

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УШИНСКАЯ Людмила Александровна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСМИЯ В ПРИРОДНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО
ПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 02 00 02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета


Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Москвин Леонид Николаевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Калинкин Игорь Петрович кандидат химических наук Стрыканов Владимир Степанович
Ведущая организация	ОАО «Институт Гипроникель»

Защита состоится «25» мая 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 1999004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д.41/43, Большая химическая аудитория.
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М.Горького Санкт-Петербургского университета.

Автореферат разослан 24 апреля 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

 Галитская

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Металлы платиновой группы, наряду с золотом и алмазами, являются важным стратегическим сырьем любого государства. Осмий самый редкий металл платиновой группы. Этот элемент обладает уникальными физико-химическими свойствами. У него самая высокая плотность и самые высокие температуры плавления и кипения. Для осмия характерна возможность проявлять все восемь степеней окисления в своих соединениях. В растворах этот металл образует комплексные соединения различного состава и разного заряда. Все это, наряду с очень низким (10^{-5} – 10^{-9})% содержанием в минеральном сырье и легкой окисляемостью до четырехго тетраоксида, делает определение осмия очень непростой задачей.

Количество методов определения осмия, реально используемых для анализа природных материалов и продуктов их переработки, крайне ограничено. Все они включают в качестве обязательной стадии операции предварительного концентрирования осмия. В минеральном сырье осмий обычно присутствует в виде сульфида, природного интерметаллического соединения (осмистого иридия), или в самородном виде, что требует специальных подходов для разложения проб. Известные кислотные способы растворения в обычном варианте не пригодны для разложения таких материалов. Щелочное сплавление привносит в систему высокий солевой фон и потенциальное загрязнение пробы материалом глина.

Редкие платиновые металлы в природе, как правило, сопутствуют основным платиновым металлам, платине и палладию. Поскольку платиновые металлы близки по своим физико-химическим свойствам, для их определения характерно использование групповых методов концентрирования, практически, ни в одну из схем которого осмий не вписывается.

Поэтому в решении задачи совершенствования методов определения осмия, в любых объектах анализа, важнейшее место занимает совершенствование применяемых методов пробоподготовки: концентрирования с помощью пробирного коллектирования свинцом, на стадии сокращения свинцового сплава (веркблея), концентрирования на различных сорбентах, и на стадии предподготовки атомно-абсорбционного определения в графитовой печи. Особый интерес представляет установление возможности оптимизации условий классического способа отделения осмия от матрицы окисления его тетраоксида.

Цель работы

совершенствование методов определения осмия в минеральном сырье за счет оптимизации условий пробоподготовки

Так как содержание осмия в объектах анализа составляет 10^{-5} масс % и ниже, для достижения поставленной цели было необходимо.

- обосновать выбор методов предварительного концентрирования,
- исследовать поведение осмия в процессе пробирного концентрирования свинцом,
- исследовать возможность удаления свинца из пробирного концентрата (веркблея) с помощью отгонки свинца в вакууме.
- изучить возможность оптимизации условий концентрирования осмия методом отгонки его тетраоксида.
- исследовать возможность определения осмия после пробирного концентрирования с помощью различных конечных методов определения (кинетического, атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного),
- исследовать возможность группового концентрирования благородных металлов и определения одновременно с осмием после пробирно-вакуумного концентрирования и с помощью атомно-эмиссионного определения методом «просыпки-вдувания»

Научная новизна работы

1 Предложен способ оптимизации условий концентрирования осмия при пробирной плавке за счет сокращения массы свинца его отгонкой в вакууме.

2 Процесс дистилляции тетраоксида осмия рассмотрен с позиции теории газо-жидкостной экстракции. разработана методика определения коэффициентов распределения тетраоксида осмия между жидкой и газовой фазами на основании данных динамической газовой экстракции, предложен алгоритм априорного выбора оптимальных условий отгонки осмия на основании данных о его распределении между растворами и газовой фазой.

Практическая значимость работы

Предложены оптимизированные условия пробирно-вакуумного концентрирования осмия и других благородных металлов и условия концентрирования осмия методом отгонки.

Разработаны методики определения осмия, основанные на пробирном концентрировании свинцом и сокращении массы свинца путем отгонки в вакууме. На основе разработанных методов концентрирования созданы методики пробирно-кинетического и пробирно-атомно-абсорбционного определения осмия, пробирно-атомно-эмиссионного определения осмия и рутения и группового определения осмия, платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота. Разработанные методики адаптированы к составам медно-никелевых руд Норильских месторождений и продуктов их переработки.

На защиту выносятся :

- способ пробирного концентрирования осмия свинцом с сокращением массы последнего отгонкой в вакууме,
- методика определения коэффициента распределения осмия в системе раствор - газовая фаза и численные значения коэффициентов распределения при различных составах водной фазы и температурах,
- оптимизированные условия отгонки осмия в форме тетраоксида,
- методики определения осмия и других платиновых металлов в минеральных объектах, включающие пробирно-вакуумное концентрирование и различные методы конечного определения аналита. кинетический метод, атомно-абсорбционный метод, атомно-эмиссионные методы определения с использованием методики «просыпки-вдувания» [1].

Апробация работы

Результаты исследований доложены на XII, XIII и XIV Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва 1982 г., Свердловск 1986 г., Новосибирск 1989 г.), на совещаниях «Химия и технология осмия» (Алма-Ата 1979 и 1985 гг.) и на V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» (Туапсе 2003 г.)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи. Получено авторское свидетельство на «Способ подготовки образцов для определения осмия» № 1154583

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, обзора литературы, 3-х глав экспериментальной части, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 96 страницах печатного текста, содержит 19 рисунков и 35 таблиц, список цитируемой литературы включает 94 наименования.

Содержание работы Обзор литературы

Присутствие осмия в природных объектах в полиминеральном виде и его невысокий кларк в Земной коре делают стадию пробоподготовки при его определении особенно важной. Для определения металлов платиновой группы предложено большое количество методов, таких как спектрофотометрические, кинетические, атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектральные и др., но, как правило, вследствие низкого содержания благородных металлов в минеральном сырье требуется их предварительное концентрирование и отделение от сложной матрицы. Появление современных спектральных методов не исключило потребность в предварительном концентрировании платиновых металлов и осмия, в особенности

Чаще всего в качестве метода концентрирования используют пробирную плавку на никелевый штейн или свинец. Данные по пробирному концентрированию осмия свинцом ограничены и противоречивы.

Для осмия особый интерес представляет концентрирование в форме тетраоксида. Однако, несмотря на широчайшее распространение методики дистилляционного концентрирования осмия, выбор условий отгонки проводится эмпирическим путем без учета распределения тетраоксида осмия в системе жидкость-газ.

Все это позволяет утверждать, что возможности улучшения метрологических характеристик методик определения осмия в минеральном сырье, в первую очередь, определяются состоянием методов пробоподготовки, что подтверждает актуальность выбранного направления исследований.

Методика эксперимента

В главе 2 перечислена используемая в работе аппаратура и приборы, приведены методики исследований. При проведении исследований, направленных на оптимизацию условий пробирного концентрирования осмия свинцом, в качестве контрольного метода определения использовали кинетический метод, основанный на измерении индукционного периода арсенид-бромагной индикаторной реакции, катализируемой соединениями осмия, при определении параметров дистилляции тетраоксида осмия в качестве контрольного был применен спектрофотометрический метод, использующий измерение оптической плотности комплекса осмия с тиомочевинной

Результаты и обсуждение

Изучение поведения осмия в процессе пробирного концентрирования свинцом

При изучении поведения осмия на стадии окислительного обжига было установлено, что проведение обжига при температуре выше 500 °С может привести к потерям осмия на этой стадии. Во время тигельной плавки микроколичества осмия практически полностью извлекаются в свинцовый коллектор в процессе однократной плавки (табл.1). Распределение осмия в веркблее не является однородным, поэтому для анализа не может быть использована часть сплава, о чем свидетельствует расхождение результатов определения осмия в различных частях веркблея. Необходимость анализировать полностью весь коллектор существенно усложняет анализ.

Возможности сокращения массы веркблея традиционными методами переробования и купелирования были рассмотрены на модельных системах и реальных объектах. Установлено, что потери осмия при сокращении массы сплавов-коллекторов реальных объектов в несколько раз превышают потери осмия при сокращении массы модельных сплавов. Поскольку потери осмия во время сокращения массы свинцового сплава происходят в результате окисления до тетраоксида, был предложен альтернативный метод сокращения массы свинцового сплава – вакуумная отгонка свинца.

Схема ячейки для отгонки представлена на рис.1. В горизонтально расположенную кварцевую пробирку помещали графитовые лодочки с измельченными веркблеями. Пробирку соединяли с вакуумной системой через водоохлаждаемую муфту. Пробирку нагревали цилиндрической печью сопротивления. При нагревании создается перепад температур между нагреваемой и охлаждаемой частью отгоночной ячейки, совпадающий с направлением потока при вакуумной откачке. Свинец испаряется и конденсируется в холодной части пробирки, а в лодочках остается концентрат в виде медно-никелевого сплава.

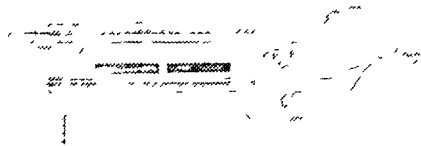


Рис.1. Схема ячейки для вакуумной отгонки свинца.

1 - вакуумная пробка, 2 - термометр, 3 - пробирка с графитовыми лодочками, 4 - пробирка-пробирка, 5 - трубка для отвода пара, 6 - пробирка-пробирка, 7 - дифференциальный конденсатор, 8 - холодильник, 9 - вакуумная система.

Содержание осмия в веркблеях полученных при пробирной плавке образцов, и веркблеях переплавки шлаков

Характеристика плавки	Масса веркблея, г	Масса части веркблея, взятая на анализ, г	Найдено осмия (в пересчете на концентрацию в исходном материале), г/т		
			В части сплава	Суммарно в веркблее	Всего в пробе
Руда жильная, $C_{Os} = (0.12 \pm 0.02)$ г/г					
Веркблей основной плавки	25,6	3,0	0,012	0,110	0,116 ± 0,017
		3,0	0,023		
		3,4	0,019		
		3,3	0,007		
		3,3	0,019		
		3,3	0,012		
		3,3	0,008		
		3,0	0,010		
Веркблей переплавки шлаков	21,7	3,1	0,002	0,006	
		3,1	0,001		
		3,1	0,001		
		3,1	0,000		
		3,1	0,000		
		3,1	0,000		
		3,1	0,002		
Файнштейн, $C_{Os} = (0.66 \pm 0.11)$ г/г					
Веркблей основной плавки	20,1	3,4	0,085	0,725	0,750 ± 0,113
		3,2	0,110		
		3,2	0,100		
		3,1	0,120		
		2,2	0,150		
		2,4	0,158		
		2,6	0,002		
Веркблей переплавки шлаков	11,0	3,3	0,010	0,025	
		3,3	0,010		
		2,1	0,000		
		2,3	0,005		

Выбор оптимальных условий отгонки свинца проведен на образце файнштейна с известным содержания осмия, $C_{Os} = (0,66 \pm 0,11)$ г/г. Критерием эффективности выбранных условий отделения свинца служило доказательство отсутствия потерь осмия в процессе вакуумной отгонки, подтверждаемое совпадением начального содержания осмия в образцах и содержания ос-

мия в пробирно-вакуумных концентраторах (ПВК). Результаты исследования по выбору оптимальных условий вакуумной отгонки свинца представлены в таблице 2. В качестве оптимальных выбраны (с учетом одновременной отгонки трех элементов) температура 950 °С, время 1,5 часа.

Масса ПВК зависит от исходного состава пробы, от массы навески и условий плавки. Матрица пробирно-вакуумного концентрата состоит из меди и никеля, примесей, которые попадают в веркблей из пробы во время гильзовой плавки. ПВК является концентратом всех благородных металлов. Во время пробирно(Рb)-вакуумного концентрирования не используются процессы, вносящие основной вклад в погрешность определения других благородных металлов - шербрование и купелирование. Поэтому выбранная схема концентрирования представляет интерес не только для определения осмия, но и других платиновых металлов, в первую очередь редких иридия, рутения и родия.

Таблица 2

Выбор оптимальных условий (времени и температуры) отгонки свинца в вакууме (10^{-3} мм рт.ст.), $n = 3$

Температура отгонки, град С	Удалено свинца, %	Время, час	Определение осмия в концентрате в пересчете на исходную навеску материала г/г
850 °С	75%	3,0	$0,59 \pm 0,09$
	90%	4,5	$0,65 \pm 0,10$
	Более 99%	7,0	$0,59 \pm 0,09$
900 °С	90%	1,2	$0,67 \pm 0,10$
	95%	1,5	$0,65 \pm 0,10$
	98%	3,5	$0,62 \pm 0,09$
	Более 99%	4,0	$0,67 \pm 0,10$
920 °С	95%	1,3	$0,62 \pm 0,09$
	98%	2,0	$0,65 \pm 0,10$
	Более 99%	2,5	$0,66 \pm 0,10$
950 °С	99%	0,5	$0,62 \pm 0,09$
	Более 99%	1,0	$0,64 \pm 0,10$
1000 °С	97%	0,10	$0,65 \pm 0,10$
	Более 99%	0,25	$0,67 \pm 0,10$

Для повышения коэффициента концентрирования за счет сокращения массы ПВК исследовано влияние на нее различных факторов. Определяющими факторами являются природа образца и масса веркблея. Как следует из данных, приведенных в табл. 3, в веркблей массой 10 г переходит практически весь осмий.

Исследование влияния массы веркблея на результататы кинетического определения осмия в различных минеральных образцах

Образец, массовая доля осмия, г/т	Масса, г		Определено осмия, г/т
	веркблея	ПВК	
Руда жильная (0,12±0,02) г/т	35,1	0,342	0,14 ± 0,02
	21,5	0,245	0,12 ± 0,02
	16,2	0,089	0,14 ± 0,02
	8,0	0,049	0,11 ± 0,02
Файнштейн, (0,66±0,11) г/т	22,9	0,560	0,66 ± 0,10
	20,5	0,520	0,65 ± 0,10
	5,7	0,132	0,59 ± 0,09
	4,1	0,088	0,46 ± 0,07
Богатый штейн, (0,64±0,11) г/т	23,2	0,400	0,68 ± 0,10
	6,4	0,102	0,61 ± 0,09
	4,5	0,068	0,53 ± 0,08
Средний штейн, (0,35±0,06) г/т	21,7	0,232	0,39 ± 0,06
	7,5	0,064	0,37 ± 0,06

Для конечного определения осмия после пробирно-вакуумного концентрирования опробованы следующие методы анализа:

- кинети́ческий,
- атомно-абсорбционный с атомизацией в графитовой печи,
- атомно-эмиссионный с использованием метода «просыпки-вдувания».

Исследование условий дистилляции тетраоксида осмия

Метод дистилляции тетраоксида осмия широко применяется в аналитической практике и технологии получения осмия. Для расширения представлений об аналитических возможностях этого метода было предпринято его изучение с точки зрения процесса газо-жидкостной экстракции. Коэффициенты распределения O_3O_4 в системе жидкость-газ рассчитывали по известной методике, основанной на определении убыли концентрации компонента в рабочем растворе после пропускания через него известного объема газа-экстрагента [2]. Положительный прибор Зайцева (барботер) с рабочим раствором помещали в термостат и поддерживали постоянный расход газа-экстрагента (воздуха или азота) через барботер с помощью регулятора расхода газа. Расход газа-экстрагента измеряли мыльно-пленочным расходомером, а постоянство расхода контролировали с помощью ротаметра, установленного на входе в барботер.

Значения коэффициента распределения в системе жидкость-газ рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_G}{V_L} \frac{C_G}{\ln(C_G^0/C_G)}, \quad (1)$$

где:

K - коэффициент распределения, $K = \frac{C_G}{C_L}$, где C_G и C_L - концентрация тетраоксида осмия в газовой и жидкой фазах,
 V_G - объем пропущенного газа, см³,
 V_L - объем жидкости в барботере, см³,
 C_G^0 и C_L - концентрация осмия в растворе в начальный момент времени и после барботирования, соответственно, мкг/см³

Рабочие водные растворы OsO₄ готовили непосредственно перед проведением исследований путем насыщения водной фазы тетраоксидом осмия. С этой целью в приборе Рыхтера, через раствор, содержащий тетраоксид осмия, продували поток воздуха и направляли его в поглотительный прибор, заполненный дистиллированной водой или сернокислым раствором в зависимости от требуемого состава водной фазы.

Относительная погрешность определения величины K с учетом погрешности измерения расхода газа-экстрагента и других величин, входящих в расчетную формулу (1), при числе измерений $n = 4$ и доверительной вероятности $P=0,95$ составляет 5%.

Установлено, что величина коэффициента распределения не зависит от концентрации осмия в исследуемом растворе вплоть до 480 мкг/см³ ($2,5 \cdot 10^{-3} M$) а его численное значение при 20 °С составляет 950±50. При этом величина K не зависит от того, какой газ-экстрагент используется для извлечения OsO₄ - воздух или азот.

Было проведено сравнение величин коэффициента распределения тетраоксида осмия (K_1), полученных экспериментально, со значениями этого коэффициента для тех же условий (K_2), теоретически рассчитанных на основании данных о давлении насыщенного пара и растворимости OsO₄ по формуле [2]

$$K = \frac{RTd}{P_0}, \quad (2)$$

где:

d - растворимость тетраоксида осмия в жидкой фазе при температуре T , моль/дм³;

P_0 - давление насыщенного пара при данной температуре T , Па ,

T - температура, К,

R - универсальная газовая постоянная, дм³ Па моль⁻¹ К⁻¹

Сравнение коэффициентов распределения тетраоксида осмия, полученных экспериментально и рассчитанных на основе литературных данных

Температура, К	K_1	K_2
291	990 ± 50	910
298	720 ± 36	678

Принимая во внимание допущение об идеальности фаз, которое лежит в основе формулы (2), значения K_1 и K_2 находятся в хорошем соответствии

Важнейшими факторами, от которых зависит величина K , являются природа жидкой фазы и температура, в то время как природа газовой фазы, где силы межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо малы, практически не влияет на эту величину. На рис 2 представлена зависимость коэффициента распределения OsO_4 от величины pH водного раствора. Как и следовало ожидать, с учетом собственных слабокислотных свойств тетраоксида осмия ($K_1=6,3 \cdot 10^8$, $K_2=6,8 \cdot 10^{13}$) для значений pH, при которых OsO_4 практически полностью находится в молекулярной форме (pH<1,0), величина K не зависит от концентрации ионов водорода.

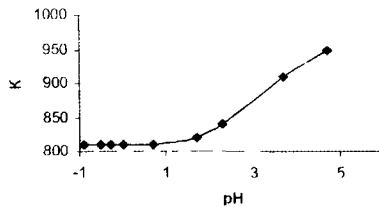


Рис 2 Влияние величины pH на коэффициент распределения тетраоксида осмия K между водной и газовой фазами при 20 °C

Влияние температуры на коэффициент распределения OsO_4 отражают данные таблицы 5. Помимо водных растворов в ней приведены данные для сернокислого раствора, так как окисление различных форм осмия в водных растворах до OsO_4 чаще всего проводят в сернокислой среде. Повышение температуры от комнатной до 90 °C приводит к уменьшению величины коэффициента распределения приблизительно в 30 раз в случае как нейтрального, так и сернокислого раствора. При этом температурные зависимости коэффициента распределения, рис 3, близки к теоретическим. Они представляют собой прямые линии на графиках, построенных в координатах $\ln K-1000/T$.

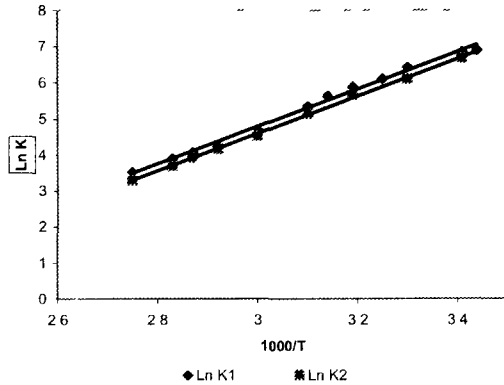


Рис. 3 Зависимость логарифма коэффициента распределения OsO_4 от температуры в системе жидкость-газ: дистиллированная вода (индекс 1), 1 м раствор серной кислоты (индекс 2)

Другим фактором, позволяющим наряду с температурой интенсифицировать процесс газо-экстракционного выделения, является скорость потока газа-экстрагента. При прочих равных условиях, чем выше расход газа – экстрагента, тем большее количество летучего компонента извлекается из раствора в единицу времени. Однако увеличение расхода газообразного экстрагента через анализируемый раствор рационально лишь до значений, при которых успевает установиться межфазное равновесие в системе жидкость-газ. Поскольку величина K в принципе не может зависеть от расхода газа экстрагента, проявление такой зависимости свидетельствует о нарушении равновесия в системе.

Таблица 5

Зависимость величины коэффициента распределения тетраоксида осмия от температуры в системе жидкость-газ для различных жидких фаз воды (K_1) и серной кислоты (1 м) (K_2)

Температура, K	K_1	K_2
293	950 ± 48	810 ± 41
303	620 ± 31	450 ± 23
313	360 ± 18	290 ± 15
323	210 ± 11	170 ± 9
333	110 ± 6	93 ± 5
343	70 ± 4	65 ± 3
353	50 ± 3	40 ± 2
363	34 ± 2	27 ± 1

Найденная величина K не зависит от расхода газа экстрагента W_G , если значение последнего не превышает величины предельно допустимой для данного объема пробы (2 см^3) величины $120 \text{ см}^3/\text{мин}$ (W_G^*) (табл.6). При больших расходах значение K увеличивается по мере увеличения W_G . Это свидетельствует о том, что в этой области уже не успевает устанавливаться межфазное равновесие. Аналогичные зависимости были получены и для других объемов раствора V_l в барботере в интервале от 1 - 10 см^3 с тем отличием, что значение W_G^* , при котором начинается отклонение от равновесных условий газ-экстракционного извлечения, изменяется прямопропорционально объему раствора. Величина отношения V_l/W_G представляет собой время, в течение которого газ-экстрагент контактирует с объемом раствора. На основании этого можно заключить, что минимальное время, необходимое для установления равновесного межфазного распределения OsO_4 между жидкой и газовой фазами, составляет $V_l/W_G^* = 2,0 \text{ см}^3 / 120 \text{ см}^3/\text{мин} = 1 \text{ с}$.

Таблица 6

Зависимость величины коэффициента распределения тетраоксида осмия от объемного расхода газа, $T = (20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $V_l = 2 \text{ см}^3$

Объемный расход газа (W_G), $\text{см}^3/\text{мин}$	Время, мин	K
40	50	950 ± 48
120	20	960 ± 48
138	15	1050 ± 53
150	15	1120 ± 56

С использованием равновесной модели динамической газовой экстракции и вытекающей из нее формулы (1) может быть рассчитано время, необходимое для достижения заданной степени извлечения OsO_4 из раствора $\alpha = (1 - C_l/C_l^0)$

Это время составляет:

$$t = (K V_l / W_G) \ln[1/(1 - \alpha)] \quad (3)$$

Для предельно допустимого расхода газа-экстрагента $W_G = W_G^*$ и с учетом того, что $V_l/W_G^* = 1 \text{ с}$, получены следующие приближенные соотношения для расчета необходимой продолжительности t (с) стадии газ-экстракционного извлечения OsO_4 из растворов

$$\text{Для } \alpha = 0,95 \quad t \approx 3K \text{ (с)}, \quad (4)$$

$$\text{для } \alpha = 0,999 \quad t \approx 4,6K \text{ (с)}. \quad (5)$$

С целью проверки справедливости выражений (4) и (5) было экспериментально установлено время, необходимое для 95%-ного извлечения OsO_4 из 5 и 10 см^3 1 м сернистого раствора при температуре 90°C ($K = 27$) и расходах воздуха 300 и $600 \text{ см}^3/\text{мин}$, соответственно. Расходы увеличены про-

порционально увеличению объема проб. В обоих случаях это время составило (90 ± 5) с, что удовлетворительно совпадает с расчетным значением (81 с).

Расчет коэффициента распределения тетраоксида осмия в зависимости от температуры и кислотности среды позволил оптимизировать классический способ концентрирования осмия и создал предпосылки для априорного выбора оптимальных условий дистилляционного выделения осмия, для автоматизации процесса дистилляции

Сорбционное концентрирование осмия и других благородных металлов

С учетом того, что получаемый на стадии отгонки свинца ПВК имеет медно-никелевую основу, возникает проблема группового отделения благородных металлов от элементов этой основы. С целью группового выделения благородных металлов были опробованы 5 сорбентов различных классов: ПОЛИОРГС IV, ПОЛИОРГС VI, ВП-1АП, МСПВС и ПАН-МВП. Для исследования полноты сорбции применялся эмиссионно-спектральный метод «просыпки-вдувания», позволяющий одновременно определять все платиновые металлы и золото. Сорбцию благородных металлов проводили из солянокислых растворов, содержащих все платиновые металлы и золото.

Было установлено, что платина, палладий и золото практически полностью концентрируются на всех исследуемых сорбентах. Родий, иридий, рутений и осмий сорбируются не полностью, наименьшая степень сорбции наблюдается для осмия.

Нами было рассмотрено влияние концентрации меди

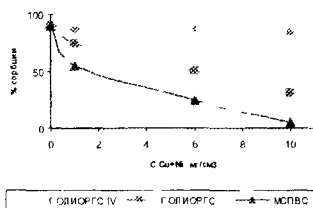


Рис 4 Влияние концентрации меди и никеля на полноту сорбции осмия
1- ПОЛИОРГС IV, 2- ПОЛИОРГС VI 3- МСПВС концентрация осмия $2 \cdot 10^7$ м

и никеля на процесс сорбции. Введение добавки меди и никеля в количестве $2,6 \cdot 10^3$ м меди и $1,3 \cdot 10^3$ м никеля сильно снижает степень сорбции в случае сорбентов ВП-1АП и ПАН-МВП. На рис.4 показана зависимость сорбции осмия органическими сорбентами в присутствии различных количеств меди и никеля. Для сорбентов ПОЛИОРГС VI и МСПВС наблюдалось ухудшение степени концентрирования в зависимости от количества меди и никеля. Наилучшие результаты были получены с сорбентом ПОЛИОРГС IV, которому и было отдано предпочтение.

Апробация различных методов определения осмия после пробирно-вакуумного концентрирования

В зависимости от метода конечного определения платиновых металлов в ПВК были исследованы различные способы его вскрытия. Для последнего определения осмия кинетическим методом предпочтительно сплавление с пероксидом натрия. При сплавлении ПВК с пероксидом натрия осмий переходит в растворимое состояние, это дает возможность применить кинетический метод для его определения в ПВК после дистилляции в виде тетраоксида. В таблице 7 для сравнения представлены результаты определения осмия разработанным пробирно-вакуумно-кинетическим методом и полученные по стандартным методикам кинетического анализа, применяемым в организациях, специализирующихся на определении благородных металлов в минеральных объектах.

Для оценки влияния стадии пробирно-вакуумного концентрирования на результаты анализа проведено сравнение метрологических характеристик пробирно-вакуумно-кинетического и прямого кинетического определения осмия в минеральных образцах (табл. 8). Можно заметить, что прецизионность в режиме воспроизводимости результатов за счет включения дополнительной стадии анализа не ухудшается. В то же время удается существенно снизить пределы обнаружения $0,00015$ г/т (вместо $0,003$ г/т для кинетического метода).

Таблица 7

Сравнение результатов определения осмия в рудтах Норильских месторождений в продуктах их переработки (n = 4, P = 0,95)

№ п/п	Наименование образца	Определено осмия, г/т			
		Пробирно-вакуумно-кинетическим методом	Кинетическим методом		
			ЗАО «РАЦ МИА»	Норильский никель	МИТХТ
1	Файнштейн	0,66±0,10	0,64±0,11	0,66	0,72
2	Штейн	0,25±0,04	0,30±0,05	0,28	0,23
3	ГСО 1701-79, КМ-1 концентрат местный, атт г/т 0,023±0,002	0,018±0,003	0,023±0,004	0,026	0,022
3	ГСО 1702-79, КН-1 концентрат никельевый, атт г/т 0,06±0,01	0,068±0,012	0,064±0,01	0,066	0,066

Сравнение величины прецизионности, полученной в режиме воспроизводимости, пробирно (Pb)-вакуумно-кинетического и кинетического методов

Наименование метода	Интервал содержаний, г/т	Относительное средне-квадратическое отклонение (S_r), доли
Кинетический	0,003-0,01	0,30
	0,01-0,1	0,18
	0,1-1,0	0,17
Пробирно(Pb)-вакуумно кинетический метод	0,0004-0,001	0,30
	0,001-0,01	0,20
	0,01-0,1	0,17
	0,1-1,0	0,15

Атомно-абсорбционное определение осмия

В процессе исследования возможности определения осмия в ПВК атомно-абсорбционным методом было установлено, что осмий может сублимироваться на стадии пиролиза в графитовой печи, а это приводит к его потерям до стадии атомизации, что подтверждается видом зависимости величины аналитического сигнала осмия от температуры на стадии пиролиза и от его длительности (рис. 5).

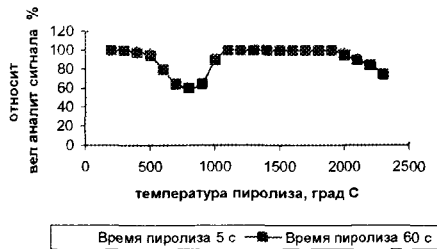


Рис. 5 Влияние температуры и времени стадии пиролиза на аналитический сигнал осмия. Раствор гексахлороосмат катия в 1 м НСl, концентрация осмия 10 мкг/см³

При увеличении скорости нагрева и увеличении температуры до 1000-1600 °С, происходит стабилизация аналитического сигнала. В окончательном варианте условия атомно-абсорбционного определения осмия (объем 20 мкл) в графитовой печи (HGA-500) :

- 1 стадия (сушка) – 120 °С, время подъема 10 с, время выдержки 15 с;
- 2 стадия (пиролиз) – 1600 °С, время подъема 1 с, время выдержки 30 с,
- 3 стадия (атомизация) – 2800 °С, время подъема – 0 с (режим быстрого подъема), время выдержки 10 с, режим «газ-стоп»;
- 4 стадия (отжиг) – 2800 °С, время выдержки 5 с.

Чтобы полностью исключить матричные влияния в случае атомно-абсорбционного определения осмия в ПВК потребовалось в схему анализа дополнительно включить отгонку тетраоксида осмия

В конечном итоге разработанная методика атомно-абсорбционного определения осмия с атомизацией в графитовой печи оказалась неконкурентно способной по сравнению с методикой пробирно-вакуумно-кинетического определения.

Совместное определение осмия и рутения

На следующих этапах исследований последовательно рассмотрена возможность использования пробирно-вакуумного концентрирования при определении других платиновых металлов. Первым этапом явились исследования возможности определения параллельно с осмием рутения. При этом в основу общей дополнительной операции пробоподготовки положена их способность образовывать летучие тетраоксиды, что позволяет отделять эти металлы от мешающей матрицы и одновременно определять атомно-эмиссионным методом «просьпки-вдувания».

Для совместной дистилляции OsO_4 и RuO_4 в качестве окислителя использовали дихромат калия в серноокислой среде. Поглощение осуществляли в последовательно соединенные присоски с концентрированной хлороводородной кислотой (для поглощения рутения) и 0,1% раствором тиомочевины в 6 М НСl (для осмия). Последние охлаждали с помощью ледяной бани. Определение осмия и рутения проводили по градуировочным графикам, построенным с использованием стандартных растворов, приготовленных с включением стадии отделения аналитов отгонкой. Аналитическая линия осмия - 305,8 нм, рутения - 281,05 и 343,7 нм. Нижние границы определяемых содержаний атомно-эмиссионного определения для осмия составляет $10^{-7}\%$, для рутения $5 \cdot 10^{-8}\%$ из навески 50 г. Правильность результатов атомно-эмиссионного определения осмия и рутения проверялась сопоставлением с данными, полученными другими аттестованными методами (табл 9).

Таблица 9
Сравнение результатов одновременного определения осмия и рутения методом АЭС с результатами кинетического определения осмия и атомно-абсорбционного определения рутения ($n = 4$, $P = 0,95$)

Наименование пробы	Масса навески, г	Определено, г/г				
		Пробирно-вакуумно-атомно-эмиссионное определение методом «просьпки-вдувания»		Кинетическое определение осмия	Атомно-абсорбционное определение рутения	
		Осмий	Рутений			
Руда	2,0 - 10,0	0,08 ± 0,02	0,28 ± 0,04	0,09 ± 0,02	0,25 ± 0,07	
Штейн	1,0 - 5,0	0,32 ± 0,05	1,1 ± 0,1	0,31 ± 0,05	1,0 ± 0,2	
Файнштейн 1	1,0 - 2,0	0,58 ± 0,09	2,4 ± 0,2	0,60 ± 0,10	2,6 ± 0,3	
Файнштейн 2	1,0 - 2,0	0,33 ± 0,05	2,4 ± 0,2	0,31 ± 0,05	2,2 ± 0,2	

Групповое определение осмия, платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота атомно-эмиссионным методом «просыпки-вдувания»

Следующим этапом исследований явилась разработка группового метода одновременного определения осмия, платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота из одного ПВК с помощью эмиссионно-спектрального метода «просыпки-вдувания».

Разработана следующая схема анализа: пробирно-вакуумный концентрат растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, после концентрирования благородных металлов на сорбенте ПОЛИОРГС IV в присутствии угля, осадок отфильтровывается, фильтр и сорбент сжигается прокаливанием при 500 °С

Нижние границы определяемых содержаний составляют 10⁻⁷%. Для платины, палладия и, особенно, золота эта величина существенно зависит от уровня холостого опыта, что требует определения в каждой партии глета, используемого в пробирной плавке, содержания этих металлов, для внесения соответствующей поправки в результаты анализа

Результаты определения благородных металлов пробирно-вакуумно-эмиссионно-спектральным методом в СО состава приведены в таблице 10.

Выводы:

1. Показана возможность пробирного концентрирования свинцом микросодержаний осмия в минеральном сырье
2. Предложен способ сокращения массы свинцового сплава путем отгонки свинца в вакууме. Выбраны оптимальные условия получения пробирно-вакуумного концентрата.
3. Разработана методика определения коэффициента распределения тетраоксида осмия в системе водный раствор-газ на основании данных, получаемых в условиях динамической газовой экстракции
4. Установлены зависимости коэффициентов распределения тетраоксида осмия от его концентрации, температуры и кислотности раствора. Предложена методика расчета оптимальной продолжительности газоэкстракционного выделения осмия с заданной степенью извлечения.
5. Обоснован выбор условий пробирно-вакуумно-кинетического и пробирно-вакуумно-атомно-абсорбционного определений осмия и проведено межлабораторное сличение результатов, полученных с помощью разработанной методики и стандартных методик определения осмия.
6. Разработаны общие схемы пробирно-вакуумно-эмиссионно-спектральных методов одновременного определения осмия и рутения и группового определения осмия, платины, палладия, родия, золота, иридия, рутения в минеральном сырье.

Таблица 10

Результаты одновременного определения платиновых металлов пробирно-вакуумно-эмиссионно-спектральным методом

(n = 4, P = 0,95)

№ пп	Наименование пробы	Массовые доли благородных металлов, %													
		Pt		Pd		Rh		Ir		Ru		Os		Au	
		Атгес1	Опр	Атгес1	Опр	Атгес1	Опр	Атгес1	Опр	Атгес1	Опр	Атгес1	Опр	Атгес1	Опр
1	ГСО № 1702-79, концентрат никель-вана КН-1	8,6± 0,3	8,3 ± 0,8	29,88± 2,03	8 ±3	0,98± 0,09	0,99± 0,15	0,11± 0,01	0,096 ± 0,019	0,34± 0,06	0,30 ± 0,05	0,061± 0,010	0,059± 0,012	0,84± 0,09	0,79 ± 0,12
2	ГСО №2532-83 итсин, ПН-1	16,6± 1,5	16,8 ± 1,7	51,5± 2,6	-	3,78± 0,50	3,56 ± 0,36	0,43± 0,06	0,40 ± 0,06	1,16± 0,15	1,05 ± 0,16	0,17± 0,05	0,19± 0,04	1,62± 0,16	1,73 ± 0,17
3	ГСО № 929-76 руды сульфидная медно-никелевая, БН-1	2,55± 0,37	2,60 ± 0,26	6,40± 0,45	6,2 ± 0,6	0,33± 0,05	0,34 ± 0,05	0,041± 0,005	0,035 ± 0,007	0,096± 0,011	0,091± 0,018	0,02± 0,01	0,011± 0,003	0,26±0,04	0,29± 0,05

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Колосова Л.П., Вайншенкер И.А., Кресер Ю.Л., Вилюгина М.Д., Волкова (Ушинская) Л.А.

Исследование распределения осмия в свинцовых корольках неполного купелирования с целью последующего аналитического определения осмия с пределом $10^{-7} - 10^{-8}\%$ в рудах и продуктах их переработки.

Химия, технология, анализ, перспективы, применения осмия и его соединений. Алма-Ата 1979. с.127

2. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А.

Исследование возможности спектрального определения осмия в сокращенном корольке после пробирного концентрирования свинцом.

Тез докл. ХП Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. 1982 г., с.171

3. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Новацкая Н.В., Аладышкина А.Е., Рыжкова Р.И., Швырков Ю.Г.

Исследование поведения микрограммовых количеств осмия при пробирном концентрировании свинцом.

Тез. докл. ХП Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. 1982 г., с.159

4. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Аладышкина А.Е.

Пробирно-вакуумное концентрирование осмия и определение его в особо бедных природных и промышленных материалах

«Химия и технология осмия». Труды Второго Всесоюзного Координационного совещания по химии, технологии, анализу и перспективам применения осмия и его соединений г. Алма-Ата, 1985 г. с. 151-157.

5. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А. и др. «Способ подготовки образцов для определения осмия».

Авт. свид. 1154583 СССР//Б.И. 1985 № 17

6. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А., Новацкая Н.В.

Определение осмия и рутения в пробирно-вакуумном концентрате

Тез докл. ХП Всесоюзного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. 1986 г. с.59

7. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А.

Пробирно-вакуумное концентрирование микро- и нанограммовых количеств осмия

«Журнал аналит. химии», 1988, т.43, с.689-694

8. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А.

Пробирно-вакуумное концентрирование микро- и нанограммовых количеств осмия.

«Журнал аналит. химии», 1988, т.43, с.689-694.

9. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А., Копылова Т.Н.
Одновременное атомно-эмиссионное определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os и Au в
пробирно-вакуумном концентрате.

«Журнал аналит. химии», 1991, т.46, с.1386-1390.

10. Л.П. Колосова, Л.А. Ушинская, А.Е. Аладышкина

Исследование поведения осмия на стадии окислительного обжига //

Тез докл. XIV Всесоюзного Черняевского совещания по химии анализу и
технологии платиновых металлов 1989г. с.26

11. Колосова Л.П., Ушинская Л.А., Копылова Т.Н.

Атомно-абсорбционное определение осмия в графитовой печи HGA-500

«Журнал аналит. химии», 1993, т.48, с.644-647

12. Ушинская Л.А., Сташок М.Ю., Родинков О.В., Москвин Л.Н.

Оптимизация пробоподготовки при определении осмия в природных объектах

// V Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды
“Экоаналитика-2003» Тезисы докладов, 129 с. 6-10 октября 2003 год

13. Ушинская Л.А., Сташок М.Ю., Родинков О.В., Москвин Л.Н.

Оптимизация газоэкстракционного выделения тетраоксида осмия из водных
растворов // Журнал прикладной химии 2003 Т.76. Вып. 12 с.1948-1951

Цитируемая литература

1. Хитров В.Г., Шабанова Л.Н. Атомно-эмиссионные методы в кн. «Аналитическая химия
металлов платиновой группы», М. Едиториал УРСС, 2003, с.363-440

2. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе Паро-
фазный анализ и родственные методы. Л. Химия, 1982, с.8-43

3. Родинков О.В., Москвин Л.Н. // Журнал аналит. химии, 1995 т.50 № 2 с.164-166

Подписано в печать 13.04.2006
Формат бумаги 60 × 84 1/16 Бумага офсетная Гарнитура Таймс
Печать офсетная Усл. печ. л. 1,0 Гираж 100 экз. Заказ 3761
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26

2006A

10657

№ 1 0 6 5 7