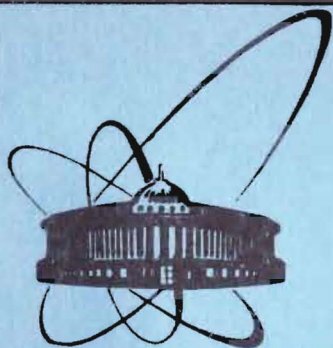


85-493



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

12-85-493

Б.Л.Жуйков, Г.С.Попеко, Фан Тху Хыонг

ВЫДЕЛЕНИЕ Pt, Ir и Au
ИЗ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ
ВОЗГОНКОЙ В ТОКЕ ВОЗДУХА
И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА
БЛАГОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Направлено в "Журнал аналитической химии"

1986, 26, 250-263

1985

ВВЕДЕНИЕ

Количественное определение платиновых металлов и золота в образцах с низким содержанием этих элементов — одна из наиболее сложных задач аналитической химии ^{/1-5/}. Процедуре самого элементного анализа (эмиссионно-спектральный, атомно-абсорбционный, спектрофотометрический и др.) обычно предшествует химическое концентрирование этих металлов для повышения чувствительности анализа. Наибольшее распространение получила пробирная плавка на свинцовый королек или никелевый штейн, иногда с последующим растворением коллектора в кислотах и дальнейшим концентрированием методами осаждения, хроматографии, экстракции и т.д. Реже применяется кислотное вскрытие природных образцов. В последнее время разрабатываются газохимические методы концентрирования, основанные на летучести хлоридов ^{/4,6/} или фторидов ^{/7/} благородных металлов. Возгонка летучих оксидов использовалась до настоящего времени только для концентрирования рутения и осмия (обычно дистилляция из растворов). В то же время все платиновые элементы, а также серебро, при нагревании в токе воздуха (или кислорода) способны образовывать летучие оксиды ^{/8,9/}. Золото летучих оксидов не образует ^{/10/}, однако может возгоняться в токе воздуха в элементарном состоянии, а также в виде хлорида, если в образце присутствуют хлористые соединения ^{/11/}.

В настоящей работе предлагается новый простой метод концентрирования благородных металлов (*Pt*, *Ir*, *Au*) возгонкой в токе воздуха при использовании добавок, реагирующих с образцом, и химических фильтров ^{/11/}, поглощающих из газовой фазы мешающие инструментальному анализу летучие элементы.

Возможности новой методики демонстрируются на примере выделения *Pt*, *Ir* и *Au* из двух распространенных типов образцов.

Исходные образцы и полученные концентраты анализируются различными инструментальными методами: нейтронно-активационным (НАА), рентгенофлуоресцентным (РФА) и масс-спектрометрическим (МСА).

Процедура химического концентрирования включает следующие стадии, осуществляемые практически одновременно:

- 1) выделение благородных элементов из исходного образца в газовую фазу, причем происходит очистка от наиболее распространенных в природе элементов — *Fe*, *Ca*, *Mg*, *Si*, *Ti*, *Al*, *Cu*, *Ni* и др., которые нелетучи в токе воздуха;
- 2) отделение с помощью химических фильтров летучих оксидов *As*, *Sb*, *W*, *Pb*, *Zn*, *Cr* и других мешающих элементов;
- 3) осаждение благородных элементов из газовой фазы для получения препаратов, удобных для последующего анализа.

Э К С П Е Р И М Е Н Т

Исходные образцы. Наиболее подробно нами изучалось выделение Pt и Ir из образца уральской хромитовой руды, которая по нашим данным (НАА, РФА) содержит (%): $Cr - 30$, $Fe - 8$, $Ca - 4$, $K - 4$, $Ni - 0,1$, $Co - 0,02$, $Ce - 0,01$, а также некоторые другие элементы. Хромитовые руды являются особенно сложными объектами для анализа на благородные металлы из-за трудностей вскрытия обычными методами [3, 12].

Нами также изучалось выделение Pt , Ir и Au из стандартного образца сульфидного типа (содержание $Pt - 9,2 \pm 2,2$ г/т, $Ir - 0,11 \pm 0,07$ г/т, $Au - 0,84 \pm 0,09$ г/т, $Cu - 3,0 \pm 0,2\%$, $Ni - 5,4 \pm 0,2\%$). Погрешности указаны с доверительной вероятностью 95%.

Анализировались также другие сульфидные образцы и хромиты.

Измельченный образец (200 меш) весом от 0,1 до 5 г, сам или в смеси с реагентом, помещали в кварцевую трубку диаметром d от 4 до 12 мм так, чтобы слой его не превышал 3 мм (лодочка или несколько слоев порошка, удерживаемые кварцевой ватой) /рис.1/.

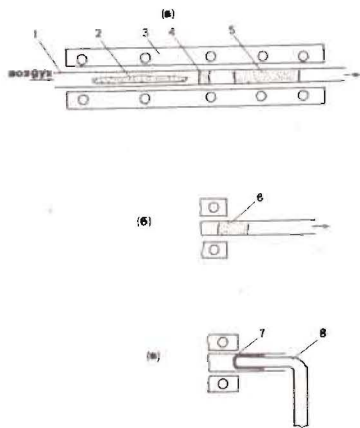


Рис.1. Различные модификации установки для концентрирования благородных металлов:

- а) вариант для нейтронно-активационного анализа,
- б) вариант для эмиссионно-спектрального анализа,
- в) вариант для рентгенофлуоресцентного и масс-спектрометрического анализов.

1 - кварцевая трубка; 2 - исходный образец; 3 - печь сопротивления; 4 - химический фильтр, поглощающий мешающие элементы; 5 - химический фильтр, поглощающий Pt и Ir ; 6 - графитовый порошок-коллектор благородных металлов; 7 - тонкая пленка из лавсана, фторопласта (рентгенофлуоресцентный анализ) или AlF_3 -фольга (масс-спектрометрический анализ); 8 - медный хладопровод, охлаждаемый водой или жидким азотом.

Нагревание до $1200^\circ C$ производилось с помощью трубчатых печей сопротивления (нихром или $Pt - Rh$) в токе воздуха с расходом v от 10 до 500 мл/мин (в зависимости от диаметра трубки). Воздух специально не очищали. Время нагревания t обычно не превышало 3 ч.

Возогнаннные из образца продукты проходили с газом через нагреваемый слой химического фильтра (1-2 мм). В качестве таких фильтров ис-

пользовали порошки MgO , CaO , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 . Выбор химического фильтра зависел от метода инструментального анализа получаемых концентратов и присутствия определенных мешающих элементов.

Улавливание благородных элементов осуществлялось либо на выходе из печи конденсацией на кварцевой трубке, либо на химическом фильтре из MgO или Al_2O_3 большей массы (слой 1-2 см) при температуре, близкой к температуре возгонки (рис.1а). Такой способ улавливания применялся главным образом для последующего НАА.

Осаждение благородных металлов производилось также на лавсановой или фторопластовой пленке толщиной 5 мкм (для РФА) или на алюминиевой фольге толщиной 20 мкм (для МСА), которыми оборачивался медный стержень, охлаждаемый водой (рис.1в). Температура на горячем конце медного стержня была $80-90^\circ C$.

Определение эффективности выделения осуществляли несколькими способами.

- I. Для стандартных образцов мы определяли содержание благородных металлов в концентратах и сравнивали с паспортными данными.
2. В некоторых случаях при использовании метода НАА можно было видеть аналитические линии благородных элементов не только в концентратах, но даже в исходных образцах.
3. Когда нельзя было контролировать выход первыми двумя способами, мы использовали имплантирование в исходный образец γ -активных изотопов ^{188}Pt и ^{188}Ir . Для этого на ускорителе У-200 МИИ ОИЯИ облучали ионами ^{12}C танталовую фольгу толщиной 15 мкм. За фольгой по ходу пучка помещали 100 мг исследуемого образца. Образующиеся продукты ядерных реакций внедрялись за счет отдачи внутрь зерен образца на глубину до нескольких мкм. В последующих экспериментах использовали однородную смесь радиоактивной и неактивной руды. Выход Pt и Ir измеряли γ -спектрометрией.

Вопрос о соответствии поведения имплантированных атомов и благородных металлов, изначально присутствующих в образце, будет обсуждаться ниже.

Анализ благородных и мешающих элементов производили различными методами. Для нейтронно-активационного анализа концентраты или исходные образцы облучали в реакторах ИБР-2 ОИЯИ (Дубна) и ИРЭЭ (Москва) интегральным потоком нейтронов (флюенс) от 10^{16} до 10^{18} см $^{-2}$. γ -спектрометрические измерения проводили на Ge/Li -детекторе с разрешением 3,5 кэВ и на Ge -детекторе с разрешением 0,5 кэВ. Иридий определяли по аналитическим линиям 316,5 и 462,1 кэВ (^{192}Ir , $T_{1/2} = 74$ сут.) Золото - по линии 411,8 кэВ (^{198}Au , 2,7 сут.). Платину определяли по γ -линиям 77,4 кэВ (^{197}Pt , 18 ч) и 150,4 кэВ (дочерний нуклид ^{199}Au , 3,1 сут), причем чувствительность определения по пос-

тедней шини при использовании Ge-детектора была в 2-3 раза выше (измерение через 2 сут. после облучения).

В рентгенофлуоресцентном методе применяли Si(Li)-детекторы (разрешение 100 и 350 эВ) с изотопными источниками возбуждения ^{109}Cd активностью 15 и 25 мкюри ^{13/}.

В масс-спектрометрическом методе использовали масс-спектрометр с лазерным источником ионов ЛИЦИА-М ^{14/}.

ВЫДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОБРАЗЦОВ

Вскрытие образца и выделение платиновых металлов - наиболее трудный момент во всех методиках анализа.

В образцах типа хромитов, исследованных в настоящей работе, наиболее вероятное химическое состояние платины - это твердый раствор в железе (ферроплатина). В сульфидных образцах, по-видимому, содержатся соединения платины с серой, мышьяком или сурьмой. Возможно нахождение платины и в элементарном состоянии, а также другие химические формы ^{15,26/}.

При нагревании в токе воздуха твердые растворы и соединения платины легко разрушаются с образованием, вероятнее всего, металла или двойных оксидов платины с компонентами образца (простые оксиды при температуре около 1200°C неустойчивы ^{19/}). Аналогично должен вести себя иридий. Для золота термически устойчивые двойные оксиды не известны. Процесс выделения включает в себя также стадии разложения двойных оксидов платиновых элементов, диффузии к поверхности и, наконец, перехода в газовую фазу.

При рассмотрении вопроса о форме нахождения благородных элементов в газовой фазе необходимо учитывать возможное присутствие хлора, выделяющегося из природных образцов. На рис.2 показано соотношение между основными хлоридными и нехлоридными формами Pt, Ir и Au, рассчитанное исходя из имеющихся термодинамических данных ^{19,28,29/}. При температуре около 1200°C и содержании хлора в воздухе менее 10⁻³ объемных частей платина находится в основном в виде газообразной PtO₂, а золото - в атомарном состоянии. При уменьшении температуры хлоридные формы (PtCl₄, Au₂Cl₂, Au₂Cl₆) становятся термодинамически предпочтительными даже при очень низких содержаниях хлора в газе. В случае иридия в газовой фазе сосуществуют IrO₃ и IrO₂Cl в широком диапазоне температур и концентраций хлора.

Скорость отдельных стадий выделения и, соответственно, выход благородных металлов зависят от ряда параметров: температуры, времени нагревания, наличия реагентов, скорости газа, толщины слоя порошка, степени измельчения, содержания благородных элементов, химического состава образца и др. В настоящей работе исследовалось влияние лишь некоторых из этих факторов на выделение Pt и Ir.

Данные о степени выделения из хромита Pt, Ir и Au (имплантированные и активированные на реакторе изотопы) в зависимости от природы реагента приведены в табл. I.

Таблица I. Степень выделения Pt, Ir и Au (%) из 100 мг хромита при нагревании в токе воздуха (1200°C) (t - 3 ч, d - 4 мм, v - 20 мл/мин, весовое соотношение образец-реагент = 1:1).

Изотоп	Энергия γ-квантов	Без добавки реагента	Реагент			
			Nb металл.	Al металл.	CaCl ₂	Графит
I88 Pt	187,6	96±2	95±2	30±3	35±4	...
	195,1	93±2	93±2	31±3	38±4	...
	Средн. Pt	95±3	94±2	31±3	37±4	...
I88 Ir	155,0	44±4	77±2	14±2	49±2	...
	478,1	45±4	88±3	12±3	35±8	...
	633,1	58±3	78±3	16±5	39±9	...
I92 Ir	468,1	42±5, 39±8	30±6
	Средн. Ir	46±8	81±7	14±4	41±7	...
I98 Au	412	40±8

Здесь и далее указана статистическая ошибка измерения с доверительной вероятностью 95%.

В отсутствие добавок в определенных условиях (табл. I) Pt выделяется с достаточно высоким выходом. Однако Au и Ir выделяются не полностью, хотя летучесть Ir в токе воздуха много выше, чем у Pt ^{19,15/}. Наиболее вероятное объяснение этого факта - образование двойных оксидов Ir и Fe (другой макрокомпонент - Cr не образует с Ir двойных оксидов ^{30/}).

В присутствии металлического Nb степень возгонки значительно повышается из-за того, что Nb взаимодействует с матрицей образца, восстанавливая оксиды Fe и Cr и разрушая структуру хромита. Затем образуются Nb₂O₅ и ниобаты Fe и Cr ^{16,38/}. Ниобаты Ir и Pt при столь высокой температуре неустойчивы (см. ниже).

Опробованные добавки другого типа (табл. I) оказались неэффективными. Металлический Al и графит должны также реагировать с матрицей образца, однако они не образуют с Fe термически устойчивых двойных оксидов. Хлористый кальций был испытан в связи с тем, что в присутствии хлора заметно повышается летучесть благородных металлов в токе

воздухе (рис.2). Однако из $CaCl_2$ образуется CaO , не связанная с хромом, которая заметно поглощает Ir и еще больше Pt , по-видимому, с образованием соединений $CaIrO_3$ и Ca_4PtO_6 [11].

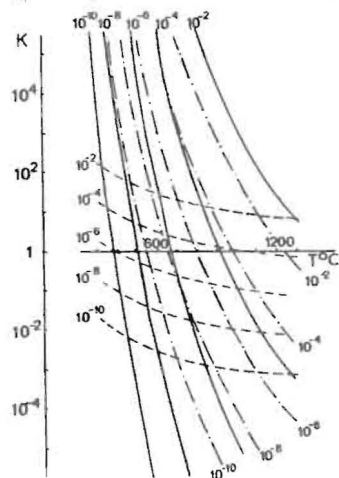


Рис.2. Расчетное отношение концентраций (K) хлоридных и нехлоридных форм Pt , Ir и Au в воздухе в зависимости от температуры:
 $K = [PtCl_4]/[PtO_2]$ — — — ; $[IrO_2Cl_2]/[IrO_3]$ - - - ; $[Au_2Cl_2]/[Au]$ - . -
 Концентрации хлора указаны на рисунке в объемных частях.

Выделение Pt , Ir и Au из образцов сульфидного типа

Для удаления большей части серы, которая ухудшает работу химических фильтров, мы проводили предварительный обжиг сульфидных образцов при $700-800^\circ C$ в токе воздуха (потери имплантированной Pt - 0,5%, Ir - 0,3%). Опробовался также обжиг при $1000^\circ C$ в токе водорода, но в этом случае усложняется переработка и ухудшается воспроизводимость результатов вследствие спекания образца с кварцевой трубкой.

По результатам нескольких опытов с 0,35 г стандартного образца было определено, что в одной из фракций возгона (коллектор из MgO), где достигается наибольшая точность определения, улавливается Pt ($1,5 \pm 0,2$) мкг, Ir ($0,007 \pm 0,001$) мкг, Au ($0,27 \pm 0,01$) мкг. Это составляет (45 ± 12)% Pt , (17 ± 11)% Ir , (95 ± 9)% Au от содержания этих элементов в образце (доверительная вероятность здесь и далее - 95%). Погрешности здесь определяются в основном точностью данных для стандарта.

В экспериментах, проведенных в тех же условиях с имплантированными в образец радионуклидами, в соответствующей фракции оказалось (55 ± 3)% Pt и (14 ± 1)% Ir . Полный выход в возгоны из образца для Pt составлял (90 ± 4)%, для Ir - (40 ± 3)%.

Выход анализируемых элементов в других образцах сульфидного типа и в хромитах существенно не отличался от результатов, полученных для стандартного сульфидного образца и исследованного хромита. Тем не менее, требуются дополнительные исследования эффективности выделе-

ния благородных элементов в зависимости от содержания макрокомпонентов образца.

Следует обсудить вопрос, насколько поведение имплантированных ^{188}Pt и ^{188}Ir отражает поведение изначально присутствовавших в образце атомов благородных металлов. При высоких температурах и разрушении кристаллической структуры вещества можно ожидать быстрого изотопного обмена. Скорость диффузии в этих условиях достаточно велика, распределение атомов в течение нескольких минут в частицах небольшого размера обычно выравнивается [19], и образуются новые соединения, состав которых определяется содержанием и составом микрокомпонентов. В таких условиях поведение имплантированных атомов и атомов образца должно быть идентично. Расхождение может возникнуть в том случае, если в разных минеральных компонентах содержание благородных элементов сильно колеблется, в то время как имплантация идет одинаково во все зерна образца.

Экспериментальные данные табл. I позволяют сравнить поведение имплантированного иридия (^{188}Ir) и иридия, активированного на реакторе (^{192}Ir), который отражает распределение изначально присутствовавшего благородного элемента. Как видно, степени возгонки ^{188}Ir и ^{192}Ir из хромита весьма близки.

Для сульфидных образцов поведение Pt и Ir , присутствовавших в образце изначально, также хорошо согласуется с поведением имплантированных изотопов (см. выше).

Зависимость выделения Pt и Ir от температуры показана на рис.3а. Как видно, при повышении температуры степень выделения имплантированных ^{188}Pt и ^{188}Ir из хромита увеличивается во всем исследованном диапазоне температур, несмотря на спекание порошка, наступающее при $1100^\circ C$.

Из температурной зависимости можно вычислить эффективную энергию активации всего процесса E_a , если положить, что скорость выделения пропорциональна $e^{-E_a/RT}$. Тогда в координатах $\frac{1}{T} - \ln \ln \frac{100}{100-F}$ (где F - степень выделения, %) зависимость должна быть линейной, а тангенс угла наклона прямой - $-\frac{E_a}{R}$.

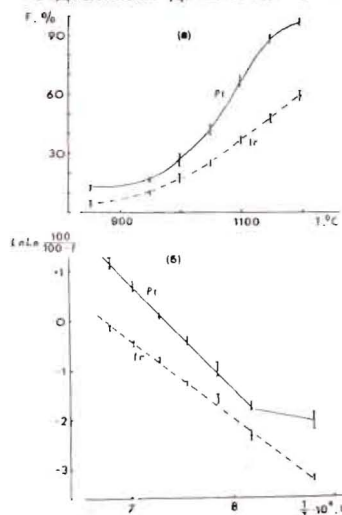


Рис.3. Степень выделения (F) имплантированных Pt и Ir из хромита в зависимости от температуры ($t = 3$ ч, $v = 20$ мл/мин, $d = 4$ мм, навески образца по 100 мг).
 а) в координатах $T(^\circ C) - F(\%)$,
 б) в координатах $1/T(K) - \ln \ln \frac{100}{100-F}$.

Как видно из рис. 3б, в случае Ir во всем исследованном диапазоне температур процесс идет с одной и той же энергией активации, равной 121 ± 4 кДж/моль (обработка по методу наименьших квадратов $1/17$), что намного выше энтальпии реакции $Ir(r) + \frac{3}{2} O_2 = IrO_3(r)$, составляющей 17 кДж/моль $1/5$. Это опять свидетельствует о взаимодействии Ir с веществом образца.

Для Pt линейная зависимость наблюдается при относительно высоких температурах (рис. 3б). Значение энергии активации ($E_a = 193 \pm 8$ кДж/моль) близко к энтальпии реакции $Pt(r) + O_2 = PtO_2(r)$ (около 170 кДж/моль $1/5$). Однако при $550^\circ C$ степень улетучивания в несколько раз выше, чем следует из экстраполяции, по-видимому, вследствие возгонки галогенидных соединений Pt (рис. 2).

Зависимость степени возгонки Pt и Ir из хромита от времени нагревания изучалась нами для температуры $1150^\circ C$ (рис. 4). Видно, что выход имплантированной ^{188}Pt за 1,5 часа достигает 85–90%, а ^{188}Ir — около 40%.

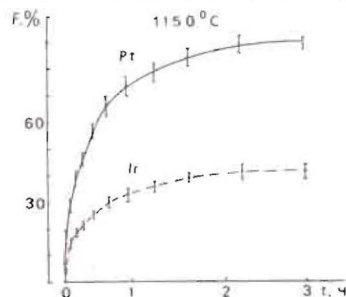


Рис. 4. Зависимость степени выделения ^{188}Pt и ^{188}Ir из хромита от времени нагревания при $1150^\circ C$ ($v = 20$ мл/мин, $d = 4$ мм, навеска образца 100 мг).

Дальнейшего значительного увеличения выхода нет, и степень выделения Pt и, особенно, Ir возрастает со временем не так быстро, как следует из кинетического уравнения первого порядка, а также из приближенного уравнения диффузии $1/18, 19$. Это еще раз говорит о сложности процесса. Возможно, что степень выделения лимитируется образованием устойчивых оксидных соединений платиноидов с компонентами образца.

Зависимость степени возгонки от содержания платины

Другая причина, которая может лимитировать выход благородных элементов — невысокое давление насыщенных паров летучих соединений. По термодинамическим данным $1/9$, при $1200^\circ C$ в 1 л воздуха над металлической платиной может содержаться не более 4 мкг PtO_2 . Таким образом, если исходное количество Pt велико, выход ее в газовую фазу будет мал.

Мы изучали степень возгонки платины в зависимости от ее количества в наших условиях. Азотнокислый раствор, содержащий ^{188}Pt с носителем или без него, накапывали на кварцевое стекло и выпаривали. Затем проводили нагревание до $1200^\circ C$ в кварцевой трубке в токе воздуха.

На рис. 5 показаны полученные результаты. Степень возгонки сильно менялась в зависимости от количества Pt : от 98% (^{188}Pt без носителя) до 1% (носитель 550 мкг). Однако количество возгонной платины оставалось приблизительно постоянным — $1,3 \pm 0,5$ мкг на 1 л пропущенного воздуха.

В опытах с природными образцами сульфидного типа (содержание платины от 2 до 15 г/т) в ряде экспериментов с разным t (от 1 до 6 часов), разными навесками (от 0,2 до 2 г) при v от 20 до 40 мл/мин возгонялось $0,5 \pm 0,2$ мкг Pt на 1 л воздуха.

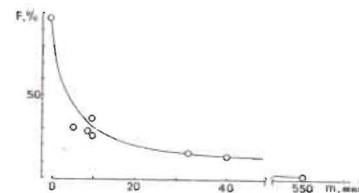


Рис. 5. Степень возгонки платины (F) с поверхности кварцевого стекла в токе воздуха при $1200^\circ C$ в зависимости от количества нанесенной платины (m) ($t = 1$ ч, $v = 20$ мл/мин, $d = 4$ мм).

Таким образом, если при анализе образца в возгоне наблюдается несколько десятых мкг платины на 1 л пропущенного воздуха, полученное значение содержания надо рассматривать как нижний предел, и эксперимент необходимо повторить с большим t или меньшей навеской образца.

Минимально представительная навеска для анализа платины в рудах составляет 20 мг $1/32$. Отсюда наибольшее содержание Pt , которое можно определить при $t = 3$ ч и $v = 20$ мл/мин, будет 10^{-4} г/г.

Давление паров Au в воздухе при $1200^\circ C$ в 2 раза ниже, чем PtO_2 . Соответственно отличается верхний предел обнаружения Au в образцах.

Так как давление паров IrO_3 над металлическим Ir при $1200^\circ C$ почти на 3 порядка выше, чем PtO_2 над Pt , данный фактор не должен лимитировать выход иридия в газовую фазу. Как указывалось выше, определяющим для кинетики выделения Ir является его взаимодействие с компонентами матрицы образца.

Степень измельчения образца повышает скорость диффузии, а также скорость разрушения матрицы образца. Наряду со стандартным измельчением 200 меш мы использовали грубо измельченный хромит (размер частиц — до 0,5 мм); выход Ir оказался в несколько раз ниже. Однако при высокой степени измельчения могут возникнуть дополнительные трудности: унос аэрозолей, необходимость просеивания, спекание порошка и худшее проникновение воздуха между частицами. Более перспективно использовать реагенты, разрушающие частицы в процессе переработки.

Расход воздуха слабо влияет на выход элементов из хромита. Так, при увеличении v в трубке диаметром 10 мм от 30 мл/мин до 60, а затем до 100 мл/мин, выход *Ir* возрастал соответственно на 7 и 9%.

Повышение массы навески образца заметно снижает выход, прежде всего в результате увеличения толщины слоя, что затрудняет доступ газ-реактанта. Так, при выделении из 3,5 г хромита ($d = 12$ мм, $v = 300$ мл/мин, $t = 3$ ч) выход имплантированной *Pt* составляет всего около 70% (сравни с данными табл.1). Повышение массы навески приводит также к увеличению общего количества *Pt* и *Au*, что также может привести к снижению выхода (см. выше).

Воспроизводимость степени возгонки иридия из хромита продемонстрирована данными табл.2. Даже при сравнительно низком выходе *Ir* воспроизводимость в четырех идентичных экспериментах оказалась достаточно хорошей (относительное стандартное отклонение $S_r = 0,08$ при $n = 4$). Это результат того, что многие факторы (t, v, d) в данных условиях слабо влияют на выход в возгоны.

При возгонке *Pt* из сульфидного образца (навески по 1 г) $S_r = 0,23$ при $n = 6$, а при возгонке *Ir* $S_r = 0,28$ ($n = 6$). Воспроизводимость содержания *Au* в возгонах гораздо хуже ($S_r = 0,7$ при $n = 5$), вероятно, вследствие большей неравномерности распределения этого элемента в образце.

Таблица 2. Воспроизводимость выделения *Ir* из хромита в серии опытов ($t = 2$ ч, $v = 300$ мл/мин, $d = 12$ мм)

№ опыта	Навеска, г	Степень возгонки по ^{192}Ir , %	Найдено в возгоне по ^{192}Ir , мкг
1	3,5	36 ± 2	$0,124 \pm 0,003$
2	3,5	39 ± 2	$0,134 \pm 0,007$
3	3,5	-	$0,133 \pm 0,004$
4	1,4	-	$0,055 \pm 0,004$
Средн. в расчете на 3,5 г			$0,132 \pm 0,006$

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

Наряду с платиноидами из природных образцов в токе воздуха при 1200°C возгоняется значительное число других элементов ^{11/} обычно в виде газообразных оксидов, гидроксидов или в атомарном состоянии ^{19/}. Например, из хромита возгоняются: *Sb, As, W, Mo, Cd, Br* и небольшая часть *Cr*.

Для очистки от мешающих анализу элементов мы использовали летучие вещества, химически связывающие отдельные элементы при высоких температурах. Это были оксиды двух типов: проявляющие основной характер *CaO, MgO, Al₂O₃*, которые поглощают "кислые" летучие оксиды; и *SiO₂, Nb₂O₅*, поглощающие главным образом "основные" оксиды.

Фильтры из *CaO, MgO, Al₂O₃*. Действие фильтра из *CaO* подробно изучено нами в ^{11/}. В токе воздуха при 1150°C *CaO* необратимо поглощает *As, Sb, Bi, Te, In, Cr, Mo, W, Ru* и, в основном, пропускает *Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Se, Br, Na, Os*.

Поглощение *Pt, Ir, Au, Rh, Re, Ag, S* обратимо и зависит от условий эксперимента. 10 мм порошка *CaO* ($d = 4$ мм, $v = 10$ мл/мин) поглощает около 80% *Pt* и 50% *Ir*. При уменьшении толщины фильтра и увеличении расхода газа поглощение *Pt* и *Ir* уменьшается приблизительно во столько же раз или еще более значительно. Для очистки от мешающих элементов мы использовали фильтры толщиной 1-2 мм (при $d = 4$ мм и $v = 60$ мл/мин или при $d = 12$ мм и $v = 500$ мл/мин).

Фильтр из порошка *MgO*, который чаще всего использовался в настоящей работе, по своему действию очень близок к *CaO*, но более удобен, т.к. препараты *MgO* обычно содержат меньше влаги.

Приведенные данные относятся к температуре фильтра $1150-1200^\circ\text{C}$. Снижение температуры увеличивает степень поглощения платиновых элементов и приводит к уменьшению коэффициентов очистки, например, от более 10^4 для *As* при 1150°C до 2 при 600°C .

Присутствие восстановителя в газе - несгоревшего органического вещества, серы в элементарном состоянии и т.п. - резко снижает эффективность работы фильтров. Это связано с тем, что элементы поглощаются фильтрами из *CaO* и *MgO* обычно в высшем окислительном состоянии ^{11/}. В этом случае требуется предварительный обжиг образцов.

Емкость фильтров для элементов, необратимо взаимодействующих с *CaO* и *MgO*, близка к стехиометрической. Например, для мышьяка, образующего соединение $Ca_3(AsO_4)_2$, по данным рентгенофазового анализа и опытов по насыщению фильтров, их емкость составила более 50% от расчетной.

Из сульфидных образцов, даже после их предварительного обжига при $700-800^\circ\text{C}$, выделяется значительное количество SO_2 , который частично поглощается *CaO* и *MgO* с образованием сульфатов ^{20/} ($T_{\text{разл.}} = 1100-1200^\circ\text{C}$), что снижает активность и емкость этих фильтров.

Фильтр из *Al₂O₃* при 1200°C мало поглощает благородные элементы; в отличие от фильтров из *CaO* и *MgO*, он не поглощает серу (температура разложения сульфата 770°C) и поэтому оказался более эффективным для очистки от *Sb* и *W* (коэффициент очистки - выше 50).

Мы использовали химические фильтры не только для поглощения мешающих элементов, но и в качестве коллектора анализируемых *Pt* и *Ir*. Фильтр из *MgO* толщиной 2 см практически полностью задерживал *Pt* и *Ir*, а элементы, не взаимодействующие с *MgO* при 1200°C и мешающие анализу (например, *Bz*, *Se*, *Cd*), проходили через него.

Фильтры из *SiO₂* и *Nb₂O₅*. Поглощение элементов, летучих в токе воздуха, фильтром из кварцевого песка, изучено в [11]. Этот фильтр задерживает *Pb*, *Zn*, *Bi*, *Sb*, щелочные элементы и некоторые другие. Однако скорость реакции образования термически устойчивых силикатов в большинстве случаев недостаточна, и для полного поглощения мешающих элементов требуется повторное осаждение и возгонка с поверхности кварца. Более эффективным оказался фильтр из *Nb₂O₅*, опробованный нами впервые в [21].

В табл.3 показано поглощение элементов *Nb₂O₅*, *Pt* и *Ir*, возгонялись непосредственно из образцов хромита и сульфидного концен-

Таблица 3. Поглощение элементов фильтром из *Nb₂O₅* в токе воздуха при 1200°C (*d* = 4 мм, *v* = 20 мл/мин, *t* = 2-3 ч)

Элемент	Количество носителя	Толщина слоя фильтра, мм	Степень поглощения	Кoeff. очистки от элемента	Предполагаемые соединения	
					в газе [9/	на поверхности [17/
<i>Pt</i>	10 нг	3	< 2	-	<i>PtO₂</i>	
	0,2 мкг	3	< 0,6	-		
	5 мкг	1	≤ 0,2	-		
<i>Ir</i>	2 нг	3	< 3	-	<i>Ir₂O₃</i>	
	20 нг	1	0,1	-		
	0,1 мкг	1	≤ 0,7	-		
<i>Pb</i>	без нос.	3	57	2	<i>PbO</i>	<i>Pb(NbO₃)₂</i>
	"	9	>99,9	>1000		
	"	15	99,98	5000		
	1,5 мкг	4	99,7	300		
	3 мкг	7	~100	>100		
<i>Zn</i>	1 мг	16	82	6	<i>Zn, ZnO</i>	<i>Zn(NbO₃)₂</i>
	10 мг	3	85	7		
	"	8	~100	>100		
<i>Bi</i>	без нос.	3	76	4	<i>Bi, Bi₂O</i>	<i>Bi₂NbO₄</i>
	"	9	>99,6	>250		
<i>Sb</i>	10 мг	4	5	-	<i>SbO</i>	<i>SbNbO₄</i>
	"	10	7	-		

трата, а для других элементов приведенные в табл.3 данные относятся к чистым оксидам. В отличие от *CaO* и *MgO*, фильтр из *Nb₂O₅* практически не поглощает *Pt* и *Ir* при 1200°C. Даже при 850°C поглощение *Pt* слоем в 3 мм составляет лишь около 9%, а *Ir* - менее 6%. Фильтр из *Nb₂O₅* пропускал также *Au*, *Mo*, *As*, *Re*, возгоняющиеся из природных образцов, и задерживал, кроме *Zn*, *Pb*, *Bi* (табл.3), еще *Cr*, *Cd* и *Ag*.

Поглощение элементов, образующих оксиды основного характера, очевидно, связано с образованием термически устойчивых двойных оксидов типа *Zn(NbO₃)₂* (Тпл. = 1400°C), *Pb(NbO₃)₂* (Тпл. = 1343°C), *Bi₂NbO₄* (Тпл. = 1245°C), *CrNbO₄* и др. [16].

Коэффициенты концентрирования, достигаемые в результате использования возгонки в токе воздуха и химических фильтров, оказываются настолько велики, что их трудно точно определить нашими методами (РФА, НАА). В случае переработки хромита коэффициент концентрирования, по-видимому, выше 10⁵.

ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА *Pt*, *Ir* и *Au*

Предлагаемая химическая процедура концентрирования благородных металлов открывает новые возможности для их анализа. Общим преимуществом метода является простота его применения, не требующего специальных реактивов и аппаратуры.

Преимуществом метода является также возможность простой переработки образцов, которые трудно вскрыть другими методами (например, хромиты). Наконец, очистка от мешающих анализу элементов и высокие степени концентрирования достигаются за одну стадию.

Выбор конкретного варианта переработки (реагент, химические фильтры, способ осаждения) и чувствительность определения зависят как от типа образца, так и от используемого способа анализа.

Нейтронно-активационный анализ. При переработке образцов для последующего НАА использовалось осаждение благородных элементов на кварцевую трубку, или коллектор из *MgO* или *Al₂O₃* (рис.1а).

Обычно активировали продукты концентрирования. Поэтому, чтобы не снижать чувствительность анализа, материал коллектора должен быть чистым. Материал кварцевых трубок часто не удовлетворяет этому требованию, и поэтому мы предпочитали осаждение на *MgO* и *Al₂O₃* или смывали возгон с кварцевых трубок на лавсановую пленку. Выход *Pt* и *Ir* в смыв составлял 90±6%.

Предлагаемый способ концентрирования позволил получить высокие коэффициенты очистки от многих элементов, которые при облучении в потоках нейтронов дают основную β -активность.

Не возгоняются из образца: Fe (коэффициент очистки 10^5), Co ($\geq 10^5$), Sc ($\geq 10^4$), а также Mn, Hf, редкоземельные элементы. Поглощаются тонким фильтром из MgO: Sb, As, W, Mo. Проходят через толстый фильтр из MgO или Al_2O_3 , служащий коллектором благородных металлов - Br и Cd. Очистка некоторых элементов осуществляется одновременно на различных стадиях процесса концентрирования. В результате коэффициенты очистки составляли от Cr более 10^6 , от Cu - 10^4 , от Na - 10^2 .

В полученных концентратах при флюэнсе 10^{16} см⁻² абсолютная чувствительность составила по критерию 3 σ для Pt - 50 нг, для Ir - 1 нг, для Au - 0,1 нг. При флюэнсе 10^{18} см⁻²: Pt - 10 нг, Ir - 0,1 нг, Au - 0,01 нг. Таким образом, для навески 5 г могут быть получены следующие относительные чувствительности (г/г): Pt - 10^{-8} - $2 \cdot 10^{-9}$, Ir - $2 \cdot 10^{-10}$ - $2 \cdot 10^{-11}$, Au - $2 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-12}$.

По результатам нескольких экспериментов, в которых коллектор облучался нейтронами с флюэнсом 10^{16} см⁻², содержание благородных элементов в исследованном нами хромите составило (г/т): Pt - $0,13 \pm 0,04$; Ir - $0,093 \pm 0,005$; Au - $0,041 \pm 0,007$. В образце другого уральского хромита Pt - $1,0 \pm 0,3$; Ir - 5 ± 2 ; Au - $< 5 \cdot 10^{-4}$. В последнем случае выход Pt в возгон мы принимали $80 \pm 20\%$, Ir - $40 \pm 15\%$, а Au - 100%.

Если облучить нейтронами исходные образцы и после этого производить газохимическое выделение, то иногда существует возможность получать радиохимически чистые препараты и измерять их на счетчике без использования спектрометрической аппаратуры. Так, мы выделили радиохимически чистый ^{192}Ir из 300 мг хромита, облученного в реакторе и охлажденного 1 месяц. Чувствительность определения Ir здесь составила 10^{-9} г/г при флюэнсе 10^{17} см⁻².

Спектральный анализ. Вариант использования нашей процедуры концентрирования для целей эмиссионно-спектрального анализа изображен на рис. 16. Благородные металлы можно, например, осаждать на графитовом порошке, который затем анализировать методом просыпки. Можно также осаждать Pt и Ir на внутренней поверхности кварцевой трубки и смывать царской водкой.

Этот способ осаждения удобен для последующего атомно-абсорбционного и спектрофотометрического методов.

Преимущество предлагаемой процедуры для эмиссионно-спектрального анализа состоит в простоте переработки при обеспечении очень высоких коэффициентов очистки от Co, Ni, As, Sb и др. элементов, которые, например, при выделении методом пробирной плавки, мешают анализу.

Кроме того, можно использовать комбинацию пробирной плавки на свинцовый коралек с выделением платиновых металлов в токе воздуха. Pt, Ir, Os, Ru (но не Au) выделяются из свинца при нагревании смеси его с SiO_2 /III/. Можно применять также смеси с Nb_2O_5 .

Рентгенофлуоресцентный анализ. Ранее, из-за низкой чувствительности, РФА благородных металлов после концентрирования применялся редко [22]. Преимуществами нового метода, позволяющими повысить чувствительность и исключить влияние матрицы, являются:

- достижение за одну стадию больших коэффициентов концентрирования и получение высококачественных препаратов в виде тонких слоев (в варианте, показанном на рис. 1в);

- высокая степень очистки возгонов с помощью химических фильтров от микроэлементов, создающих фон в области аналитических линий. Например, Nb_2O_5 поглощает свинец и цинк, а MgO и Al_2O_3 - вольфрам.

Чаще всего в комбинации с РФА нами использовалась возгонка непосредственно на тонкую пленку (рис. 1в). Однако этот вариант методики имеет и недостатки. Во-первых, эффективность осаждения на полимерной пленке зависит от содержания благородных металлов. Безносительные количества ^{188}Pt и ^{188}Ir ($< 0,1$ мкг) при $v = 30$ мл/мин и $d = 10$ мм осаждаются на лавсановой пленке с выходом более 98%, при этом около 90% Pt и Ir равномерно осаждаются в виде пятна диаметром 8 мм (диаметр медного стержня), а остальное - на кольце диаметром 18 мм. Однако при увеличении количества носителя до 5-10 мкг, выход Pt падает в несколько раз: температура осаждения увеличивается, и часть Pt осаждается на трубке, не доходя до стержня.

Во-вторых, наличие значительных количеств серы или натрия в образце приводит к снижению эффективности осаждения Pt и разрушению лавсановой пленки, т.к. в возгоне присутствуют H_2SO_4 или NaOH.

Мы использовали также осаждение на поверхность кварцевой трубки с последующим смывом и накапыванием на тонкую пленку. Такая методика не имеет указанных недостатков, однако приводит к усложнению процедуры концентрирования и снижению воспроизводимости анализа.

Метод РФА с использованными нами полупроводниковыми детекторами с изотопными источниками возбуждения имеет и недостатки. Это невысокая производительность из-за длительности измерений малых количеств благородных металлов (время измерений в наших экспериментах составляло около 1 часа) и недостаточное разрешение для элементов с соседним Z (Au и Pt, Pt и Ir). Десятикратное превышение содержания одного из этих элементов не позволяет проанализировать другой.

Абсолютная чувствительность определения благородных элементов в концентратах в зависимости от характеристик детектора, навески перерабатываемого образца и его природы составляла от 0,2 до 1 мкг.

Относительная чувствительность в хромитах достигала 10^{-7} г/г, в то время как для исходных образцов чувствительность была $3 \cdot 10^{-5}$ г/г.

Для повышения уровня чувствительности, производительности и надежности метода требуются дальнейшие исследования с применением кристалл-дифракционной методики и более мощных источников возбуждения, а также подбор более эффективных химических фильтров и совершенствование установки.

Масс-спектрометрический анализ производился на масс-спектрометре с лазерным источником ионов. Одной из основных проблем МСА, обладающего высокой абсолютной чувствительностью ^{/23/} - трудность обеспечения представительности пробы. Анализируются лишь микрограммовные количества вещества на небольшой части поверхности образца, в то время как при анализе благородных металлов необходимы навески $2-5$ г ^{/24,3/} или хотя бы десятки мг ^{/32/}.

Осаждение из газовой фазы позволяет получить концентраты в виде равномерного и тонкого слоя на поверхности ^{/25/}. Это является главным достоинством предлагаемой химической методики в комбинации с МСА.

Получение концентратов для масс-спектрометрического анализа несколько отличается от постановки эксперимента в случае РФА (рис. Iв). Осаждение производится на поверхность алюминиевой фольги, которую можно располагать при более высокой температуре, чем полимерную пленку. Это упрощает эксперимент и повышает выход осаждения. Так как методом МСА анализируется лишь тонкий слой образца (около $0,1$ мкм), количество возгонного вещества должно быть не более 100 мкг/см², что и обеспечивается предлагаемой методикой. Калибровочные препараты готовятся возгонкой на алюминиевую фольгу чистой платины с контролем выхода по радиоактивным изотопам.

Абсолютная чувствительность к *Pt* в возгонах составила на установке ЛИЦИА-М ^{/14/} $0,04$ мкг, и ее можно довести до $0,004$ мкг. Такую же чувствительность должен давать серийный масс-спектрометр ЭМА-3. Таким образом, относительная чувствительность определения благородных металлов составит здесь 10^{-9} г/г.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Настоящая работа посвящена, в основном, концентрированию и анализу *Pt* и *Ir*, а также *Au*.

Данная методика, основанная на возгонке в токе воздуха, может применяться и при анализе других элементов.

Осний в виде $O_2 O_3$ должен легко возгоняться из природных образцов при $1200^\circ C$ ^{/3/}. Проблемой является его полное улавливание при температуре, не ниже комнатной. Традиционные сорбенты, например, активированный уголь, для этого не подходят, так как содержат обычно элементы, мешающие дальнейшему анализу.

Для целей НАА *Os* удобно осаждать на порошок из CaO при $300-400^\circ C$ ^{/11/}. Таким способом осмий можно легко отделить от других платиноидов и мешающих элементов и анализировать по ¹⁹³*Os*.

Родий и рутений также могут быть выделены из природных образцов возгонкой в токе воздуха и проанализированы. Однако *Ru* и *Rh* поглощаются фильтрами из MgO , CaO ^{/11/} и $Nb_2 O_5$ в значительно большей степени, чем *Pt* и *Ir*.

Чувствительность определения *Ru* в возгоне из КН-I методом НАА по ¹⁰³*Ru* составила 2 нг при флюенсе 10^{18} см⁻².

Серебро и рений. При нейтронно-активационном анализе возгонов из хромитов и сульфидных образцов были видны γ -линии ¹¹⁰*Ag* и ¹⁸⁶*Re*. Эти элементы мало поглощались химическими фильтрами из CaO и MgO аналогично *Pt* и *Ir*. В постановке опыта, как на рис. Iв, ¹⁸³*Re* осаждался на лавсановой пленке с высоким выходом.

Чувствительность определения *Ag* в возгоне составила $0,3$ мкг (флюенс 10^{16} см⁻²) и $0,02$ мкг (флюенс 10^{18} см⁻²), *Re* - $0,02$ мкг (флюенс 10^{16} см⁻²).

Степени выделения *Ag* и *Re*, так же, как и *Ru*, не удалось оценить, так как в исходных образцах не было известно содержание этих элементов, и соответствующие γ -линии в облученных образцах не просматривались. Весьма вероятно, что вышеизложенная методика годится для анализа *Ag* и *Re* без изменений.

Для того, чтобы сделать метод более универсальным, точным и чувствительным, требуются дополнительные исследования.

Предлагаемую методику пока можно рекомендовать для определения *Pt*, *Ir* и *Au* в хромитах и сульфидных рудах с относительно невысокой точностью (30-50%).

ВЫВОДЫ

Предложен новый метод концентрирования благородных элементов возгонкой в токе воздуха из природных образцов с целью анализа. Высокий выход и селективность выделения обеспечиваются использованием реагентов и различных химических фильтров. В результате достигаются уровни чувствительности: $0,01-0,05$ мкг *Pt*, $10^{-4}-10^{-3}$ мкг *Ir*, $10^{-5}-10^{-4}$ мкг *Au* (методика НАА); $0,2-1$ мкг (РФА) и $0,004-0,04$ мкг (МСА).

Авторы глубоко благодарны академику Г.Н.Флерову за постановку задачи и постоянное внимание к работе, а также чл.-корр. АН ЧССР И.Зваре за ценные замечания по работе и ее изложению. Мы признательны Г.М.Тер-Акопяну, Д.Д.Богданову и А.М.Родину за полезные консультации и проведение масс-спектрометрических измерений, Л.И.Гурской - за предоставление ряда интересных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург С.И. Определение микрограммовых количеств платиновых металлов в природных и промышленных продуктах. В кн.: Анализ и технология благородных металлов. Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов, Новосибирск, 1969, "Металлургия", М.:1971, с.3-7.
2. Прокофьева И.В. Методы концентрирования благородных металлов. Там же, с.7-II.
3. Хростова В.Н., Шенская В.И. Методы определения осмия и рутения в природных и промышленных продуктах. Там же, с.149-155.
4. Рубинович Р.С., Зонотарева И.Я. Исследование процессов сублимации и конденсации платиновых металлов и золота в атмосфере хлора для концентрирования их и анализа спектральным методом. Там же, с.212-217.
5. Калинин С.К., Винницкая В.Г. Методы определения платиновых металлов в бедных продуктах. Ж.анал.хим., 1980, т.35, вып. II, с.26-30.
6. Зайтаров Р., Кист А.А., Катамов Е. Применение метода газовой термохроматографии в радиоактивационном анализе. Радиохимия, т.22, вып.6, 1980, с.890-904.
7. Ригин В.И. Атомно-флуоресцентное определение платиновых металлов после разложения пробы фтором. Ж.анал.хим., 1984, т.39, № 4, с.645-653.
8. Alcock C.B., Hooper G.W. Thermodynamics of gaseous oxides of the platinum-group metals. Proc.Roy.Soc., Ser. A254, 1960, p.551-560.
9. Казенас В.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. "Наука", М.: 1976, 342 с.
10. Raub E., Plate W., Über das Verhalten der Edelmetalle und ihrer Legierungen zu Sauerstoff bei hoher Temperatur in festen Zustand. Z.Metallkunde, B.48, 1957, s.529-539.
11. Луйков Б.М. Разделение летучих элементов и оксидов: термохроматография и использование химических фильтров. Дубна, 1982, 20 с., Сообщ.Объедин-та ядерн.исслед.: PI2-82-63.
12. Agiorgitis G., Wolf R. Zur Platin-Palladium- and Goldverteilung in griechischen Chromiten. Chem.Erde, B.36, 1977, s.349-351.
13. Муравлева Е.А. Экспрессные методики многоэлементного рентгено-флуоресцентного анализа. Дубна, 1980, II с. Сообщ. Объедин-та ядерн.исслед.: I4-80-356.
14. Богданов Д.Д., Иванов Г.Н., Колесов И.В. и др. Высокочувствительный масс-спектрометр ЖИДА-М. Дубна, 1983, 7 с. Сообщ.Объедин-та ядерн.исслед.: I3-83-840.
15. Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. "Наука", М.: 1972, с.13-14, 89-90.

16. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. "Наукова думка", Киев, 1965, с.220, 224, 236, 239, 240.
17. Сквайрс Дж. Практическая физика, "Мир", М.: 1971, с.52.
18. Reetz T., Eichler B., Gaggeler H., Zvara I. Vertluuchtungung der Schwerionenreaktionsprodukte Hg, Tl, Pb and Bi aus eden Catcher-materiallien Cu, Au, Ni and Graphit. Radiochimica Acta, 1977, v.24, p.69-72.
19. Reetz T. Stofftransport in Metallen und Oxiden. Dissertation, Dresden, Technischen Universität, 1977.
20. Шатемиров К.Ш., Лозинская С.Ф. Хемосорбция сернистого газа окислами при нагревании. Изв. АН КиргССР, сер. естеств. и техн. наук, 1960, т.2, № II, с.79-89.
21. Шпирт М.Я., Луйков Б.Л., Иткин Ю.В. и др. Концентрирование элементов в продуктах сжигания углей и поиск сверхтяжелых элементов. Дубна, 1984, 10 с. Препринт Объедин-та ядерн.исслед.:PI2-84-19.
22. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов с использованием полимерного тизоэфира. Ж.анал.хим., 1981, т.36, № 9, с.1784-92.
23. Белоусов В.И. Современная лазерно-плазменная масс-спектрометрия-метод количественного элементного анализа. Ж.анал.хим., 1984, т.39, № 5, с.909-927.
24. Агапова Т.Е., Полякова В.В., Савельева А.Н. Использование малых навесок для определения золота в продуктах обогащения медных руд. Ж.анал.хим., т.38, № 7, 1983., с.1219-1221.
25. Van der Bijk W., Oldenhof W., Zehner W. Preparation of thin sources. A review. Nucl.Instr.Meth., 1973, v.112, p.343-351.
26. Годовиков А.А. Минералогия. "Недра", М.: 1983, с.21.
27. Верятин У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник, Атомиздат, М., 1965, с.210.
28. Bell W.E., Tagami M. Study of gaseous oxides, chloride and oxychloride of iridium. J.Phys. Chem., v.70, N 3, 1966, p.640-646.
29. Термические константы веществ. Вып.6: ред. В.П.Глушко, ВИНТИ, М., 1972, 369 с.
30. McDaniel C.L., Schneider S.J. Phase relations between Cr₂O₃ and IrO₂ in air. J.Amer.Ceram.Soc., 1966, v.49, N 5, p.285-286.
31. Burdese A., Luoco Borlera M. Sistemi tra anidride niobica ed ossidi di ferro. Metallurgia ital., 1965, v.57, N 4, p.150-155.
32. Ваганов П.А. Нейтронно-активационное исследование геохимических ассоциаций редких элементов. Энергоиздат, М., 1981, с.75.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 июня 1985 года.