

УДК 543:253:546.94

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСМИЯ В РУДАХ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.А. Сечина, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет

E-mail: Frog555@yandex.ru

*Усовершенствованы методы вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии для определения содержания осмия в пробах сульфидных медно-никелевых руд и медных и никелевых концентратов за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода. Рассмотрен механизм процессов электровосстановления тетраоксида осмия и электроокисления образующихся на электроде осадков металлического осмия и диоксида осмия. Объяснена природа «обратного» пика при инверсионной вольтамперометрии тетраоксида осмия. Установлено, что оптимальным фоновым электролитом для анализа содержания осмия является 0,001 М серная кислота, содержащая 0,4 моль/л пероксида водорода. Рассчитаны метрологические характеристики методов вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии. Применимость методов проверена на стандартных образцах.*

Проблема определения содержания осмия в различных объектах достаточно широко изучалась российских и зарубежной наукой. Для определения содержания осмия в пределах  $1 \cdot 10^{-7} \dots 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л в различных объектах анализа получили распространение сорбционно-фотометрический [1], кинетический [2–4], спектрофотометрический методы [5], атомно-абсорбционная спектроскопия [6] и т. д. Не потеряли свою актуальность и методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для определения содержания осмия в форме Os (8+). Достаточно хорошо изучено электрохимическое поведение тетраоксида осмия на различных графитовых [7] и платиновых электродах [8]. Проанализированы различные электролиты в качестве фоновых: щелочные, серно-, соляно-, фосфорнокислые и другие. Описан высокочувствительный метод ИВА для определения осмия (8+) по «обратным» пикам в присутствии  $H_2O_2$  [9] и метод ВА в присутствии бромат-ионов [10].

Как правило, в рудах осмий встречается в незначительных количествах. Помимо осмия в руде содержатся Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, а также Ag, Au, As, Si, Ni, Cu, Fe и т. д.

В связи с таким многообразием состава матриц анализируемых проб все методы определения осмия предусматривают предварительное его выделение. Для этого используют метод экстракционного выделения или метод дистилляции [11].

Целью данной работы является усовершенствование методики определения содержания осмия (8+) в сульфидных медно-никелевых рудах, медных и никелевых концентратах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода и описание механизмов процессов электровосстановления и электроокисления тетраоксида осмия на электроде.

### Экспериментальная часть

Определение осмия (8+) проводилось с использованием компьютеризированного вольтамперометрического анализатора ТА-2 (ООО «ИТМ»,

г. Томск) в двухэлектродной электролитической ячейке со сменными стаканчиками. В качестве индикаторного электрода использовался графитовый электрод, приготовленный по методике [12]. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Стандартный раствор осмия с концентрацией  $2,15 \cdot 10^{-2}$  моль/л готовили из навески осмиевой кислоты, растворяя ее в 1 М NaOH. Концентрацию осмия устанавливали иодометрическим титрованием [13]. Рабочие растворы тетраоксида осмия с концентрациями  $3,9 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,9 \cdot 10^{-5}$  и  $3,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л готовили в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора 0,001 М  $H_2SO_4$ .

Для контроля правильности результатов анализа использовали стандартные образцы никелевого концентрата (КН-1) ГСО 1702-86, медного концентрата (КМ-1) ГСО 1701-86, сульфидной медно-никелевой руды (ВП-2) ГСО 927-85, сульфидной медно-никелевой руды (ВТ-1) ГСО 929-86.

### Методика эксперимента

Для перевода осмия в раствор навеску пробы массой 1 г сплавляют с трехкратным избытком пероксида натрия. При этом образуются водорастворимые осматы. Плав выщелачивают дистиллированной водой, помещают в перегонную колбу, постепенно нейтрализуют раствор примерно 10 мл концентрированной серной кислоты (1:1) и отгоняют при температуре 105...110 °С в течение 30...40 мин. В перегонную колбу по каплям добавляют 10...15 мл окислителя (в данном случае 30 % пероксид водорода) для оптимизации процесса образования  $OsO_4$ . Поскольку  $OsO_4$  отгоняется совместно с водяным паром, то во избежание разбавления поглотителя между перегонной колбой и приемниками ставят ловушку с дистиллированной водой, подкисленной  $HClO_4$ . За 5 мин до окончания процесса отгонки ловушку нагревают до 80...90 °С. В течение всей отгонки через систему прокачивают воздух. Образующийся в процессе отгонки  $OsO_4$  улавливается в двух приемниках в 0,001 М  $H_2SO_4$ . Во время отгонки оба приемника охлаждают смесью

воды со льдом. После такой пробоподготовки осмий находится в растворе в форме  $\text{OsO}_4$ .

После отгонки содержимое приемников объединяют и промывают приемники 2...4 мл 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор из приемников и промывные воды переносят в градуированную пробирку емкостью 20 мл и разбавляют до метки 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отбирают аликвотную часть раствора (5 мл), добавляют 4,5 мл 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Определяют содержание осмия в пробе методом вольтамперометрии или инверсионной вольтамперометрии при 293 К.

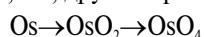
### Результаты и их обсуждение

Электрохимическое восстановление  $\text{OsO}_{4\text{aq}}$  на различных типах графитовых электродов протекает в две стадии [7]: на первом этапе идет образование малорастворимого диоксида осмия, который в дальнейшем электрохимически восстанавливается до металла



На вольтамперных кривых наблюдается один катодный пик при концентрации  $\text{OsO}_4$  в анализируемом растворе меньше  $7,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л при потенциале 0,05 В, а при концентрациях  $\text{OsO}_4$  больше  $7,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л наблюдаются два катодных пика, один при потенциале 0,1 В, другой около -0,2 В.

Дальнейшее электрохимическое окисление образующегося осмия также имеет две стадии: металлический осмий окисляется до диоксида осмия, который при изменении потенциала окисляется до тетраоксида осмия. При этом на вольтамперных кривых электроокисления осмия наблюдаются два пика: один при 0,4 В, другой при 0,65 В

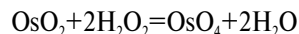


На рис. 1 представлена характерная циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления  $\text{OsO}_4$  и электроокисления полученного на электроде осадка.

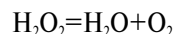
Картина несколько меняется, если ввести в фоновый электролит пероксид водорода. На вольтамперных кривых электровосстановления  $\text{OsO}_4$  на фонах, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ , наблюдается один катодный пик электрохимического восстановления  $\text{OsO}_4$  при потенциале -0,1 В, который значительно превышает по величине пик электровосстановления  $\text{OsO}_4$  без добавления в фоновый электролит пероксида водорода (рис. 2). При значительном увеличении концентрации  $\text{OsO}_4$  в исследуемом растворе катодный пик раздваивается, при этом потенциалы пиков -0,3 и -0,15 В. На основе полученных данных можно сделать вывод, что процесс электровосстановления  $\text{OsO}_4$  на фонах, содержащих пероксид водорода, протекает в две стадии.

На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что процесс электровосстановления  $\text{OsO}_4$  происходит по ЕС(R)Е-механизму. То есть, помимо

электрохимических реакций (\*) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  также наблюдается и химическое взаимодействие  $\text{OsO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием  $\text{OsO}_4$ , который, в свою очередь, принимает участие в электрохимическом восстановлении. За счет дополнительного образования  $\text{OsO}_4$  на катодной вольтамперограмме наблюдается увеличение пика электровосстановления  $\text{OsO}_4$



Параллельно, в процессе электрохимического восстановления тетраоксида осмия в растворе происходит разложение пероксида водорода по реакции:



Наличие в растворе соединений осмия ускоряет процесс разложения пероксида водорода. Образующийся при этом кислород способен адсорбироваться на рыхлых осадках  $\text{Os}$  и  $\text{OsO}_2$ , образующихся на электроде в процессе электрохимического восстановления тетраоксида осмия.

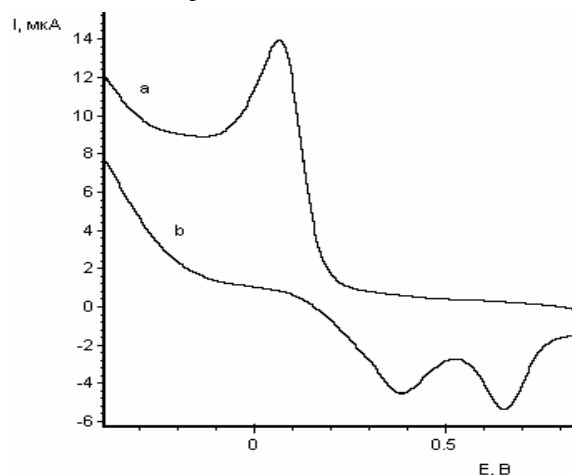


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления  $\text{OsO}_4$  (a) и электроокисления полученного на электроде осадка (b): фон 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{OsO}_4} = 3,94 \cdot 10^{-6}$  моль/л

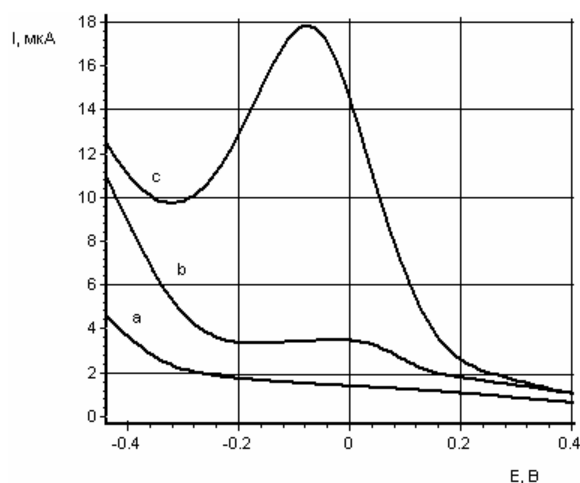


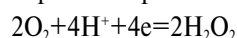
Рис. 2. Вольтамперные кривые электровосстановления  $\text{OsO}_4$ : a) фон 0,001 М серная кислота; b)  $C_{\text{OsO}_4} = 3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л; c)  $C_{\text{OsO}_4} = 3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,4$  моль/л

При дальнейшем электрохимическом окислении на вольтамперограмме наблюдается «обратный» двойной пик.

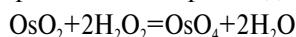
Проведенные исследования по определению природы «обратного» пика показали, что «обратный» пик наблюдается при использовании в качестве фоновых электролитов 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ). На основании этого высказано предположение, что формирование «обратного» пика связано с протеканием химических и электрохимических реакций.

Осажденный на электроде металлический осмий электрохимически окисляется до  $\text{OsO}_2$ .

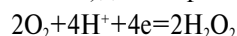
При этом кислород, осажденный на Os, восстанавливается; на вольтамперной кривой окисления регистрируется первый «обратный» пик:



При дальнейшем изменении потенциала диоксид осмия электрохимически окисляется до тетраоксида осмия. В то же время диоксид осмия может химически взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием тетраоксида осмия:

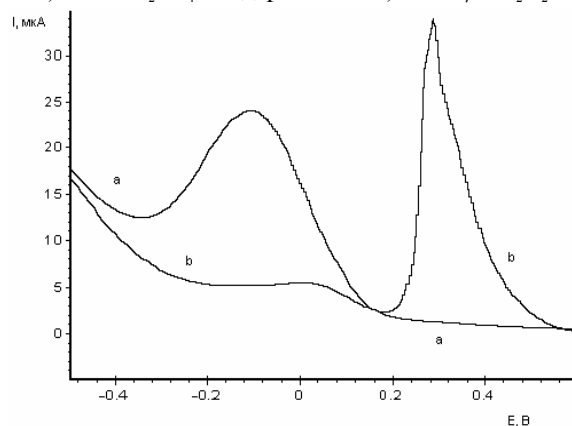


При этом кислород, адсорбированный на осадке  $\text{OsO}_2$ , восстанавливаясь, дает второй «обратный» пик:



То есть при электроокислении образовавшихся на электроде осадков Os и  $\text{OsO}_2$  на вольтамперограмме наблюдаются пики электровосстановления кислорода, адсорбированного на этих осадках.

На рис. 3 показана циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления  $\text{OsO}_4$  (a) и электроокисления полученного осадка на электроде (b): фон 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с содержанием 0,4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

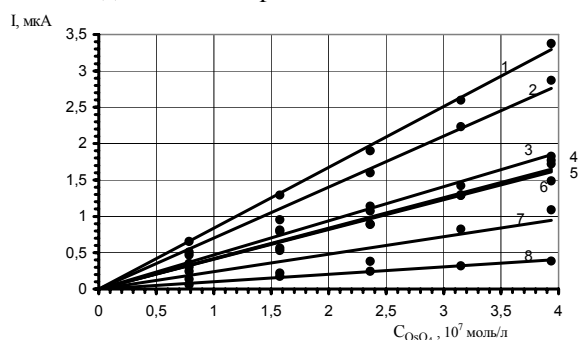


**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления  $\text{OsO}_4$  (a) и электроокисления полученного осадка на электроде (b): фон 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,4$  моль/л,  $C_{\text{OsO}_4}=3,94 \cdot 10^{-6}$  моль/л

Для определения  $\text{OsO}_4$  в работах Л.А. Швец [7, 14–16] было предложено использование в качестве фоновых электролитов 0,01 М  $\text{HCOOH}$  и 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Использование 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также было пред-

ложено для определения  $\text{OsO}_4$  по обратным анодным пикам в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  методом ИВА [9]. В работе [10] предложено использовать для вольтамперометрического определения  $\text{OsO}_4$  в качестве фоновых электролитов 0,05 М фосфатный буфер (pH=5,5).

На рис. 4 приведены зависимости тока электровосстановления  $\text{OsO}_4$  на различных фоновых электролитах, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На рисунке качественно видно, что наибольший коэффициент чувствительности при определении осмия методом вольтамперометрии достигается при использовании в качестве фоновых электролитов 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 0,4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Исходя из этого, мы считаем данный электролит оптимальным.



**Рис. 4.** Градуировочные зависимости электровосстановления  $\text{OsO}_4$  на различных фоновых электролитах, содержащих пероксид водорода ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,4$  моль/л): 1) 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) 0,4 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3) 0,05 М фосфатный буфер (pH=5,5); 4) 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5) 0,1 М  $\text{HCl}$ ; 6) 0,01 М  $\text{HCOOH}$ ; 7) 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 8) 0,1 М  $\text{HNO}_3$

Использование в качестве фоновых электролитов серной кислоты с пероксидом водорода снижает предел обнаружения при анализе осмия в пробах по сравнению с электролитом без пероксида водорода на 7 % при ВА и на 11 % при ИВА (табл. 1). Одновременно расширяется диапазон определяемых содержаний осмия как в методе ВА, так и в методе ИВА.

**Таблица 1.** Метрологические характеристики методов ВА и ИВА при определении осмия с использованием в качестве фоновых электролитов 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с содержанием 0,4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ . S – относительное отклонение

| Характеристика, моль/л | Метод ВА                |       |                                                |      | Метод ИВА               |       |                                                |       |
|------------------------|-------------------------|-------|------------------------------------------------|------|-------------------------|-------|------------------------------------------------|-------|
|                        | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | S, %  | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ | S, % | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | S, %  | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ | S, %  |
| Предел обнаружения     | $3,00 \cdot 10^{-8}$    | 10,65 | $2,10 \cdot 10^{-9}$                           | 9,87 | $7,60 \cdot 10^{-9}$    | 11,34 | $8,00 \cdot 10^{-10}$                          | 11,48 |
| Нижняя граница         | $7,00 \cdot 10^{-7}$    | 9,57  | $2,10 \cdot 10^{-8}$                           | 8,68 | $2,40 \cdot 10^{-8}$    | 8,21  | $4,70 \cdot 10^{-9}$                           | 7,33  |
| Верхняя граница        | $3,12 \cdot 10^{-4}$    | 5,87  | $3,90 \cdot 10^{-3}$                           | 4,07 | $2,36 \cdot 10^{-7}$    | 4,76  | $3,24 \cdot 10^{-4}$                           | 3,29  |

Методика определения содержания осмия в пробах методами ВА и ИВА с использованием в качестве фоновых электролитов 0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с содержанием 0,4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ , проверена на стандартных образцах. При расчете использовался метод стандартных добавок. Результаты анализов приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Результаты определения осмия в стандартных образцах методами ВА и ИВА

| Объект анализа | Аттестованное содержание осмия, моль/л    | Найдено осмия, моль/л                     |                                           |
|----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                |                                           | Метод ВА                                  | Метод ИВА                                 |
| КН-1           | $7,2 \cdot 10^{-6} \pm 1,2 \cdot 10^{-6}$ | $6,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$ | $7,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$ |
| КМ-1           | $2,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,3 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ |
| ВП-2           | $2,0 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,8 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ |
| ВТ-1           | $2,4 \cdot 10^{-6} \pm 1,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ |

Определению осмия методом ВА мешают практически все компоненты проб. Не влияют на пик электровосстановления осмия только рутений, иридий и золото.

В методе ИВА определению осмия мешают большинство благородных металлов, находящихся в пробе, за исключением иридия и рутения. Содержащиеся в пробе неблагородные металлы мешают определению незначительно.

На основании проведенных исследований в качестве подготовки пробы к определению был выбран метод дистилляционного отделения осмия по методике [11].

### Выводы

Усовершенствованы методики определения содержания осмия (8+) в сульфидных медно-никелевых рудах, медных и никелевых концентратах методами вольтамперометрии и инверсионной воль-

тамперометрии за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода.

Установлено, что механизм электровосстановления тетраоксида осмия протекает по ЕС(R)Е-механизму. При инверсионной вольтамперометрии формирование «обратного» пика обусловлено электровосстановлением кислорода с осадков металлического осмия и его диоксида.

Оптимальным фоновым электролитом для определения содержаний осмия методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии является 0,001 М серная кислота, содержащая 0,4 моль/л пероксида водорода.

Показано, что добавка пероксида водорода в фоновый электролит обеспечивает снижение предела обнаружения осмия в пробах на 7 % при вольтамперометрическом определении и на 11 % при инверсионном вольтамперометрическом определении с одновременным расширением области определяемых концентраций.

Предел обнаружения осмия методом вольтамперометрии  $2,1 \cdot 10^{-9}$  моль/л с погрешностью 9,9 %. Предел обнаружения осмия методом инверсионной вольтамперометрии  $8,0 \cdot 10^{-10}$  моль/л с погрешностью 11,5 %.

Рекомендуется использование вольтамперометрического метода при содержаниях осмия в пробах  $2,1 \cdot 10^{-8} \dots 3,90 \cdot 10^{-3}$  моль/л и инверсионно-вольтамперометрического метода при содержаниях  $4,7 \cdot 10^{-10} \dots 3,24 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами // Журнал общей химии. — 2004. — Т. 74. — № 8. — С. 796–799.
- Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Орлова В.А., Шумская Т.В., Горбачева С.А. Определение следовых количеств осмия в природных объектах // Журнал аналитической химии. — 2004. — Т. 59. — № 9. — С. 982–987.
- Хомутова Е.Г., Рысев А.П. Определение осмия в сложных объектах кинетическим методом без отделения от основы // Заводская лаборатория. — 1995. — Т. 61. — № 11. — С. 1–3.
- Хомутова Е.Г., Рысев А.П. Кинетическое определение микроколичеств осмия без отделения от матрицы дистилляцией // Журнал аналитической химии. — 1996. — Т. 51. — № 5. — С. 514–517.
- Balcerzak M., Swiecicka E. Rapid simultaneous determination of ruthenium and osmium in aqueous solutions of their tetroxides by second-order derivative spectrophotometry // Anal. Chim. Acta. — 1997. — V. 349. — № 1–3. — P. 53–57.
- Taddia M., Lucano C., Juris A. Analytical characterization of supramolecular species — determination of ruthenium and osmium in dendrimers by electrothermal atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. — 1998. — V. 375. — № 3. — P. 285–292.
- Колпакова Н.А., Швеиц Л.А. Выбор индикаторного электрода для инверсионно-вольтамперометрического определения осмия // Заводская лаборатория. — 1986. — Т. 52. — № 12. — С. 4–6.
- Касиков А.Г. Электрохимическое поведение тетраоксида осмия на платиновом электроде в растворе некоторых кислот // В кн.: Исследования по физико-химическим основам технологии переработки сырья / Под ред. С.И. Печенюк. — Л.: Наука, 1983. — С. 28–38.
- Колпакова Н.А., Каминская О.В., Яговкина Е.В. Определение осмия в минеральном сырье методом кинетической инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 1998. — Т. 64. — № 4. — С. 9–12.
- Ensafi Ali A., Zarei K. Determination of ultratrace amounts of osmium using catalytic wave of  $\text{OsO}_4$ -bromate system by voltammetric method // Anal. Sci. — 1999. — V. 15. — № 9. — P. 851–855.
- Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 1. — М.: Мир, 1969. — 192 с.
- Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. — М.: Химия, 1972. — 192 с.
- Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Кн. II. Количественный анализ. — М.: Химия, 1975. — 320 с.
- Швец Л.А., Колпакова Н.А. Определение осмия методом ИВА в технологических продуктах // Журнал аналитической химии. — 1987. — Т. 42. — № 10. — С. 1858–1862.
- Колпакова Н.А., Швеиц Л.А., Стромберг А.Г. Электрохимическое поведение тетраоксида осмия в кислых средах // Электрохимия. — 1992. — Т. 28. — № 5. — С. 736–745.
- Швец Л.А. Электрохимическое поведение осмия на твердых электродах и его инверсионно-вольтамперометрическое определение в промышленных объектах: Дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 1987. — 213 с.