

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет

E-mail: inosine@yandex.ru

Исследованы условия электроконцентрирования Bi (III) на поверхность ртутных и углеродсодержащих электродов. Изучено влияние Cu (II) , Au (III) , Pt (IV) на вольтамперограммы кривых электроокисления висмута. Показано, что в присутствии в осадке Au (III) или Pt (IV) при использовании углеродсодержащих электродов на анодных вольтамперных кривых, появляются дополнительные пики, мешающие определению висмута. Исследовано, как влияет потенциал электроконцентрирования на возможность инверсионно-вольтамперометрического определения Bi (III) с ртутным пленочным электродом в растворах, содержащих Cu (II) . Для определения Bi (III) в присутствии Cu (II) рекомендован потенциал электроконцентрирования $-0,2 \text{ В}$. Полученные данные использованы при разработке методики определения висмута методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье после экстракционного выделения дитизоната Bi (III) хлороформом.

Ключевые слова:

Висмут, определение висмута, инверсионная вольтамперометрия, минеральное сырье, висмутсодержащие руды.

В природном минеральном сырье обычно содержание висмута не значительно, поэтому месторождения его не имеют самостоятельного значения. Сведения по его содержанию в земной коре от 0,1 до 0,01 г/т.

Большинство известных методов анализа, используемых для определения висмута в висмутсодержащих рудах и концентратах, характеризуются низкой селективностью, трудоемкостью и недостаточным пределом обнаружения [1–5]. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) для определения висмута в рудах до сих пор не использовался.

Целью данной работы было исследовать возможность определения Bi (III) методом инверсионной вольтамперометрии в висмутсодержащих рудах и концентратах.

Экспериментальная часть

Все исследования проводили с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 (г. Томск) [6]. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось за счет вибрации индикаторных электродов. Деаэрирование растворов не производилось.

Электроконцентрирование Bi (III) проводили на поверхность ртутно-пленочного электрода (РПЭ), полученного нанесением пленки ртути (1...10 мкм) на электропроводящую подложку в виде цилиндра из серебра [7]. В этом случае восстановленный металл образует истинную амальгаму. Для электроконцентрирования Bi (III) использовали углеродсодержащие электроды (стеклоуглерод, импрегнированный полиэтиленом графит), где осадок на поверхности электрода представляет собой металлическую фазу. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода, проводили используя анодную поляризацию электрода в течение 60 с при 0,05 или 0,5 В.

В работе [8] показано, что оптимальными для определения Bi (III) являются кислые фоны: 0,5...1 М HCl и 0,5...1 М HNO_3 .

На рис. 1 представлены циклические вольтамперные кривые Bi (III) , полученные с использованием ртутно-пленочного электрода (РПЭ). Близость потенциалов пиков катодного и анодного процессов указывает на обратимость электродного процесса, когда лимитирующей стадией электродного процесса является доставка деполяризатора к электродной поверхности. Электролиз проводили при потенциале электроконцентрирования $E_c = -1 \text{ В}$, времени электролиза $\tau_c = 120 \text{ с}$, скорости развертки потенциала $W = 80 \text{ мВ/с}$. При электроокислении амальгамы висмута на анодных вольтамперных кривых наблюдался пик при потенциале $-0,05 \text{ В}$ (рис. 1).

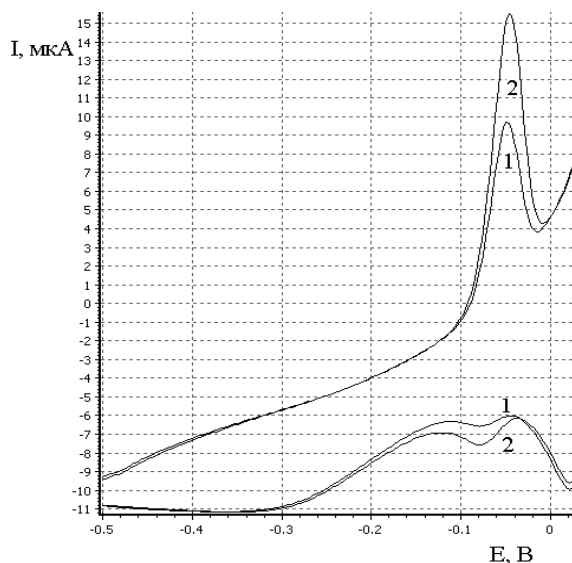


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Bi (III) на ртутно-пленочном электроде. Условия опытов: $E_c = -1 \text{ В}$; $\tau_c = 120 \text{ с}$; $W = 80 \text{ мВ/с}$. $C_{\text{Bi(III)}}$, мг/дм³: 1) 0,02; 2) 0,04

Для ИВ-определения Bi (III) можно использовать углеродсодержащие электроды, например, стеклоуглеродный электрод или импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод, подготовленный по методике [7]. Электроокисление осадков висмута с поверхности таких электродов происходит при более положительных потенциалах, чем на ртутных электродах (рис. 2).

Проводились исследования влияния ионов ряда металлов, присутствующих в анализируемой пробе, на анодный пик электроокисления осадков висмута с этими металлами. Определению Bi (III) методом ИВ при использовании РПЭ не мешают электроотрицательные элементы (Pb (II) , Cd (II) , Tl (I) и др.). Определение Bi (III) возможно при 100-кратном избытке ионов Au (III) , Pd (II) и при 50-кратном избытке ионов Pt (IV) . 100-кратные избытки Ag (I) и Sb (III) мешают определению Bi (III) методом ИВ. Наиболее мешающими ИВ-определению Bi (III) являются ионы меди Cu (II) , потому что аналитический сигнал Cu (II) регистрируется в области потенциалов близкой к потенциалу висмуту.

При использовании графитовых электродов на более значительное влияние на максимум тока электроокисления висмута оказывают медь и благородные металлы: Ag (I) , Au (III) , Pt (IV) и др. На рис. 2 приведены вольтамперограммы электроокисления осадков висмут-платина с поверхности импрегнированного графитового электрода.

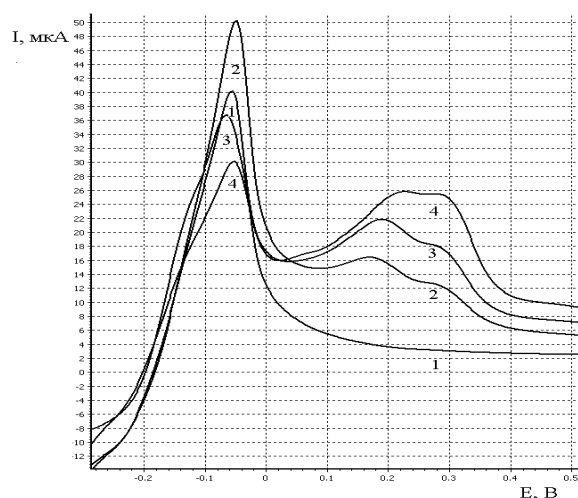


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-платина с поверхности импрегнированного графитового электрода. Условия опытов: фон $0,05 \text{ M HCl}$; $E_s = -1,1 \text{ В}$; $\tau_s = 60 \text{ с}$; $W = 80 \text{ мВ/с}$; $C_{\text{Bi (III)}} = 1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Pt (IV)}}$, мг/дм^3 : 1) 0; 2) 0,01; 3) 0,02; 4) 0,03

Как видно из рис. 2, на анодной вольтамперной кривой наблюдаются пики электроокисления висмута, осажденного на поверхность графитового электрода ($E_n = -0,1 \text{ В}$), и три дополнительных пика ($E_{n1} = +0,1 \text{ В}$, $E_{n2} = +0,2 \text{ В}$, $E_{n3} = +0,3 \text{ В}$), которые обусловлены селективным электроокислением вис-

мута из различных по составу интерметаллических соединений (ИМС) с платиной*. Полученные данные свидетельствуют о том, что на стадии электроконцентрирования осадка на электроде образуется сложная фазовая структура, состоящая из висмута и сплавов висмута с платиной. При увеличении в растворе концентрации Pt (IV) ток электроокисления висмута уменьшается, а токи электроокисления висмута из ИМС с платиной увеличиваются. Однако оценивать содержание Bi (III) по току какого-либо пика затруднительно.

Проведенные исследования показали, что для ИВ-определения Bi (III) в висмут-золото-платиновом минеральном сырье оптимальным является РПЭ, где мешающее влияние матрицы пробы минимально. Ток анодного пика висмута с использованием этого электрода пропорционален концентрации Bi (III) в растворе в интервале содержаний от 10^{-3} до $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Если проводить электроконцентрирование Bi (III) при оптимальном для анализа потенциале электролиза $-1,1 \text{ В}$, то наибольшее мешающее влияние на максимум тока электроокисления висмута оказывают Cu (II) . Изучение зависимости тока анодного пика висмута от потенциала электроконцентрирования при использовании РПЭ выявило особенность: возможно электроконцентрирование ионов Bi (III) при более положительном потенциале $-0,2$ (рис. 3). Использование в анализе этого потенциала электроконцентрирования несколько снижает нижний предел определяемых содержаний Bi (III) , но позволяет практически полностью устранить мешающее влияние ионов Cu (II) .

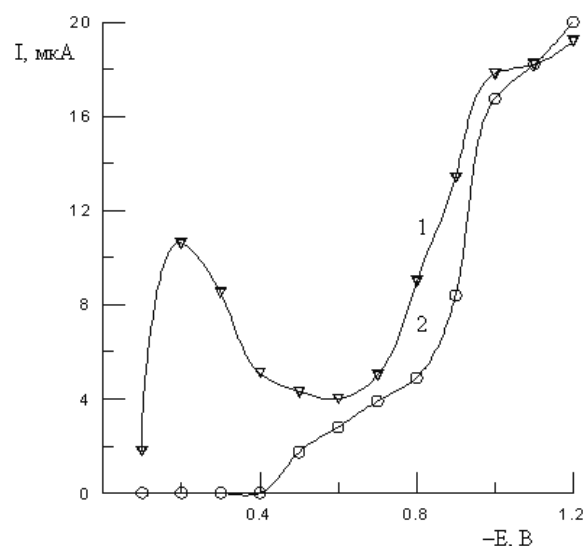


Рис. 3. Зависимость тока электроокисления осадков висмута и меди от потенциала электроконцентрирования. Условия опытов: $E_s = -1 \text{ В}$; $\tau_s = 100 \text{ с}$; $C_{\text{Bi (III)}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Cu (II)}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$; 1) Bi (III) ; 2) Cu (II)

Для устранения мешающего влияния матрицы пробы использовали экстракционное выделение

* Согласно данным [9], висмут с платиной образует интерметаллические соединения: BiPt , Bi_2Pt и BiPt_2 .

дитизоната Bi (III) хлороформом [10]. Для устранения соэкстракции Cu (II) в раствор вводили тартрат-ионы [11]. Экстракционное извлечение Bi (III) близкое к 100 % наблюдается в растворе с pH 9...11.

Таким образом, подготовка пробы к ИВ-определению Bi (III) в минеральном сырье сводится к разложению пробы концентрированной азотной кислотой с последующей экстракцией дитизоната Bi (III) хлороформом. Реэкстракцию висмута из органического слоя проводили 0,5 М азотной кислотой.

Правильность методики ИВ-определения Bi (III) в минеральном сырье проверена методом анализа стандартных образцов (табл. 1) и методом сравнения результатов ИВ-определения Bi (III) с данными масс-спектрометрического (МС ICP) метода (табл. 2). Масса навески во всех опытах составляла 1 г.

Таблица 1. Результаты ИВ-определения Bi (III) в стандартных образцах

Стандартный образец	Содержание висмута в стандартном образце, г/т	Найдено висмута, г/т
СРСЛ-1	0,15±0,06	0,14±0,05
3594-86	3,70±1,50	3,30±0,66
ШТ-1	3,90±1,70	3,60±0,65

Таблица 2. Результаты определения Bi (III) в минеральном сырье

Месторождение	Руда	№ пробы	С, г/т ИВА	С, г/т МС ICP
Колгутинское	Молибденово-редкометалльно-вольфрамовая	9967	432,0±59,4	468±63
Синюхинское 1	Скарново-золоторудная	45	260,8±44,6	232±31
Синюхинское 2	Скарново-золоторудная	62-1	330,0±56,5	352±47

Метод использован нами для ИВ-определения висмута в молибденово-редкометалльных-вольфрамовых рудных концентратах Колгутинского и в золоторудных концентратах Синюхинского месторождений (Горный Алтай). Рудный концентрат (обогащенная руда) получена в результате предва-

рительной переработки нескольких рудных тел на обогатительных фабриках.

Как видно из табл. 2, полученные результаты ИВ-определения висмута находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (МС ICP).

Выводы

1. Исследованы условия электроконцентрирования Bi (III) на поверхность ртутных и углеродсодержащих электродов.
2. Изучено влияние Au (III), Pt (IV) на максимумы тока электроокисления висмута. Показано, что в присутствии в осадке золота или платины при использовании углеродсодержащих электродов на анодных вольтамперных кривых появляются дополнительные пики, мешающие определению висмута. Нами высказано предположение, что эти максимумы вольтамперной кривой висмута обусловлены селективным электроокислением висмута из интерметаллического соединения с благородными металлами.
3. Установлено влияние потенциала электроконцентрирования на инверсионно-вольтамперометрическое определение Bi (III) на ртутном пленочном электроде в растворах, содержащих ионы Cu (II). Для определения Bi (III) в присутствии Cu (II) рекомендован потенциал электроконцентрирования –0,2 В.
4. Полученные данные использованы при разработке методики ИВ-определения висмута в минеральном сырье после экстракционного выделения дитизоната Bi (III) хлороформом. Правильность проводимых определений показана по результатам анализа стандартных образцов и методом сравнения результатов ИВ-определения с данными, полученными методом масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 09-09-12088-офи.) и (№ 06-05-64091)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. – М.: Наука, 1953. – 381 с.
2. Acar O., Kilic Z., Turker A. Determination of bismuth, indium and lead in geological and sea-water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with nickel-containing chemical modifiers // Anal. chim. acta. – 1999. – V. 382. – № 3. – P. 329–338.
3. Das Arabinda K., Chakraborty Ruma, Cervera Luisa M. Analytical techniques for the determination of bismuth in solid environmental samples // TRAC: Trends Anal. Chem. – 2006. – V. 25. – № 6. – P. 599–608.
4. Liu K., Wu Q.G. Differential pulse anodic-stripping voltammetric determination of trace bismuth in minerals with nafion mercury film modified electrode // Electroanalysis. – 1992. – V. 4. – № 5. – P. 569–573.
5. Main Jiang, Fanchang Meng, Cheng Gong, Zhao Zaofan Simultaneous determination of bismuth and lead by single-sweep polarography of the glyoxalbis (2-hydroxyanil) c complexes // Analyst. – 1990. – V. 115. – № 1. – P. 49–51.
6. Анализатор вольтамперометрический ТА-4. Сертификат об

- утверждении типа средств измерений RU.C.34.007.A № 15550. Госуд. реестр № 25353-03.
7. Захарова Э.А., Акенеев Ю.А., Слепченко Г.Б. Электроды в вольтамперометрии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 58 с.
8. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение ионов висмута в различных средах методом инверсионной вольтамперометрии // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Матер. XVII Росс. научн. конф. – г. Екатеринбург, 17–20 апреля 2007. – Екатеринбург, 2007. – С. 70–71.
9. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3-х томах: Т. 1 / Под общ. ред. акад. РАН И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
10. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракции в аналитической химии. – Л.: ГНТИ ХТ, 1960. – 311 с.
11. Иваницhev Г. Дитизон и его применение. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 450 с.

Поступила 11.03.2009 г.