $(S_1 - S_5) / (tkmn-1)$.

Число степеней свободы:

$$f_1 = t-1; f_2 = t(k-1); f_3 = tk(m-1); f_4 = tkm(n-1).$$

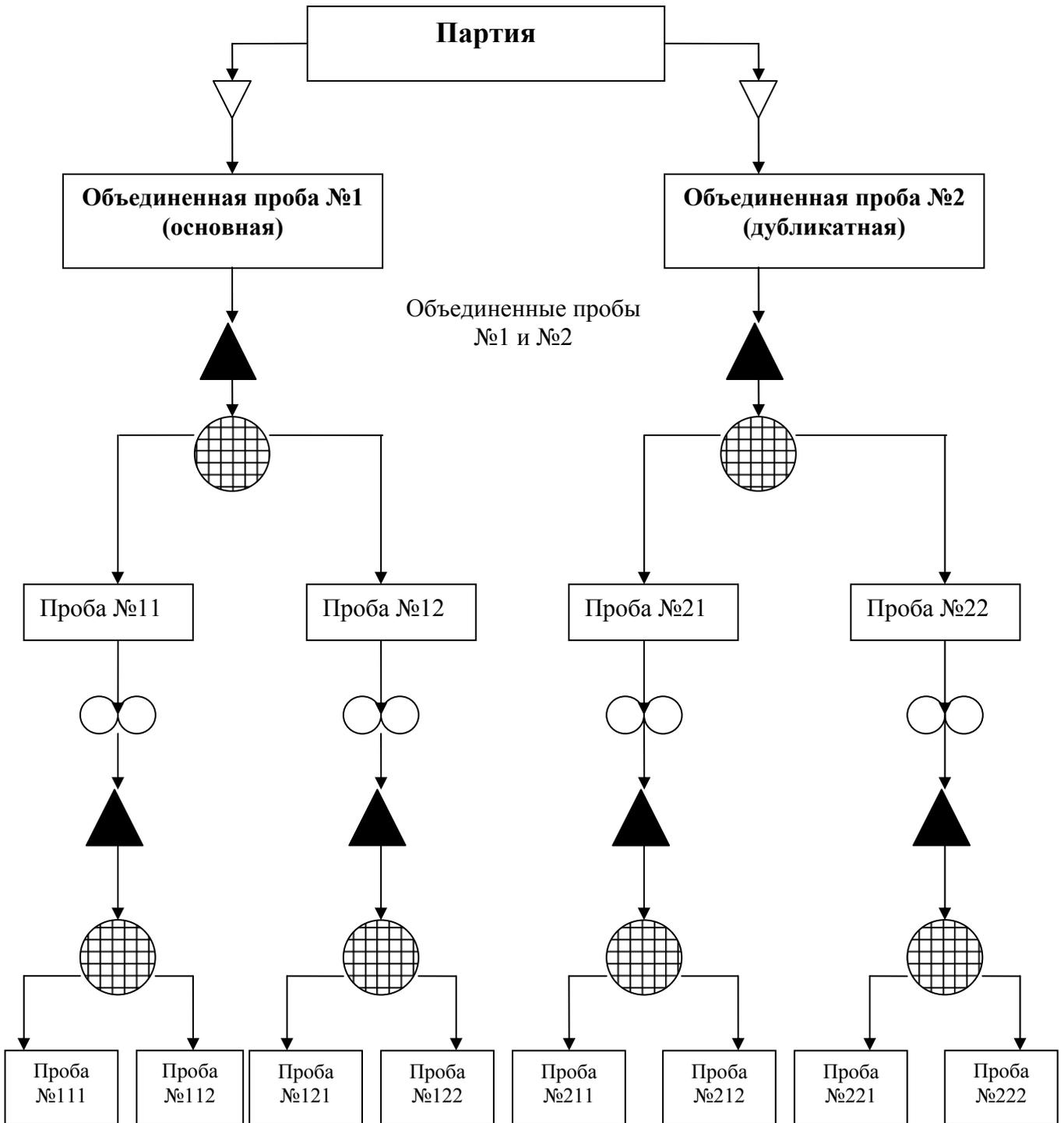


Рис. 1. Схема параллельного (дубликатного) опробования по ГОСТ 14180-80.

Статистическую значимость различия дисперсий оценивают по критерию Фишера (F-критерий). Если полученное значение отношения двух дисперсий меньше табличного значения, т. е. если соблюдается условие $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ для доверительной вероятности $P = 0.95$ и соответствующего числа степеней свободы, то обе дисперсии следует признать однородными, а все результаты – принадлежащими одной генеральной совокупности. В этом случае нельзя оценить отдельно погрешности разных стадий опробования, можно вычислять соответствующие сводные дисперсии, а также суммарное значение погрешности аналитического контроля.

Для полученных данных по определению платины, палладия и влаги многофакторный (трёхступенчатая классификация) дисперсионный анализ проведен следующим образом.

Статистическую значимость различия дисперсий оценивали по критерию Фишера (F-критерий). Были вычислены значения F:

$$F = s_2^2 / s_1^2; F = s_3^2 / s_2^2; F = s_4^2 / s_3^2;$$

Значения этих отношений оказались меньше соответствующих табличных значений F-критерия. Были вычислены

сводные дисперсии и соответствующие отношения.

В конечном счёте сводная дисперсия: $s_{\text{св}}^2 = (s_1^2 f_1 + s_2^2 f_2 + s_3^2 f_3) / (f_1 + f_2 + f_3)$ была принята за дисперсию опробования – $S_{\text{опр}}^2$. Сводную дисперсию ($S_{\text{опр}}^2$) и дисперсию анализа ($S_{\text{ан}}^2$) сравнивали по F-критерию:

$$F = S_{\text{опр}}^2 / S_{\text{ан}}^2,$$

где $S_{\text{опр}}$ – стандартное отклонение опробования, $S_{\text{ан}}$ – стандартное отклонение анализа.

В случаях, когда $F > F_{\text{табл}}$, вычисляли оценки дисперсий, характеризующих отдельно погрешность опробования и анализа.

Для тех продуктов, результаты анализа которых выполнены из одного определения, количество ступеней на одну меньше; данные по определению влаги рассчитаны по схеме двухступенчатой классификации ($t=2; k=2; n=4$).

Некоторые из полученных результатов обобщены в табл. 2, 3. Как следует из полученных данных (табл. 2, 3), погрешность – стандартное отклонение опробования ($S_{\text{опр}}$) – превышает погрешность – стандартное отклонение анализа ($S_{\text{ан}}$) – в 1.5 и более раза для некоторых опробуемых продуктов.

Таблица 2.
Значения погрешности опробования медного и никелевого шламов.

Наименование продукта	Наименование элемента	Экспериментальная оценка случайной составляющей погрешности опробования	
		% абс.	% отн.
1. Шлам медный	Платина	0.01	1.8
	Палладий	0.03	1.5
2. Шлам никелевый	Платина	0.005	1.5
	Палладий	0.02	1.3

В табл. 3 обобщены некоторые данные по значениям отношений погрешностей опробования и анализа. Проведенные эксперименты и статистическая обработка их результатов показывает, что точность аналитического контроля на Заполярном

филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» достаточно велика и для «бедных», и для богатых продуктов. Наибольшая точность анализа обеспечивается с помощью современных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Таблица 3.
Значения отношений $S_{\text{опр}}$ и $S_{\text{ан}}$.

Наименование продукта	Компонент	$S_{\text{опр}}$	$S_{\text{ан}}$	$S_{\text{опр}}/S_{\text{ан}}$
1	2	3	4	5
Кек огарка никелевого шлама	платина	0.06	0.008	7.5
	палладий	0.12	0.07	1.7
	влага	0.29	0.12	2.4
Кек огарка медного шлама	платина	0.02	0.007	2.9
	палладий	0.06	0.01	6
	влага	0.27	0.10	2.7
Шлам вторично выщелоченный	влага	0.33	0.09	3.7
Концентрат КП-1	платина	0.02	0.01	2
	палладий	0.05	0.03	1.7
	влага	0.017	0.005	3.4
Концентрат КП-2	влага	0.011	0.005	2.2

Таблица 4.
Основные типы катализаторов, содержащих ПМ.

Марка катализатора	Содержание драгоценного металла, % масс.	Основа катализатора	Марка катализатора	Содержание драгоценного металла, % масс.	Основа катализатора
	Палладий			Платина	
РИАП/ RIAP	4.4-5.5	уголь АГ-3	ПК-1	0.8-1.0	γ - Al_2O_3
ГИПХ-108/GIPH-108	1.8-2.0	уголь	НП-1	0.32	γ - Al_2O_3
ПК-3/ РК-3	0.1	γ - Al_2O_3	ШПК-1	0.9-1.1	γ - Al_2O_3
ФПК-1/ФРК-1	0.51	γ - Al_2O_3	ОПК-2	1.8-2.1	γ - Al_2O_3
П-4/ Р-4	0.045-0.055	γ - Al_2O_3	АП-10	0.1±0.01	γ - Al_2O_3
ШПК-0,5/ SHPK-0,5	0.5	γ - Al_2O_3	АП-15	0.15±0.01	γ - Al_2O_3
ШПК-0,25/SHPK-0,25	0.25	γ - Al_2O_3	СГ-3П	0.50±0.55	γ - Al_2O_3
ШПК-0,1/SHPK-0,1	0.1	γ - Al_2O_3	АП-64	0.62±0.02	γ - Al_2O_3
НПК-3	0.3±0.04	γ - Al_2O_3	КР-108	0,36±0.02	γ - Al_2O_3
ПК-25	0.25±0.05	γ - Al_2O_3	КР-110	0.36±0.02	γ - Al_2O_3
МА-15 (осерненный)	0.5±0.05	γ - Al_2O_3	АПКГС-10	0.10±0.02	γ - Al_2O_3
КГС-0,25 Ю (осерненный)	0.25±0.05	γ - Al_2O_3	АПКГС-20	0.20±0.02	γ - Al_2O_3
НХПК	0.12±0.1	γ - Al_2O_3	ИП-62	0.5	α - Al_2O_3
КПШ-0,5	0.5	γ - Al_2O_3	ГИПХ119-05	0.5	уголь
КПШ-1,0	1.0	γ - Al_2O_3			
РПК-1	0.095-0.15	γ - Al_2O_3		Родий	
ПК-3Ш	0.095-0.105	γ - Al_2O_3	РК-3	0.5	γ - Al_2O_3
ПК-50	0.5±0.05	γ - Al_2O_3			
АПК-2	1.8-2.0	α - Al_2O_3			
КПГ	1.46	α - Al_2O_3			

В то же время следует отметить, что технология пробоотбора и пробоподготовки нуждается в модернизации, т.к. погрешность контроля, обусловленная опробованием, в 2 и более раз выше, чем погрешность собственно анализа. В частности, необходима сушка всей массы объединенной пробы, ручная схема опробования должна быть заменена на механизированную, следует усовершенствовать конструкцию пробоотборного шупа и т.п.

Возвращаясь к табл. 1 (п. 9), отметим, что на методы анализа чистых ПМ разработаны новые национальные стандарты ГОСТ Р 52520-2006, 52518-2006, 52519-2006, 52521-2006, гармонизированные с международной практикой. Однако проблема стандартизации методов опробования и анализа ПМ остается весьма актуальной.

Существующие стандарты носят корпоративный характер, они не всегда соответствуют действующим нормативным документам, имеют ограниченное распространение. Дальнейшее повышение качества продукции на основе ПМ вряд ли возможно без кардинальной модернизации всего фонда национальных стандартов на методы аналитического контроля ПМ.

Проблемы АК готовых изделий на основе ПМ не только не решены, но и конкретно не сформулированы. Поэтому к разработке методов анализа изделий технического назначения, ювелирных

изделий, наноматериалов (п.п. 6, 7, 8, 10, 11 табл. 1) необходимо приступить незамедлительно. Для этих целей наряду с традиционными методами валового химического анализа, понадобится использовать методы вещественного, локального, послойного анализа (п.п.13, 14 табл. 1).

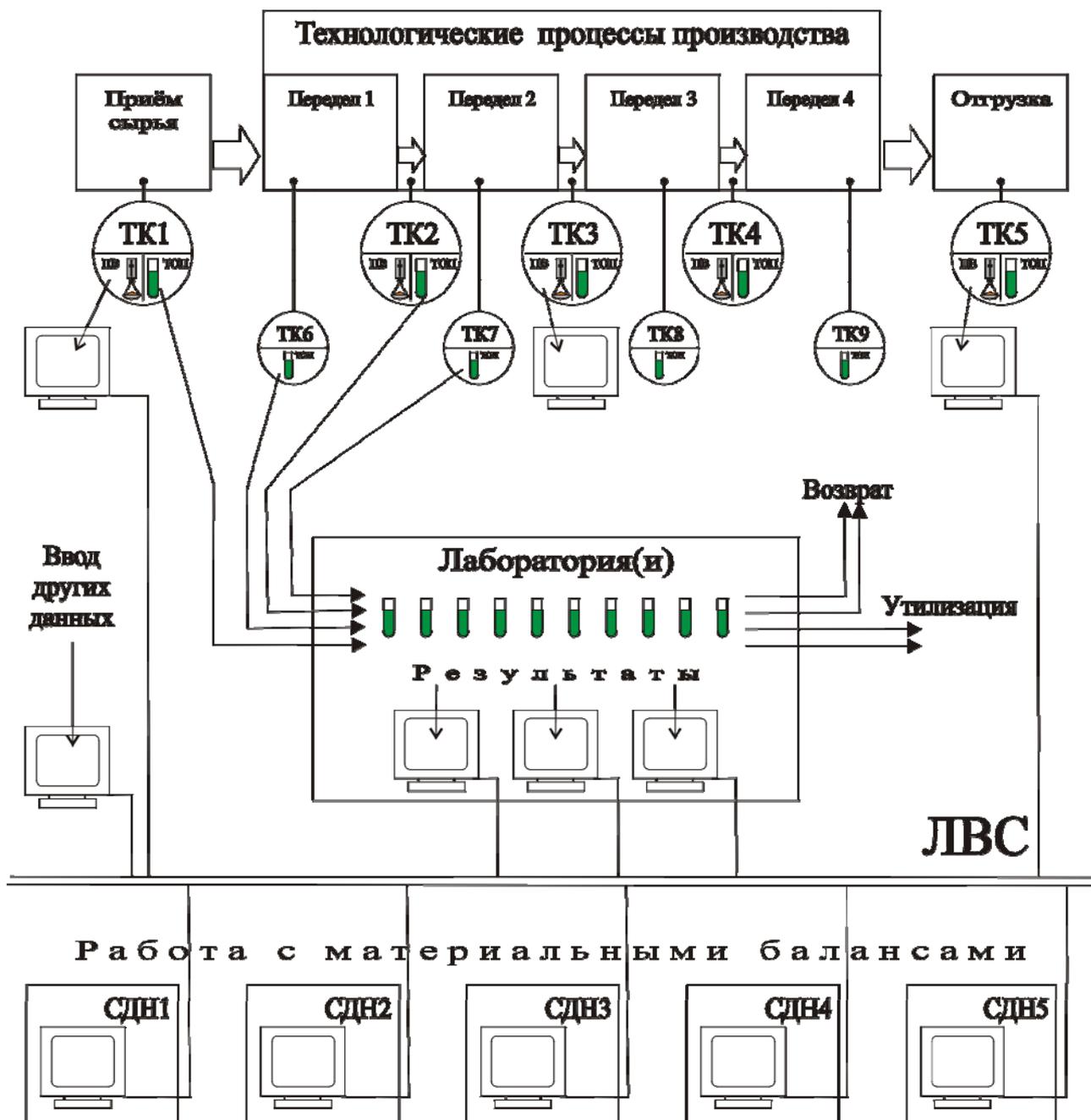
Важнейшим направлением в аналитической химии платиновых металлов является разработка методов АК вторичного сырья, доля которого в производстве ПМ непрерывно возрастает. Эту проблему нужно решать комплексно, включая в нее пробоотбор, пробоподготовку и анализ. В табл. 4 и 5 представлена информация по одному звену этой проблемы – катализаторам. Табл. 4 демонстрирует многообразие существующих катализаторов, а табл. 5 – возможности их рентгенофлуоресцентного контроля.

Необходимым дополнением к существующему контролю производства платиновых металлов является его информационное сопровождение. Наиболее эффективным представляется внедрение лабораторно-информационных систем (ЛИС), позволяющих в режиме реального времени контролировать отдельные стадии анализа, проводить непрерывный мониторинг материального баланса платиновых металлов.

На рис. 2 показан один из возможных вариантов такой автоматизированной системы АК и мониторинга материальных балансов в производстве ПМ.

Таблица 5.
Результаты рентгенофлуоресцентного определения Pt платино-рениевых катализаторах (массовые доли, %).

№	Шифр пробы	Лаборатория		
		1	2	3
1	Lot 1	0.347	0.354	0.349
2	Lot 2	0.347	0.356	0.347
3	Lot 3	0.344	0.357	0.347
4	Lot 4	0.345	0.355	0.348
5	Lot 5	0.347	0.355	0.349
6	Lot 6	0.348	0.356	0.348



ТК-точка контроля
 ПВ-пункт взвешивания
 ТОП-точка отбора проб
 СДН – субъект диспетчерского наблюдения
 ЛВС- локальная вычислительная сеть

Рис.2. Схема автоматизированной системы АК и мониторинга материальных балансов в производстве ПМ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Налимов, В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. – М.: Физматгиз, 1961. – 310 с.