

На правах рукописи

Сечина Ася Александровна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАОКСИДА ОСМИЯ МЕТОДАМИ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ПРИСУТСТВИИ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук,
профессор Колпакова Н.А.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук,
профессор Мокроусов Г.М.

кандидат химических наук,
с.н.с. Зарубина Р.Ф.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Северская государственная
технологическая академия
(г. Северск)

Защита состоится «23» мая 2007 г. в 16 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.269.04 при Томском политехническом
университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета по адресу: г. Томск,
ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан «20» апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность

Осмий является наиболее редким и дорогостоящим металлом платиновой группы. Постоянно расширяющаяся область использования осмия в химической и фармакологической промышленности требует увеличения добычи этого металла и разведки новых месторождений. Относительное его содержание в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-7}$ %. В природе он, как и иридий, родий и рутений сопутствует основным платиновым металлам – платине и палладию. При этом он характеризуется значительным рассеянием по горным породам. Для анализа содержания осмия в горных породах необходимы высокочувствительные и точные методы.

В настоящее время разработано значительное количество различных методов определения осмия в минеральном сырье. К основным из них относятся спектрофотометрические, кинетические, спектральные, флуориметрические методы анализа.

Из литературных данных известно, что для определения тетраосмата перспективны электрохимические методы анализа, такие как вольтамперометрия и инверсионная вольтамперометрия. Они отвечают требованиям определения тетраоксида осмия по пределу обнаружения и диапазону определяемых концентраций, а так же по простоте проводимых определений.

Несмотря на то, что уже существует ряд работ, посвященных вольтамперометрическому определению осмия, до сих пор проводятся исследования по усовершенствованию методик его определения в минеральном сырье. Особое внимание уделяется проведению исследований по снижению предела обнаружения осмия и увеличению избирательности определения. В середине 90-х годов Колпаковой Н.А. с сотрудниками было обнаружено появление «обратных» пиков на вольтамперных кривых при электроокислении осадков осмия в присутствии пероксида водорода, которые пропорционально зависели от концентрации тетраоксида осмия в растворе. Это позволяет использовать «обратные» пики для количественного определения содержания осмия в пробах и значительно снизить предел определения осмия методом инверсионной вольтамперометрии.

Несмотря на то, что о наличии «обратных» пиков при электрохимическом определении тетраоксида осмия ранее упоминалось в работах Колпаковой Н.А., специальных исследований, посвященных определению природы «обратного» пика, не проводилось.

Исследование влияния пероксида водорода на вольтамперные кривые электровосстановления и электроокисления тетраоксида осмия способствует определению причин возникновения «обратного» пика, что дает возможность разработки высокочувствительных вольтамперометрических и инверсионно-вольтамперометрических методов определения осмия в рудах и продуктах их переработки.

Целью работы было исследование электрохимического поведения тетраоксида осмия методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить механизмы процессов электровосстановления тетраоксида осмия и электроокисления осадков осмия с электрода при использовании фонового электролита, содержащего пероксид водорода;
- установить причину появления «обратных» пиков на вольтамперных кривых электроокисления осадков осмия в растворах, содержащих пероксид водорода;
- выбрать оптимальные условия определения тетраоксида осмия методом вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам;
- разработать методику определения тетраоксида осмия в рудах и продуктах их переработки, используя фоновые электролиты, содержащие пероксид водорода, методом вольтамперометрии;
- разработать методику определения тетраоксида осмия в природных водах, в сульфидных медно-никелевых рудах и в золоторудном минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам.

Научная новизна

- Впервые экспериментально исследованы процессы электровосстановления тетраоксида осмия и электроокисления осадков осмия с электрода при использовании фоновых электролитов, содержащих пероксид водорода. Установлено, что в процессе электровосстановления тетраоксида осмия пероксид водорода действует как окислитель, способствующий появлению каталитического тока электровосстановления тетраоксида осмия.
- При электроокислении осадка осмия впервые зафиксировано появление «обратных» пиков на анодной вольтамперной кривой электроокисления осадка в различных фоновых электролитах, содержащих пероксид водорода. Выдвинуто предположение о природе «обратных» пиков, которые обусловлены восстановлением кислорода, полученного при каталитическом разложении пероксида водорода на оксидах осмия.
- Установлена возможность использования «обратных» пиков в аналитическом контроле содержания осмия.

Практическая значимость

- Разработана методика определения содержания осмия в пробах питьевых, природных и сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам с пределом обнаружения $8 \cdot 10^{-11}$ %.

- Разработана методика определения содержания осмия в рудах и продуктах их переработки методом вольтамперометрии при использовании фонового электролита, содержащего пероксид водорода, с пределом обнаружения $1.75 \cdot 10^{-9}$ %.
- Разработана методика определения содержания осмия в рудах и продуктах их переработки методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам, отличающаяся от ранее известной методики инверсионно-вольтамперометрического определения осмия более низким пределом обнаружения тетраоксида осмия ($8 \cdot 10^{-11}$ %).

На основе проведенных исследований разработаны методические указания МУ 31-09/04 «Количественный химический анализ проб питьевых, природных и сточных вод, минерального сырья на содержание осмия» совместно с ООО «НПП Томьаналит» Томского политехнического университета.

Методики анализа содержания осмия методом инверсионной вольтамперометрии в природных водах, рудах и продуктах их переработки по «обратным» пикам внедрены в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» при ТПУ (г. Томск), а также в лаборатории химического анализа института АмурКНИИ АНЦ ДВО РАН (г. Благовещенск).

На защиту выносятся

- Результаты исследования вольтамперных кривых электровосстановления тетраоксида осмия и электроокисления осадков осмия с поверхности графитового электрода в присутствии пероксида водорода;
- интерпретация причин увеличения тока при электровосстановлении тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода;
- интерпретация причин появления на вольтамперных кривых электроокисления осадка осмия «обратного» пика;
- методика количественного определения осмия по «обратным» пикам;
- результаты вольтамперометрического определения тетраоксида осмия в стандартных образцах сульфидных и медно-никелевых руд и шламов, содержащих платиновые металлы и продукты их переработки;
- результаты инверсионно-вольтамперометрического определения осмия по «обратным» пикам в стандартных образцах сульфидных и медно-никелевых руд и продуктов их переработки;
- результаты инверсионно-вольтамперометрического определения осмия по «обратным» пикам в золоторудном сырье;
- результаты инверсионно-вольтамперометрического определения осмия по «обратным» пикам в природных водах.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: на X

Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2006), на Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» Химия (Москва, 2006), на XVI молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию со дня рождения профессора Кочергина В. П. (Екатеринбург, 2006), на International Congress on Analytical Sciences (Moscow, 2006), на IV международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), на XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 1 статья в центральной печати.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 162 страницах машинописного текста, включая 14 таблиц, 45 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, 3-х глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 224 наименований и приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе на основании литературных данных описаны химические свойства осмия и его соединений, методы определения микроколичеств осмия в промышленных продуктах, в том числе в присутствии пероксида водорода, электрохимическое поведение тетраоксида осмия на твердых электродах в различных фоновых электролитах и методы отделения осмия от матрицы пробы. Приведены литературные данные о природе встречающихся в вольтамперометрии «обратных» пиков, то есть пиков катодного тока при анодной развертке потенциала или пиков анодного тока при катодной развертке потенциала.

Как правило, «обратные» пики на вольтамперных кривых появляются достаточно редко. Причины появления «обратных» пиков в каждом отдельном случае различны. Следует отметить, что все приведенные в литературе механизмы являются предполагаемыми и не имеют достаточных доказательств.

В присутствии пероксида водорода «обратные» пики превышают «прямые» в 1...1.5 раза, что позволяет снизить предел обнаружения отдельного элемента. Это направление является перспективным для определения микроколичеств элементов.

Во второй главе описывается аппаратура и методика эксперимента. Исследования проводились на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе ГА-2 (ООО НПП «Техноаналит»). При интерпретации вольтамперных кривых катодный ток был принят положительным, анодный ток – отрицательным.

Подготовка пробы к анализу проводилась дистилляционным отделением от матрицы пробы с предварительным окислительным плавлением.

Концентрация осмия определялась методом стандартных добавок по общепринятой методике. Правильность методики определения осмия подтверждалась методом «введено-найдено» и сравнением с данными, полученными при анализе стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки.

Глава 3 посвящена изучению процесса электровосстановления тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода.

Исследование устойчивости соединений Os (VIII) в водных растворах электролитов во времени по тангенсу угла наклона прямых $I - t$ и воспроизводимости получаемых в различные промежутки времени результатов показало, что наилучшим образом удерживает тетраоксид осмия раствор $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержащий $0.44 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$.

При выборе фонового электролита проводились исследования по определению коэффициентов чувствительности различных фоновых электролитов (рис. 1) и воспроизводимости полученных результатов.

Сопоставив полученные экспериментальные данные по коэффициенту чувствительности, тангенсу угла наклона прямой устойчивости растворов и изменению относительной ошибки определения аналитического сигнала от продолжительности стояния раствора, в качестве фонового электролита при вольтамперометрическом определении тетраоксида осмия и поглотителя тетраоксида осмия в процессе дистилляции был выбран раствор 0.001 моль/дм^3 серной кислоты, содержащей $0.44 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$.

При электрохимическом восстановлении тетраоксида осмия на различных типах графитовых электродов в кислой среде без пероксида водорода на вольтамперограмме наблюдается один пик при потенциале 0.05 В при концентрации $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ в анализируемом растворе меньше $3.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ или два пика (при потенциалах 0.1 В и -0.2 В) при концентрациях OsO_4 больше $3.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ (рис. 2).

Введение в фоновый электролит пероксида водорода не изменяет форму вольтамперной кривой, но существенно увеличивает пики электровосстановления тетраоксида осмия (рис. 3). На вольтамперограмме наблюдается один пик при потенциале -0.1 В при концентрации тетраоксида осмия в растворе меньше $3.90 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

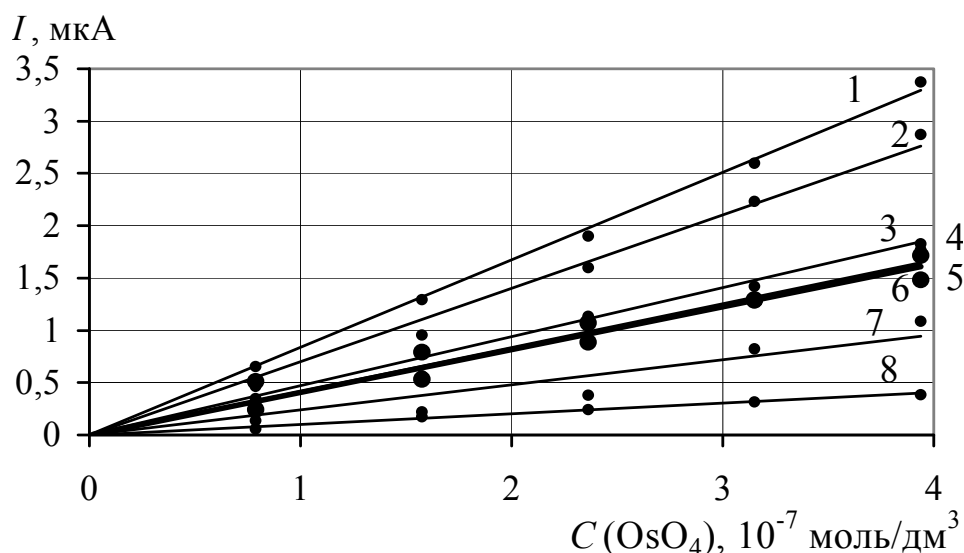


Рис. 1. Зависимости токов электровосстановления $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ от концентрации при использовании различных фоновых электролитов, содержащих пероксид водорода ($C_{\text{OsO}_4} = 3.94 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.44$ моль/дм³, $W = 0.07$ В/с): 1) 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 ; 2) 0.44 моль/дм³ H_2O_2 ; 3) 0.05 моль/дм³ фосфатный буфер ($\text{pH} = 5.5$); 4) 0.1 моль/дм³ H_2SO_4 ; 5) 0.1 моль/дм³ HCl ; 6) 0.01 моль/дм³ HCOOH ; 7) 0.1 моль/дм³ CH_3COOH ; 8) 0.1 моль/дм³ HNO_3

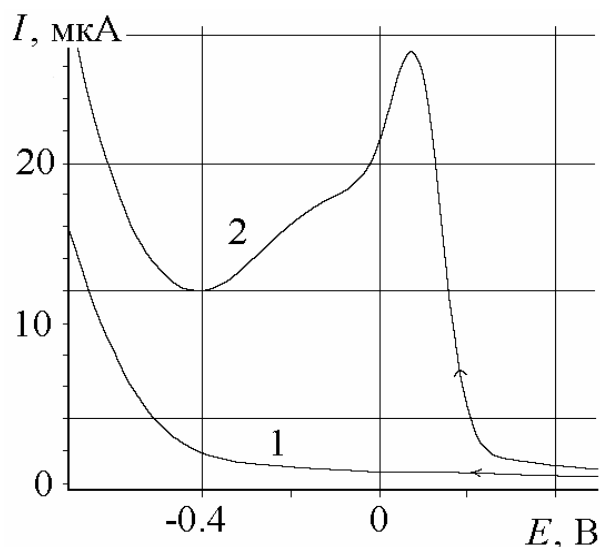


Рис. 2. Вольтамперная кривая электровосстановления тетраоксида осмия: 1) фоновый электролит 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 ; 2) фоновый электролит 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 , $C_{\text{OsO}_4} = 3.12 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $W = 0.07$ В/с

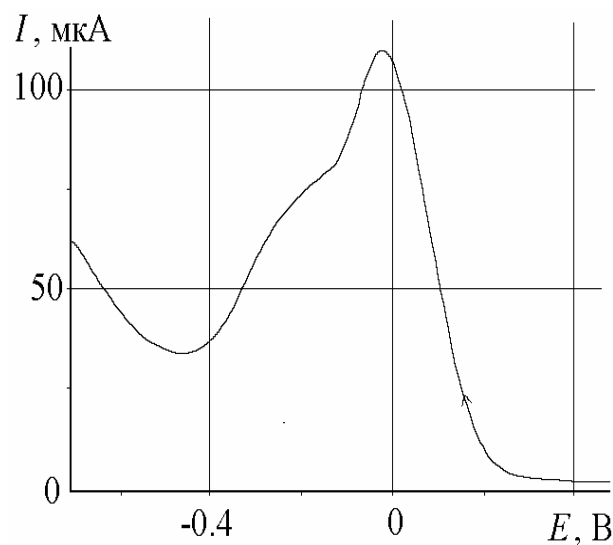


Рис. 3. Вольтамперная кривая электровосстановления $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ при использовании фоновой электролита, содержащего пероксид водорода: фоновый электролит 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 + 0.44 моль/дм³ H_2O_2 , $C_{\text{OsO}_4} = 3.90 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $W = 0.07$ В/с

При концентрации тетраоксида осмия в растворе больше $3.90 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ на катодных вольтамперных кривых электровосстановления тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода наблюдаются два пика (рис. 3). При этом потенциалы пиков несколько смещаются в катодную область (-0.05 и -0.25 В) по сравнению с пиками, полученными при использовании фонового электролита, не содержащего пероксид водорода.

Изучение влияния концентрации пероксида водорода на ток пика электровосстановления тетраоксида осмия показало, что кривая имеет предел тока, обусловленный концентрацией пероксида водорода при постоянной концентрации тетраоксида осмия в растворе (рис. 4). Кривые при различных концентрациях тетраоксида осмия в растворе имеют предел, когда увеличение концентрации пероксида водорода в растворе практически не влияет на величину полезного сигнала. Чем больше концентрация тетраоксида осмия в растворе, тем при большей концентрации пероксида водорода достигается предельное значение. Для определения более низких содержаний тетраоксида осмия в пробах методом вольтамперометрии целесообразно использовать концентрацию пероксида водорода в растворе $0.4 \dots 0.6$ моль/дм³, когда ток электровосстановления тетраоксида осмия практически не зависит от концентрации пероксида водорода в растворе.

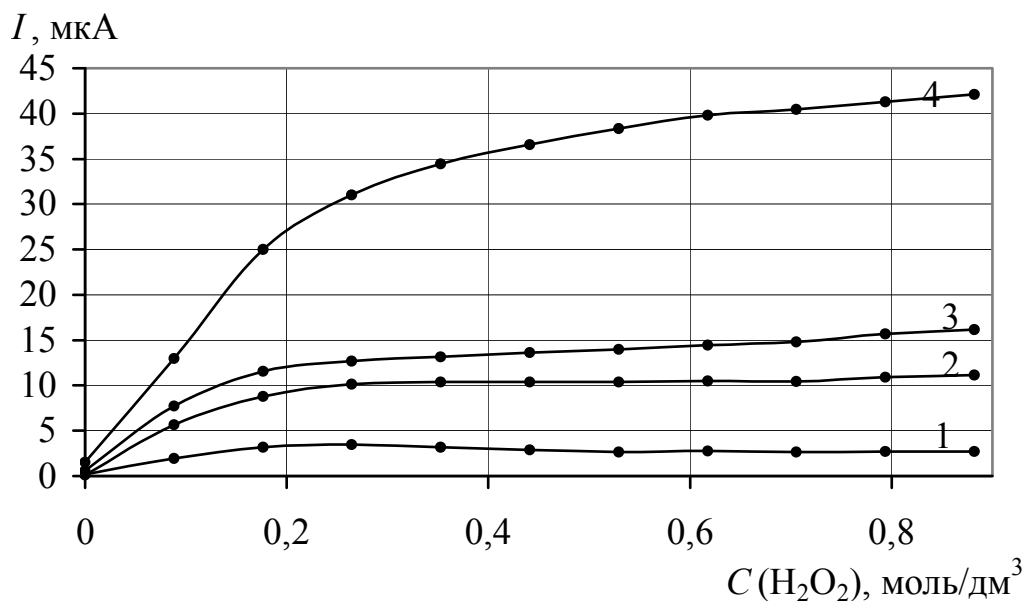


Рис. 4. Зависимости токов процесса электровосстановления тетраоксида осмия от концентрации пероксида водорода (фоновый электролит 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 , $W = 0.07$ В/с): 1) $C_{\text{OsO}_4} = 3.94 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; 2) $C_{\text{OsO}_4} = 1.18 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; 3) $C_{\text{OsO}_4} = 1.97 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; 4) $C_{\text{OsO}_4} = 3.94 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³

Проведенные нами исследования показали, что возникновение каталитических токов в среде пероксида водорода может быть связано с двумя факторами:

1) с образованием достаточно прочных комплексных соединений, когда, в зависимости от условий получения комплекса, от pH среды и от природы переходного элемента, пероксид водорода входит во внутреннюю сферу комплекса в виде недиссоциированной молекулы в качестве одно- или двухзарядного аниона. В пероксогруппе каждый атом кислорода имеет целиком заполненную внешнюю октетную электронную оболочку, подобную аниону хлора или катиону калия. Эти ионы часто выполняют роль мостика в активированном комплексе, облегчая перенос электронов в окислительно-восстановительных реакциях по внутрисферному механизму;

2) в системах с пероксидом водорода могут также протекать процессы двойного катализа: облегченное электровосстановление иона металла-катализатора под активирующим действием пероксида водорода и затем химическое восстановление пероксида водорода образующейся восстановленной формой катализатора.

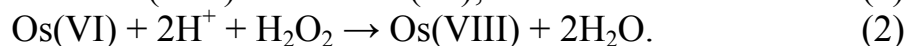
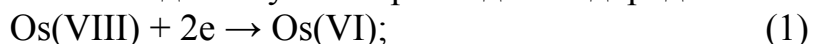
Электрохимическое восстановление тетраоксида осмия в отсутствие пероксида водорода на поверхности графитового электрода происходит по механизму, в котором практически отсутствуют растворимые продукты реакции:



В этом случае пероксид водорода должен способствовать протеканию процессов двойного катализа: облегченное электровосстановление иона металла-катализатора под активирующим действием пероксида водорода и затем химическое восстановление пероксида водорода образующейся восстановленной формой катализатора, то есть роль пероксида водорода в этом процессе проявится в большей степени как роль окислителя.

Таким образом, наблюдаемое нами увеличение токов катодных пиков электровосстановления тетраоксида осмия, скорее всего, вызвано химическим окислением соединений осмия пероксидом водорода с образованием исходного OsO_4 .

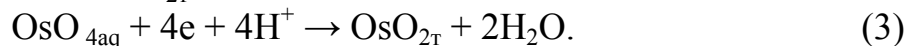
Можно предположить, что процесс электровосстановления тетраоксида осмия проходит с образованием промежуточного продукта Os(VI) , который химически взаимодействует с пероксидом водорода:



Однако, образование Os(VI) возможно только как промежуточное вещество, не дающее собственного пика на вольтамперных кривых в силу неустойчивости соединений Os(VI) . В отсутствие пероксида водорода Os(VI) быстро переходит в Os(IV) с образованием на электроде осадка $\text{OsO}_{2\text{т}}$. В присутствии пероксида водорода процесс может протекать с частичным переходом $\text{Os(VI)} \rightarrow \text{Os(VIII)}$, за счет которого катодный ток увеличивается.

Однако если бы наблюдаемые катодные пики на вольтамперных кривых были обусловлены процессами (1–2), то образование осадка на электроде, то есть электроконцентрирование осмия, не происходило бы.

Наиболее вероятно то, что процесс электровосстановления тетраоксида осмия протекает с образованием на электроде более устойчивого соединения $\text{OsO}_{2\text{T}}$:

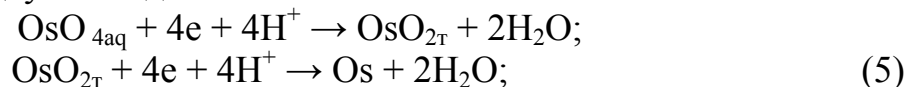


Тогда увеличение тока в катодном процессе может быть обусловлено частичным окислением $\text{OsO}_{2\text{T}}$ за счет химической реакции с пероксидом водорода:



в результате чего катодный ток в присутствии пероксида водорода будет больше, чем в его отсутствии. Так как соединения осмия (IV) при использовании графитового электрода более устойчивые, чем соединения осмия (VI), то химическая реакция образования $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ за счет взаимодействия с $\text{OsO}_{2\text{T}}$, на наш взгляд, является более предпочтительным процессом.

Учитывая вышесказанное, механизм электровосстановления тетраоксида осмия в кислых фоновых электролитах в присутствии пероксида водорода будет иметь две электрохимические стадии, соответствующие двум катодным пикам:



и химическую стадию:



когда диоксид осмия, образующийся при электрохимическом восстановлении тетраоксида осмия, реагирует с электрохимически неактивным пероксидом водорода, регенерируя исходный тетраоксид осмия. Каждая молекула $\text{OsO}_{4\text{aq}}$ может восстанавливаться более одного раза, так что ток пика электровосстановления тетраоксида осмия при этом будет значительно выше. Величина превышения тока зависит от объемной концентрации пероксида водорода и от скорости химической реакции.

На основании проведенных исследований была разработана методика определения осмия методом вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода.

Оценка точности результатов определения тетраоксида осмия в рудах и продуктах переработки руд методом вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода проводилась на стандартных образцах сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки: сульфидная медно-никелевая руда (ВП-2) ГСО 927-85, сульфидная медно-никелевая руда (ВТ-1) ГСО 929-86, медный концентрат (КМ-1) ГСО 1701-86, никелевый концентрат (КН-1) ГСО 1702-86, шлам никелевый (ШМ-Н) ГСО 2963-84. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения осмия в стандартных образцах методом вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода ($n = 6$, $p = 0.95$)

Объект анализа	Аттестованное содержание осмия, %	Найдено осмия, %
КН-1	$(6.00 \pm 1.00) \cdot 10^{-6}$	$(5.60 \pm 6.00) \cdot 10^{-6}$
КМ-1	$(2.20 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$	$(1.90 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$
ВП-2	$(1.70 \pm 0.50) \cdot 10^{-6}$	$(1.40 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$
ВТ-1	$(2.00 \pm 1.00) \cdot 10^{-6}$	$(2.00 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$
ШМ-Н	$(1.80 \pm 0.40) \cdot 10^{-3}$	$(1.60 \pm 0.80) \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 1, результаты определений содержания осмия методом вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода, полученные на стандартных образцах, достаточно хорошо согласуются с аттестованными значениями содержаний осмия в стандартных образцах.

В таблице 2 представлены диапазоны определяемых содержаний осмия методами вольтамперометрии и относительная погрешность результатов измерений

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний осмия и относительная погрешность результатов измерения при определении OsO_{4aq} методом вольтамперометрии ($n = 10$, $p = 0.95$)

Характеристика, %	Фон H_2SO_4	Δ , %	Фон $H_2SO_4+H_2O_2$	Δ , %
Нижняя граница определяемых содержаний	$5.83 \cdot 10^{-7}$	25.23	$1.75 \cdot 10^{-8}$	25.14
Верхняя граница определяемых содержаний	$2.60 \cdot 10^{-4}$	24.68	$3.25 \cdot 10^{-3}$	22.04

Результаты определения предела обнаружения осмия методом вольтамперометрии при использовании фонового электролита, содержащего пероксид водорода, и фонового электролита без пероксида водорода приведены в таблице 3.

Таблица 3. Пределы обнаружения содержания тетраоксида осмия методом вольтамперометрии

Фоновый электролит	H_2SO_4	$H_2SO_4+H_2O_2$
Предел обнаружения, %	$2.50 \cdot 10^{-8}$	$1.75 \cdot 10^{-9}$

Полученные данные показали, что проведение вольтамперометрических измерений содержания тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода снижает предел обнаружения осмия более чем в 10 раз по сравнению с пределом определения содержаний

тетраоксида осмия при тех же условиях, но без использования в качестве добавки к фоновому электролиту H_2O_2 . В то же самое время в присутствии пероксида водорода расширяется диапазон определяемых содержаний тетраоксида осмия методом вольтамперометрии.

Глава 4 посвящена изучению процесса электроокисления осадков осмия ($\text{Os} + \text{OsO}_2$) в присутствии пероксида водорода и установлению природы «обратных» пиков.

На вольтамперных кривых электроокисления осадков осмия в кислых средах без пероксида водорода наблюдаются два пика при потенциалах 0.4 В и 0.65 В. Пики обусловлены тем, что на электроде формируется сложный осадок, содержащий как металлический осмий (Os_T), так и диоксид осмия (OsO_{2T}). Окисление этих фаз происходит с образованием растворимого тетраоксида осмия (рис. 5).

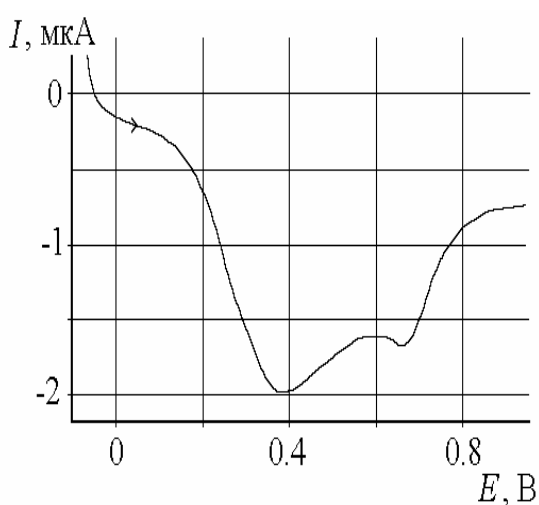


Рис. 5. Вольтамперные кривые электроокисления осадков осмия: фоновый электролит $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $C_{\text{OsO}_4} = 3.00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, $E_3 = -0.3 \text{ В}$, $\tau_3 = 60 \text{ с}$, $W = 0.07 \text{ В/с}$

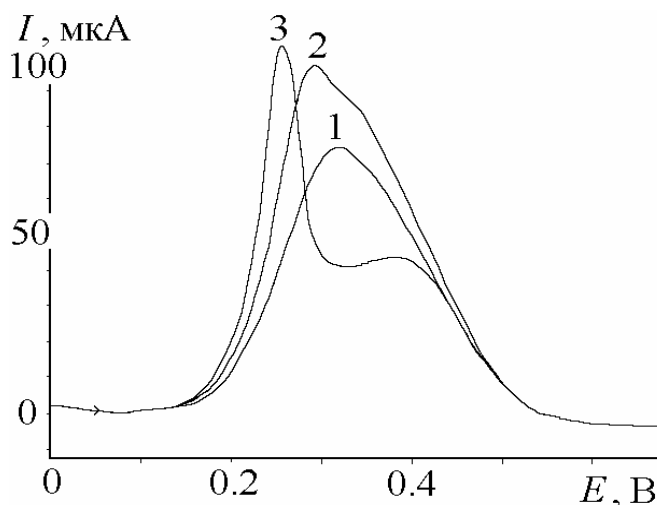


Рис. 6. «Обратные» пики при электроокислении осадков осмия в присутствии пероксида водорода (фоновый электролит $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.44 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, $E_3 = -0.3 \text{ В}$, $\tau_3 = 60 \text{ с}$, $W = 0.07 \text{ В/с}$, C_{OsO_4} , моль/дм^3 : 1) $3.19 \cdot 10^{-4}$; 2) $3.64 \cdot 10^{-4}$; 3) $4.27 \cdot 10^{-4}$)

Введение пероксида водорода в фоновый электролит резко меняет характер вольтамперной кривой: на анодной вольтамперной кривой фиксируются один «обратный» пик при потенциале, близком к 0.35 В (концентрация тетраоксида осмия в растворе $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$), или два «обратных» пика при потенциалах 0.25 В и 0.4 В (при концентрации тетраоксида осмия в растворе $> 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$), природа которых в литературе не описана (рис. 6). Форма и потенциалы «обратных» пиков не зависят от состава фонового электролита, введенного в пероксид водорода, при постоянной кислотности раствора. «Обратные» пики при

электроокисления осадка осмия в присутствии пероксида водорода наблюдаются только в кислой и нейтральной среде. В щелочной среде «обратные» пики на анодных вольтамперных кривых не наблюдаются.

Проведенные исследования по выбору фонового электролита для регистрации «обратных» пиков показали, что наилучшей чувствительностью и наименьшим разбросом результатов обладает раствор $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержащий $0.44 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (рис. 7).

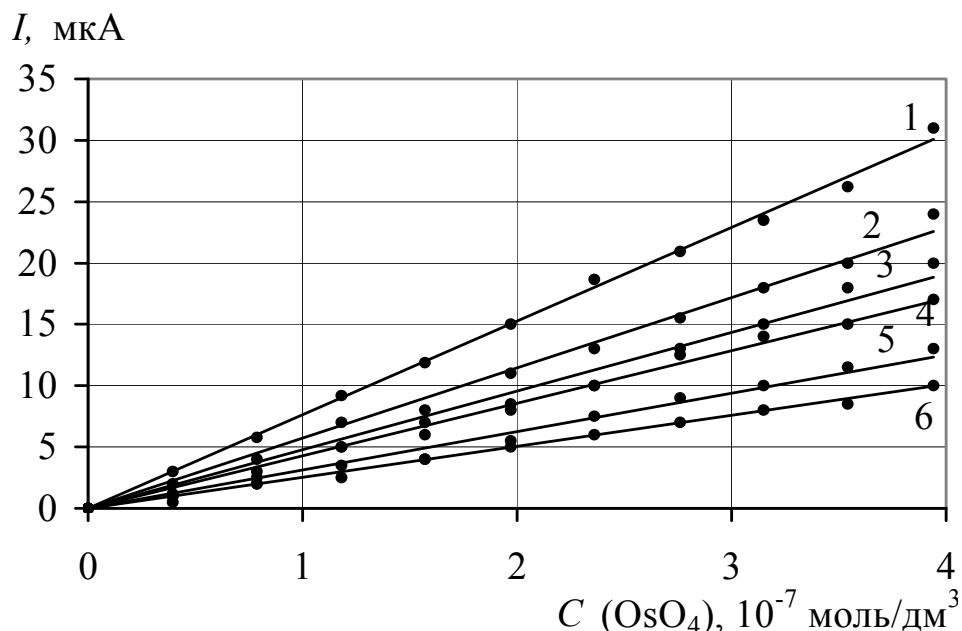


Рис. 7. Зависимости токов электроокисления осадков осмия от концентрации при использовании различных фоновых электролитов, содержащих пероксид водорода ($C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.44 \text{ моль/дм}^3$): 1) $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; 2) $0.01 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCOOH}$; 3) $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; 4) $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$; 5) $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$; 6) $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$

Нами подробно изучена зависимость тока «обратного» пика при потенциале 0.33 В от потенциала электролиза, которая приведена на рис. 8, кривая 1. Как видно из этого рисунка, при увеличении потенциала электроосаждения осмия ток «обратного» пика сначала увеличивается до потенциала электролиза -0.3 В , а затем резко уменьшается. Спад тока после потенциала -0.3 В можно объяснить блокировкой поверхности электрода выделяющимся водородом.

Если сравнить зависимость тока «обратного» пика от потенциала электролиза (рис. 8, кривая 1) с зависимостью тока «прямого» пика электроокисления осадка осмия от потенциала электролиза (рис. 8, кривая 2), то видно, что они несколько отличаются друг от друга по характеру. При электроокислении осадков осмия в отсутствие пероксида водорода при любом потенциале электролиза на поверхности электрода образуется две фазовых структуры: Os и OsO_2 . На анодных вольтамперных кривых в этом случае всегда фиксируются два анодных пика. На основе

экспериментальной зависимости I_1-E_3 , полученной при электроокислении осадков осмия в присутствии пероксида водорода, можно сделать вывод, что в присутствии пероксида водорода при электроконцентрировании осмия из растворов основная фазовая структура состоит из металлического осмия. Доля OsO_2 совсем незначительная (от $E = 0.0$ В до $E = 0.5$ В). Поэтому чаще всего «обратный» пик наблюдается одинарный, а не двойной.

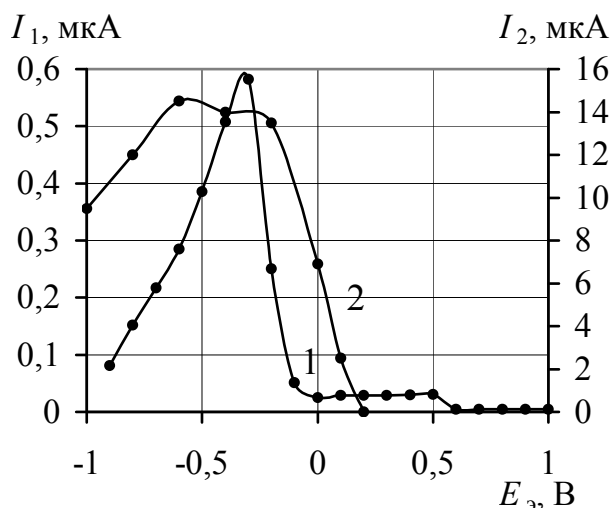


Рис. 8. Зависимость тока «обратного» пика (1) и тока «прямого» пика (2) от потенциала электролиза: 1) фон 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 + 0.44 моль/дм³ H_2O_2 , $C_{OsO_4} = 6.84 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; $W = 0.07$ В/с; $t_3 = 60$ с; 2) фон – универсальный буфер, pH 5.1, $C_{OsO_4} = 7.56 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $W = 0.04$ В/с; $t_3 = 60$ с

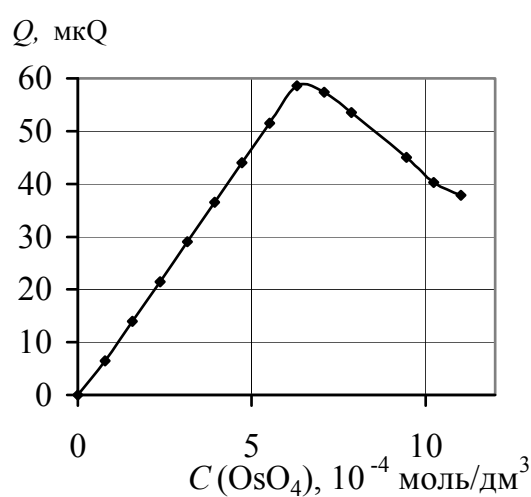
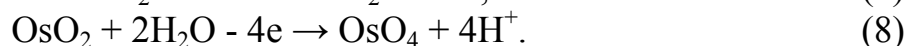


Рис. 9. Зависимость площади под «обратным» пиком от концентрации тетраоксида осмия в растворе: фоновый электролит 0.001 моль/дм³ H_2SO_4 + 0.44 моль/дм³ H_2O_2 , $W = 0.07$ В/с; $E_3 = -0.3$ В; $t_3 = 60$ с.

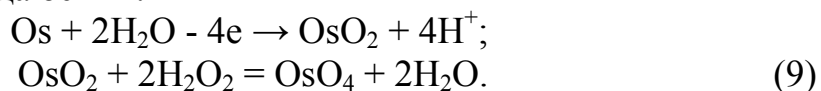
Градуировочная зависимость $I - C(OsO_4)$ имеет линейный характер, пока на вольтамперной кривой регистрируется один «обратный» пик. Линейность нарушается при концентрации тетраоксида осмия в растворе больше $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, когда на вольтамперной кривой регистрируются два «обратных» пика. Зависимость $Q - C(OsO_4)$ также линейна до указанной концентрации, а при появлении второго «обратного» пика нарушается (рис. 9), что можно объяснить увеличением сопротивления осадка. Поэтому мы рекомендуем проводить измерения в области концентраций, в которых наблюдается линейность графиков $I - C$ или $Q - C$. Именно нелинейность градуировочных зависимостей ограничивает область концентраций, которые можно определять данным методом. Максимально определяемая концентрация тетраоксида осмия методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам составляет $2.70 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Электрохимическое окисление осадков осмия (Os и OsO_{2т}) в кислых фоновых электролитах, не содержащих пероксид водорода, происходит по механизму, представленному уравнениями:



При введении в фоновый электролит пероксида водорода первой стадией процесса является электроокисление металлического осмия. Анодный пик практически сразу переходит в «обратный». При малых концентрациях пероксида водорода ($7.04 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) наблюдается один «обратный» пик, зависящий как от концентрации тетраоксида осмия, так и от концентрации пероксида водорода (рис. 9 и рис. 11).

Как правило, пероксид водорода в кислых средах является сильным окислителем. В этом случае можно предположить, что в процессе электрохимического растворения осадка возможно химическое взаимодействие образующегося диоксида осмия и пероксида водорода с образованием тетраоксида осмия.



При этом образующийся в результате химической реакции тетраоксид осмия может восстанавливаться, формируя один или два «обратных» пика по схеме:



Однако, если это предположение верно, то после проведения анодного процесса на электроде должны остаться продукты восстановления осмия, то есть осадки Os и OsO₂. Проведенные нами исследования показали, что при перенесении электрода после анодного процесса в раствор, не содержащий пероксид водорода, на вольтамперограмме не наблюдается никаких пиков или волн, что означает, что на электроде после процесса восстановления («обратный» пик) не образовалось никаких осадков.

На рис. 10 представлены зависимости тока «обратного» пика от выделившегося на электроде количества электричества, снятые на вращающемся и покоящемся электродах. Отношение тангенсов углов наклона прямых к оси абсцисс для этих зависимостей составляет 0.79, что означает, что данный процесс обратим.

Следовательно, «обратный» пик не может быть обусловлен электрохимическим восстановлением тетраоксида осмия, потому что кинетика «обратного» пика лимитируется диффузией.

В работах Швец Л.А. и Колпаковой Н.А. установлено, что лимитирующей стадией процесса разряда и ионизации тетраосмата является перенос электрона, т.е. процессы электроокисления Os и OsO₂ необратимы и лимитируются скоростью переноса электрона. Из этого можно сделать вывод, что в процессе электроокисления участвует другое вещество, отличное от соединений осмия, способное восстанавливаться при данных потенциалах.

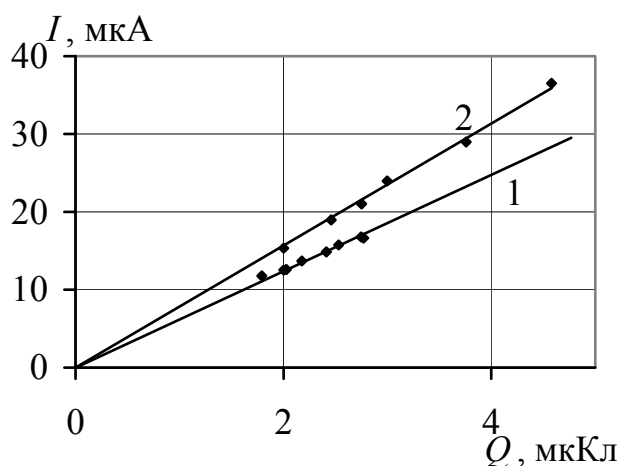


Рис. 10. Зависимость тока «обратного» пика от количества электричества, пошедшее на электроокисление осадка (фоновый электролит $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.44 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, $W = 0.07 \text{ В/с}$, $E_s = -0.3 \text{ В}$, $C_{\text{OsO}_4} = 8.97 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$): 1) покоящийся электрод; 2) вращающийся электрод.

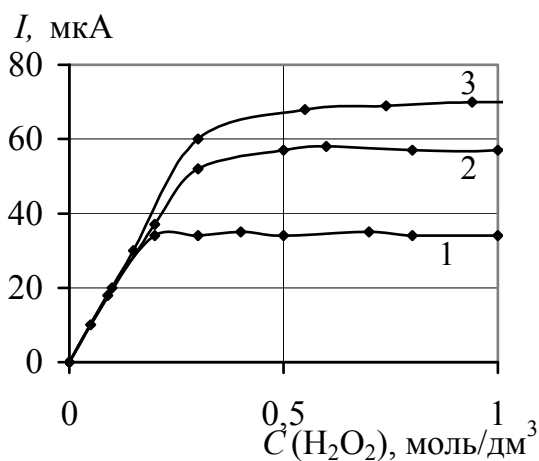


Рис. 11. Зависимость тока «обратного» пика от концентрации пероксида водорода в растворе: фоновый электролит $0.001 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержащий пероксид водорода, $E_s = -0.3 \text{ В}$, $\tau_s = 60 \text{ с}$, $W = 0.07 \text{ В/с}$, C_{OsO_4} , моль/дм^3 : 1) $3.19 \cdot 10^{-7}$; 2) $5.64 \cdot 10^{-7}$; 3) $7.27 \cdot 10^{-7}$

На основании данных рис. 10 число электронов, участвующих в процессе формирования «обратного» пика можно рассчитать по формуле

$$I = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot f \cdot W \cdot Q, \quad (11)$$

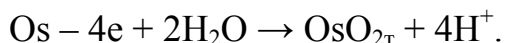
где $f = \frac{zF}{RT}$.

Число электронов, рассчитанное по формуле (11), принимающих участие в процессе формирования «обратного» пика равно 4.

Исследование зависимости тока «обратного» пика от концентрации пероксида водорода показало, что ток «обратного» пика пропорционален концентрации H_2O_2 в растворе при низких ее содержаниях, и имеет предел по току (рис. 11), величина которого обусловлена содержанием осадка осмия (а, следовательно, и оксидов осмия) на поверхности электрода. Скорее всего, соединения осмия, образующиеся в процессе электровосстановления тетраоксида осмия, катализируют процесс разложения пероксида водорода. Согласно литературным данным, разложение пероксида водорода могут катализировать многие благородные металлы: платина, золото, родий и др. В литературе нет данных, показывающих, что осмий или его оксиды могут катализировать процесс разложения пероксида водорода.

Экспериментально показано, что в среде пероксида водорода в стадии предварительного электролиза, в основном, образуется металлический осмий (рис. 10). Доля диоксида осмия незначительная. Вероятнее всего, хемосорбированный кислород появляется на поверхности электролитического осадка в момент электроокисления металлического осмия, так как хемосорбция кислорода характерна для различных оксидов металлов (согласно правила Фаянса-Панета-Пескова).

В процессе окисления электролитического осадка осмия, как мы уже отмечали, на вольтамперной кривой фиксируется некоторый спад тока, переходящий затем в «обратный» пик. Этот первоначальный спад наблюдается за счет окисления металлического осмия по реакции:

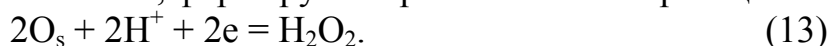


Диоксид осмия способен сорбировать на своей поверхности кислород, образующийся за счет процесса каталитического разложения пероксида водорода по реакции:

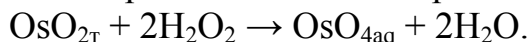


Исходя из данной гипотезы, ток «обратного» пика должен зависеть как от концентрации пероксида водорода, так и от количества осадка осмия на поверхности электрода. При недостатке одного из компонентов этой пары ток «обратного» пика перестает зависеть от концентрации второго компонента (рис. 11).

Экспериментальные данные показали, что «обратный» пик электроокисления осадков осмия наблюдается только в кислой или нейтральной среде. В щелочной среде «обратные» пики не зафиксированы. Брайнина Х.З. в своих работах отмечает, что в кислых средах на оксидах металлов наблюдается хемосорбция *атомарного кислорода* (O_s), а в щелочных средах кислород на оксидах сорбируется в *молекулярной форме*. То есть, адсорбированный на осадке диоксида осмия кислород (O_s) в кислых средах восстанавливается, формируя «обратный» пик по реакции:



Диоксид осмия может химически реагировать с пероксидом водорода с образованием тетраоксида осмия по реакции:



Это способствует тому, что после процесса восстановления кислорода («обратный» пик) электрод не содержит на своей поверхности соединений осмия, которые могли бы окисляться электрохимически.

На основе экспериментальных данных было выявлено, что «обратный» пик изменяет свой потенциал в зависимости от кислотности фона. Тангенс угла наклона зависимости $E_{\text{п}} - pH$ (0.026) соответствует уравнению (14), предложенному Брайниной Х.З. для кислородного электрода:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{H}^+}. \quad (14)$$

Отмечено так же, что экспериментально наблюдаемые значения стационарного электродного потенциала на электродах из благородных

металлов на 0.2...0.25 В отрицательнее термодинамического потенциала кислородного электрода, который равен $E^0 = 0.68 \text{ В н.в.э.} = 0.46 \text{ В х.с.э.}$ Потенциал «обратного» пика, наблюдаемый нами при $pH = 5$ равен 0.33 В, что близко к термодинамическому потенциалу кислородного электрода.

Замечено, что двойные «обратные» пики на анодной вольтамперной кривой электроокисления осадков осмия появляются при увеличении содержания осмия на поверхности электрода. Появление дополнительного «обратного» пика (при более положительном потенциале) может быть связано или с другой формой сорбированного кислорода, или с энергетической неоднородностью поверхности оксида. Так как второй «обратный» пик на вольтамперных кривых плохо выражен, исследование его кинетических характеристик затруднено.

На основании проведенных исследований была разработана методика определения осмия методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам в водах и золоторудном сырье.

Точность определения содержания осмия в водах определялась на модельных смесях. Правильность определений подтверждалась методом «введено - найдено» (табл. 4).

Таблица 4. Проверка правильности определения осмия в водах методом «введено - найдено» ($n = 6, p = 0.95$)

Введенная добавка, моль/дм ³	Найдено в пробе, моль/дм ³	σ , моль/дм ³
$1.97 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-6}$	$0.13 \cdot 10^{-6}$
$3.94 \cdot 10^{-6}$	$3.72 \cdot 10^{-6}$	$0.37 \cdot 10^{-6}$

Оценку точности результатов определения осмия в рудах методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам проводили путем анализа стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки: сульфидная медно-никелевая руда (ВП-2) ГСО 927-85, сульфидная медно-никелевая руда (ВТ-1) ГСО 929-86, медный концентрат (КМ-1) ГСО 1701-86, никелевый концентрат (КН-1) ГСО 1702-86. Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения осмия в стандартных образцах приведены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, результаты определений содержания осмия методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам в стандартных образцах сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки хорошо согласуются с аттестованными значениями.

В таблице 6 представлены диапазоны определяемых содержаний осмия методами инверсионной вольтамперометрии и относительная погрешность результатов измерений.

Результаты определения предела обнаружения осмия методом инверсионной вольтамперометрии при использовании фонового электролита, содержащего пероксид водорода, и фонового электролита без пероксида водорода приведены в таблице 7.

Таблица 5. Результаты определения осмия в стандартных образцах методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам ($n = 6$, $p = 0.95$)

Объект анализа	Аттестованное содержание осмия, $C \cdot 10^6$, %	Найдено осмия, $C \cdot 10^6$, %
КН-1	6.00 ± 1.00	5.80 ± 6.30
КМ-1	2.20 ± 0.20	2.40 ± 0.40
ВП-2	1.70 ± 0.50	2.30 ± 0.60
ВТ-1	2.00 ± 1.00	2.80 ± 0.30

Таблица 6. Диапазоны определяемых содержаний осмия методом инверсионной вольтамперометрии и относительная погрешность результатов измерения ($n = 10$, $p = 0.95$)

Характеристика, %	Фон H_2SO_4	Δ , %	Фон $H_2SO_4+H_2O_2$	Δ , %
Нижняя граница определяемых содержаний	$2.00 \cdot 10^{-8}$	25.15	$3.92 \cdot 10^{-10}$	23.89
Верхняя граница определяемых содержаний	$1.97 \cdot 10^{-7}$	24.48	$2.70 \cdot 10^{-4}$	20.18

Таблица 7. Пределы обнаружения определения осмия инверсионно-вольтамперометрическим методом

Фоновый электролит	H_2SO_4	$H_2SO_4+H_2O_2$
Предел обнаружения, %	$7.60 \cdot 10^{-9}$	$8.00 \cdot 10^{-11}$

Таким образом, использование в качестве фона серной кислоты с пероксидом водорода снижает предел обнаружения осмия в 100 раз по сравнению с пределом обнаружения осмия при тех же условиях, но в отсутствие H_2O_2 . Положительным моментом является так же то, что значительно расширяется диапазон определяемых содержаний осмия.

Методом инверсионной вольтамперометрии по «обратным» пикам определялось содержание осмия в рудах Колгутинского месторождения, в оруденелых породах участка Мельгин, в горных породах Якутии, в пробах самородного железа из трапиков Якутии с примесью силикатов и гидроокислов железа, в пробах метеоритного железа, в рудах Буряка, в тектонических зонах Тугоякского карьера (Томск), в рудах Урала, Синюхи, Коммунарского, Саралинского, Зун-Холбинского золоторудных месторождений, в метеоритах, в железо-марганцевых конкрециях Перцанской котловины, Магеллановых гор и т.д.

Выводы

1. Исследовано электрохимическое поведение тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии.
2. Установлено, что характер вольтамперных кривых электровосстановления тетраоксида осмия в присутствии пероксида водорода практически не отличается от характера вольтамперных кривых электровосстановления тетраоксида осмия в среде других кислых фоновых электролитов. Существенным отличием является значительное увеличение значений токов пиков, обусловленное химическим взаимодействием между осажденным диоксидом осмия и пероксидом водорода, что приводит к появлению каталитического тока электровосстановления тетраоксида осмия.
3. Выдвинуто предположение о природе «обратных» пиков, которые представляют собой пики восстановления хемосорбированного кислорода на оксидах осмия. Кислород образуется на окисляющемся осмии за счет каталитического разложения пероксида водорода.
4. При электроокислении осадков осмия в присутствии пероксида водорода наблюдаются «обратные» пики, зависящие как от концентрации тетраоксида осмия, так и от концентрации пероксида водорода. Установлена возможность использования «обратных» пиков для аналитического определения количественного содержания осмия.
5. Разработана методика вольтамперометрического определения содержания осмия в пробах в среде пероксида водорода с пределом обнаружения $1.75 \cdot 10^{-9}$ %. Правильность проводимых определений подтверждена сравнением полученных результатов анализа стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд, содержащих аттестованные содержания осмия.
6. Разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения содержания осмия в сульфидных медно-никелевых рудах в присутствии пероксида водорода по «обратным» пикам с пределом обнаружения $8 \cdot 10^{-11}$ %. Правильность проводимых определений проверена методом «введено-найдено», анализом стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд, содержащих осмий. Методика использована при определении содержания осмия в золоторудном минеральном сырье.

Методики анализа содержания осмия методом инверсионной вольтамперометрии в природных водах, рудах и продуктах их переработки по «обратным» пикам внедрены в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» при ТПУ, а также в лаборатории химического анализа института АмурКНИИ АНЦ ДВО РАН (г. Благовещенск).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Сечина А.А., Горчаков Э.В. Определение микроколичеств осмия в рудах методом вольтамперометрии // Материалы X Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». Томск. Изд-во ТПУ. 2006. С. 367-369.
2. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Определение тетраоксида осмия методом вольтамперометрии // Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» Химия. Москва, 2006. Том 1. с. 42.
3. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Влияние ультрафиолетового облучения на электровосстановление тетраоксида осмия // Материалы XVI молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию со дня рождения профессора Кочергина В. П. Екатеринбург, 2006. С. 159.
4. Sechina A.A., Kolpakova N.A. The Oxidants Effect Investigation on the Electrochemical Behaviour of Osmium Tetroxide // International Congress on Analytical Sciences. June 25-30, 2006, Moscow, Russia. P. 269-270.
5. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Закономерности электрохимического поведения тетраоксида осмия в присутствии окислителей // Материалы IV международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск, 2006. Том 2. С. 296-297.
6. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Определение содержания осмия методом вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии на фонах, содержащих пероксид водорода // Материалы XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва, 2006. С. 80-82.
7. Сечина А.А., Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Возможность совместного определения осмия и рения в молибденовых рудах // Материалы XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва, 2006. С. 82-83.
8. Сечина А.А., Колпакова Н.А. Определение содержания осмия в рудах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии // Известия ТПУ. № 6. 2006. С. 81-84.