

Глызина Татьяна Святославовна

**Электрохимическое поведение висмута на ртутных и графитовых
электродах, модифицированных золотом и платиной, и его
определение методами вольтамперометрии в золоторудном минеральном
сырье**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск 2009

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии ГОУ ВПО
«Томский политехнический университет»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор
Ковалева Светлана Владимировна

кандидат химических наук, доцент
Шелковников Владимир Витальевич

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ГОУ ВПО «Кемеровский государственный
университет»

Защита состоится 25 декабря 2009 г в 16³⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 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: 634050 Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан: «24» ноября 2009 года.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04,
кандидат химических наук

Т. М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Комплексные золото-платиноидные руды, исследованные в последние годы в различных регионах России и зарубежья, представлены, в основном, углеродо-мышьяковистыми и висмут-теллуридными геохимическими типами. Поэтому наличие в минеральном сырье висмута является предметом не только для поиска месторождений, содержащих висмут, но и для прогнозирования комплексных золото-платиноидных руд. В природе висмут встречается в виде многочисленных минералов, однако, месторождения висмутовых руд очень редки. Кларк висмута в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-7} \%$, что требует применения высокочувствительных и точных методов его определения в рудах и природных водах. Таким требованиям удовлетворяют, например, электрохимические методы анализа: методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В литературе практически отсутствуют данные по возможности определения висмута в рудах или продуктах переработки руд методами ВА и ИВ.

Чувствительность и точность определения элементов электрохимическими методами в большей степени определяется типом индикаторного электрода. До нашей работы для определения висмута (III) в растворах использовался только ртутно-пленочный электрод. Использование графитовых электродов затруднено ввиду недостаточной чувствительности определения висмута.

Данных по возможности определения висмута (III) методом ИВ на графитовых электродах, модифицированных золотом и платиной, до наших исследований в литературе не было.

Целью работы было изучить особенности электрохимического поведения бинарных систем висмута с платиной и золотом, включая установление фазового состава бинарных электролитических осадков, а также разработать методики определения висмута методами вольтамперометрии в золоторудном минеральном сырье и природных водах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие

задачи:

- исследовать электрохимическое поведение висмута в различных фоновых электролитах с использованием ртутно-пленочного электрода;
- изучить процессы электроокисления осадков висмут-ртуть, висмут-золото и висмут-платина с поверхности графитового электрода;
- провести анализ фазового состава электролитических бинарных осадков висмут-золото и висмут-платина методом ИВ;
- разработать методику количественного определения висмута методом ИВ с использованием ртутно-пленочного электрода в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т;
- разработать методику определения висмута в природных водах с использованием модифицированных золотом графитовых электродов методом анодно-катодной вольтамперометрии в интервале определяемых содержаний 0,0001-0,1 мг/дм³.

Решение поставленных задач позволило получить ряд новых теоретических и экспериментальных результатов.

Научная новизна работы:

- впервые методом ИВ изучен фазовый состав бинарных электролитических осадков висмут-платина; установлено, что при совместном электроосаждении висмута с платиной на поверхности графитового электрода образуются несколько интерметаллических соединений: PtBi, Pt₂Bi, Pt₂Bi₃;
- впервые методом ИВ изучен фазовый состав бинарных электролитических осадков висмут-золото; установлено, что при совместном электроосаждении висмута с золотом на поверхности графитового электрода образуется интерметаллическое соединение состава Au₂Bi;
- впервые разработан способ определения висмута (III) методом анодно-катодной вольтамперометрии (АКВА) с использованием золото-графитового электрода; установлено, что методом АКВА можно определять одновременно

висмут (III), сурьму (III) и медь (II) в интервале определяемых содержаний 0,0001-0,1 мг/дм³.

Практическая значимость работы. Разработаны методика ИВ-определения висмута в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001–10 г/т и методика определения висмута в природных водах методом анодно-катодной вольтамперометрии в интервале определяемых содержаний 0,0001–0,1 мг/дм³. Методика определения висмута в золоторудном минеральном сырье внедрена в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» при ТПУ г. Томск и методика определения висмута в природных водах внедрена УНПЦ «Вода» при ТПУ г. Томск. По результатам научных исследований получен патент РФ на способ определения висмута методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по влиянию состава фонового электролита на определение висмута (III) при использовании ртутно-пленочного электрода;
- экспериментальные данные по электроокислению бинарных электролитических осадков висмут-платина и висмут-золото;
- формула смещения потенциала анодного пика висмута при селективном его электроокислении из электролитического осадка в фазе ИМС;
- экспериментальные данные по влиянию ионов меди (II) и сурьмы (III) на анодные вольтамперные кривые висмута при использовании золото-графитового электрода;
- экспериментальные данные по определению висмута (III) методом анодно-катодной вольтамперометрии (АКВА) при использовании золото-графитового электрода;
- экспериментальные данные по применению метода АКВА для одновременного определения в растворе висмута (III), сурьмы (III) и меди (II);

– результаты ИВ-определения висмута в золоторудном минеральном сырье с использованием ртутно-пленочного электрода в сравнении с данными, полученными при межлабораторных сопоставительных анализах;

– результаты определения висмута методом АКВА в природных водах с использованием золото-графитового электрода в сравнении с данными, полученными при межлабораторных сопоставительных анализах.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на симпозиумах им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск 2007, 2008 гг.), на Международной научной конференции «Химия и химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2007г.), на Международной экологической конференции «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ» (Новосибирск, 2007г.), на Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2007г.), на региональной научно-практической конференции «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве» (Томск, 2007г.), на VII Всероссийской конференции «ЭМА-2008» (Уфа, 2008 г.), на Международных конференциях молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2008, 2009 гг.), на II международном форуме «Аналитика и Аналитики» (Воронеж, 2008г.), на VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск 2008г.), на I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009г.).

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликовано 23 работы, в том числе 1 патент РФ, 3 статьи в рецензируемых журналах, 10 статей в трудах симпозиумов и международных конференций и 9 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 49 рисунков и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 155 наименований и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** представлен обзор работ, посвященных определению висмута в рудном минеральном сырье и природных водах различными методами, а также вопросы исследования фазового состава электролитических осадков электрохимическими методами.

В **главе 2** диссертационной работы дана характеристика используемой в работе аппаратуры, состав и качество используемых растворов и реактивов, описана методика проведения экспериментальных исследований.

В **главе 3** рассмотрено электрохимическое поведение висмута (III) на различных ртутных и графитовых электродах, модифицированных платиной и золотом. В литературе описано использование ртутно-пленочных и ртутно-графитовых электродов для определения висмута (III).

Показано, что использовать безвредные графитовые или угольные электроды для определения висмута (III) электрохимическими методами не целесообразно, так как значительно падает чувствительность его определения. Изучено влияние фонового электролита на процессы электровосстановления висмута (III) и электроокисления висмута из амальгамы РПЭ. Исследовались фоны: 1М HNO_3 , 1М HCl , 1М H_2SO_4 , 1М HClO_4 . Выяснено, что природа фонового электролита мало влияет на характер вольтамперных кривых, а именно, не изменяет форму анодной вольтамперной кривой и потенциал анодного пика. Все изученные фоновые электролиты пригодны для определения висмута (III) методом ИВ при использовании РПЭ.

С целью повышения чувствительности определения висмута (III) методом ИВ целесообразно использовать модифицированные различными металлами безвредные графитовые электроды. В качестве модифицирующих добавок нами рассмотрено использование платины и золота.

Фазовый состав электролитического осадка висмут-платина

Электроосаждение осадка висмут-платина на поверхность графитового электрода (ГЭ) проводилось из раствора 1 М HCl, содержащего ионы висмута (III) и $PtCl_6^{2-}$, в режиме «in situ» при потенциале электроконцентрирования $-1,0$ В. Как видно из рис.1, на вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре пика, налагающихся друг на друга. Пик при потенциале $E_{n0} = -0,05$ В совпадает с потенциалом пика электроокисления висмута с поверхности графитового электрода. Три дополнительных пика имеют потенциалы: $E_{n1} = +0,15$ В, $E_{n2} = +0,25$ В, $E_{n3} = +0,35$ В.

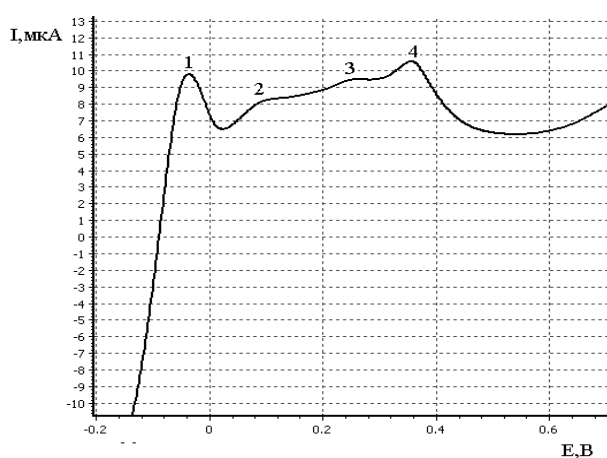


Рис.1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-платина с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 0,05 М HCl, $E_0 = -1,0$ В, $\tau_0 = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³ и $C_{Pt(IV)} = 0,06$ мг/дм³

В литературе процессы электроокисления висмута с поверхности графитовых электродов, модифицированных платиной, не описаны, поэтому непонятны причины появления мультипиков на вольтамперной кривой.

Нами высказано предположение, что при электроокислении бинарного осадка происходит селективное электроокисление висмута из бинарного сплава с платиной. Платина с поверхности графитового электрода не окисляется, что доказано нами путем дополнительных исследований поверхности электрода¹.

Для выяснения фазовой структуры электролитического осадка висмут-платина использован метод вольтамперометрии в сочетании с методом

¹ Исследовалась поверхность электрода после электроокисления осадка висмут-платина путем осаждения на эту поверхность ртути (II). Наблюдались характерные для электроокисления осадка ртуть-платина вольтамперные кривые. Очистка электрода от платины проводилась механическим путем или электрохимической поляризацией при потенциале $+1,2$ В.

кулонометрии. Чтобы провести исследования методом кулонометрии, необходимо было налагающиеся пики разделить (рис.2).

Для выделения перекрывающихся пиков применен метод разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов². Используя площадь под анодным пиком каждого компонента сплава, программа позволяет достаточно точно определять потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава и оценивать, после кулонометрических исследований, мольную долю компонента в сплаве. Установлено, что потенциалы дополнительных пиков не изменяются при изменении содержания одного из компонентов сплава, что указывает на наличие на электроде интерметаллических соединений (ИМС). Из литературных данных известно, что висмут и платина образуют три ИМС, которые имеют составы: PtBi, PtBi₂, Pt₂Bi₃. Ранее в работах Н.А. Колпаковой с сотрудниками было показано, что смещение потенциала анодного пика электроотрицательного элемента, при его селективном электроокислении из сплава в виде твердого раствора или ИМС, может быть описано соотношением³:

$$\Delta E_{i\dot{a}} = \dot{A}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} - \dot{A}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Pt)}}^{\ddot{m}} = \frac{RT}{z_{\text{Bi}}F} \ln X_{\text{Pt}} - \frac{(1-X_{\text{Pt}})^2}{z_{\text{Bi}}F} \varepsilon_{\ddot{m}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора, X_i – мольная доля компонента в сплаве.

Теплоты смешения компонентов рассчитывались нами с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\varepsilon_{\ddot{m}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл – металл, χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава. Для расчета энергии смешения

² Метод разработан аспиранткой Шеховцовой Н.С. и профессором Романенко С.В.

³ Уравнение справедливо, если изменение потенциала анодного пика симбатно изменению смешанного потенциала данного элемента.

были использованы энергии разрыва связей: $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200,36$ кДж/моль; $\varepsilon_{\text{Pt-Pt}} = 164,04$ кДж/моль и электроотрицательности металлов: $\chi_{\text{Pt}} = 2,2$; $\chi_{\text{Bi}} = 1,9$.

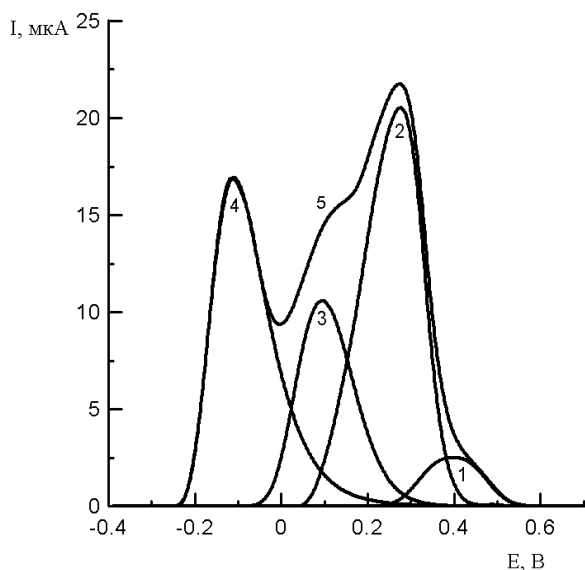


Рис.2. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-платина после разделения налагающихся пиков

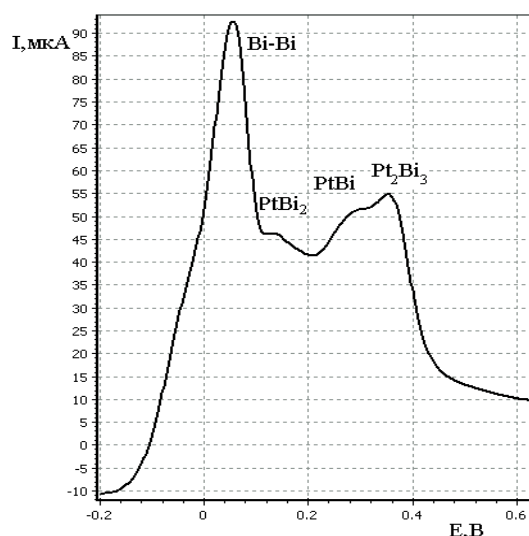


Рис.3. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-платина с указанием фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление висмута

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и платины равна 182 кДж/моль. По рассчитанным по формуле (1) величинам смещения потенциалов анодных пиков висмута из сплава с платиной были рассчитаны потенциалы пиков селективного электроокисления различных по составу ИМС. Рассчитанные значения потенциалов сопоставлены с опытными значениями (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной

Потенциал анодного пика висмута	Состав ИМС PtBi $X_1=0,5$	Состав ИМС PtBi ₂ $X_1=0,7$	Состав ИМС Pt ₂ Bi ₃ $X_1=0,6$
$E_{\text{расч}}, \text{ В}$	0,22	0,12	0,32
$E_{\text{эксп}}, \text{ В}$	0,26	0,14	0,34

Составы ИМС висмут-платина определены как отношение площади под каждым анодным пиком к сумме площадей под всеми анодными пиками селективного электроокисления висмута. На рис. 3 приведена вольтамперная кривая селективного электроокисления висмута из различных по составу ИМС со схематичным изображением очередности расположения пиков. Как видно из рис. 3, используя расчетные и экспериментальные значения анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной, мы можем предположить какому ИМС соответствуют анодные пики на вольтамперной кривой.

Фазовый состав электролитического осадка висмут-золото

Аналогичный подход был использован нами при изучении бинарной системы висмут-золото. Электроосаждение сплава проводилось из растворов, содержащих ионы висмута (III) и AuCl_4^- , на поверхность графитового электрода в режиме «in situ» при потенциале электроконцентрирования $-1,0$ В.

На рис. 4 приведена вольтамперная кривая электроокисления осадка висмут-золото. Кроме анодного пика, обусловленного электроокислением висмута $E_{\text{па}} = 0,05$ В, на анодной вольтамперной кривой наблюдается дополнительный пик при $E_{\text{па}} = 0,2$ В. Потенциал дополнительного пика не зависит от мольной доли висмута в сплаве, что указывает на то, что он обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС с золотом. Согласно литературным данным, золото и висмут образуют между собой интерметаллическое соединение Au_2Bi .

Чтобы подтвердить наши предположения, мы рассчитали смещение потенциала пика селективного электроокисления висмута из ИМС Au_2Bi по формуле (1). Для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи: $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200,36$ кДж/моль; $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 229,04$ кДж/моль и электроотрицательности металлов: $\chi_{\text{Au}} = 2,54$; $\chi_{\text{Bi}} = 1,9$.

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и золота равна 215,5 кДж/моль. По рассчитанным по формуле (1) величинам смещения потенциалов анодных пиков электроокисления висмута из сплава с золотом, был рассчитан потенциал дополнительного анодного пика, который обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС с золотом. Он равен 0,16 В. Экспериментально определенное значение потенциала дополнительного пика равно 0,2 В.

Таким образом, нами показано, что при модифицировании графитового электрода платиной или золотом на анодной вольтамперной кривой появляются дополнительные пики, которые обусловлены селективным электроокислением висмута из ИМС с этими металлами. Так как висмут образует несколько ИМС с платиной, то использовать дополнительные пики в аналитических целях неудобно и нецелесообразно.

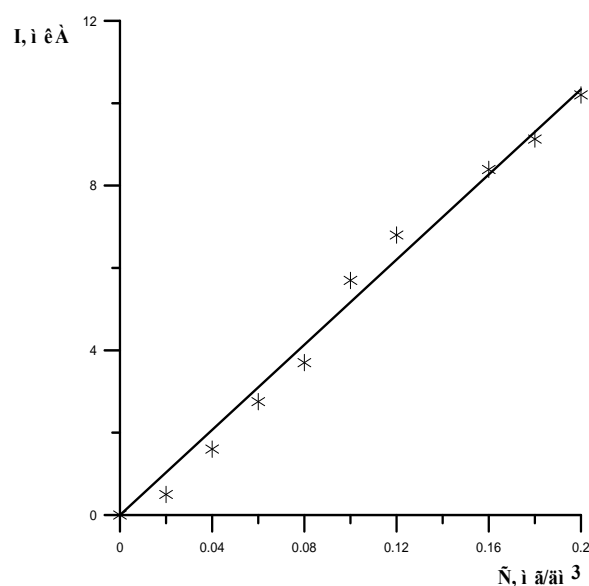
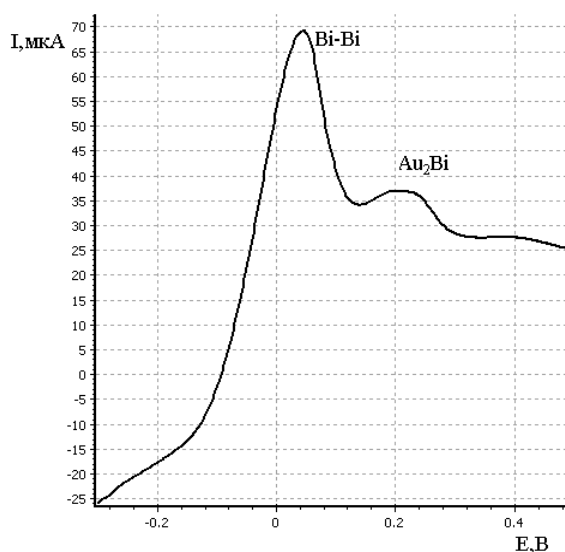


Рис.4. Вольтамперные электроокисления сплава висмут-золото

Рис.5. Градуировочная прямая определения висмута методом ИВ на ЗГЭ, R=0,95

В аналитической практике определения висмута методом ИВ возможно использовать дополнительный анодный пик, который обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС с золотом, то есть золото-графитовый

электрод (ЗГЭ). Если на вольтамперной кривой отсутствует первый анодный пик при $E = 0,05$ В (необходим более чем 100-кратный избыток ионов золота (III) в растворе), то дополнительный анодный пик пропорционален содержанию ионов висмута (III) в растворе и может быть использован для его определения методом ИВ (рис.5).

В главе 4 приведены исследования по возможности определения висмута в золоторудном минеральном сырье методом ИВ. Объектами исследований были руды нетрадиционных золото-платиноидных и золото-редкометалльных месторождений, содержащих висмут-теллур-вольфрамовую, золото-медно-молибденовую составляющую.

Такие руды, как правило, содержат 10- кратные по сравнению с висмутом содержания серебра. Уже при 10- кратном избытке серебра в анализируемой пробе определение висмута (III) с использованием ЗГЭ становится невозможным из-за мешающего влияния серебра, осаждающегося совместно с висмутом. Поэтому для определения висмута в рудах, содержащих серебро, мы рекомендуем использовать РПЭ на серебряной основе.

В качестве фонового электролита был выбран раствор 1М HCl. Изучено, как влияет потенциал электроконцентрирования на ток анодного пика висмута. Как видно из рис. 6, на зависимости тока электроокисления висмута (III) от потенциала электролиза имеются два максимума: $-0,2$ В и $-1,0$ В. При потенциале электроконцентрирования $-1,0$ В ток анодного пика висмута намного больше, чем при потенциале электроконцентрирования $-0,2$ В, однако, при $E_s -1,0$ В совместно с висмутом будет осаждаться медь. Известно, что определению висмута (III) при использовании РПЭ мешают ионы меди (II). Для устранения мешающего влияния меди (II) целесообразно проводить электроконцентрирование висмута при потенциале $-0,2$ В, тогда как медь (II) не значительно накапливается на РПЭ.

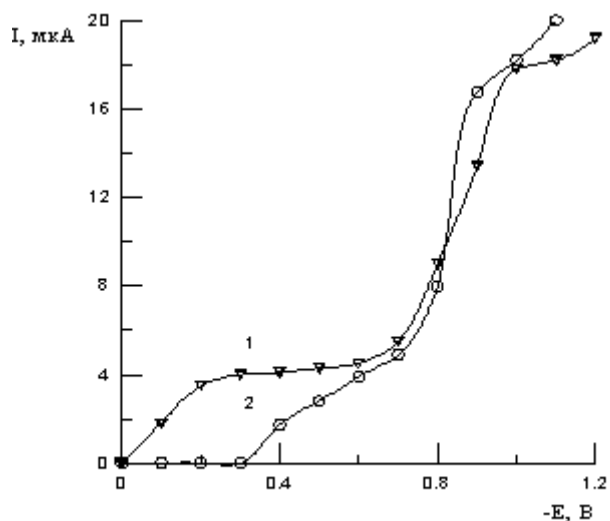


Рис. 6. Зависимость тока анодного пика висмута и меди от потенциала электролиза. Условия: фон 1М НСl, $\tau_s = 100$ с, $W = 80$ мВ/с, 1- $C_{\text{Bi(III)}} = 0,03$ мг/дм³; 2- $C_{\text{Cu(II)}} = 0,03$ мг/дм³

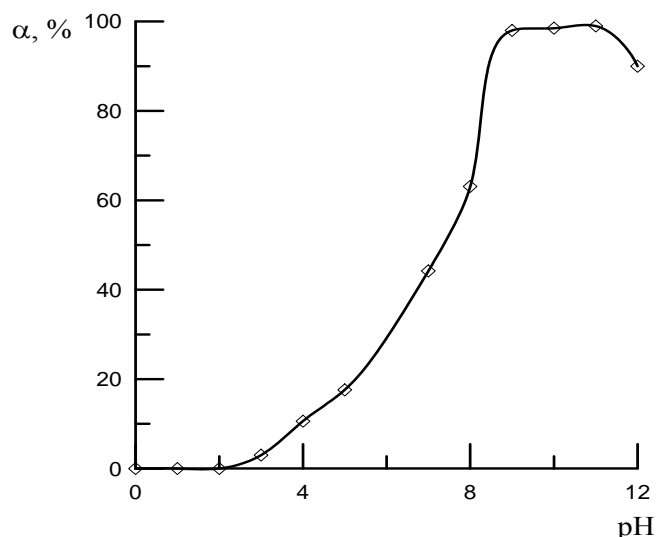


Рис. 7. Степень извлечения дитизоната висмута (III) хлороформом от рН раствора: $C_{\text{Bi(III)}} = 1,0$ мг/ дм³

Установлено, что содержащиеся в растворе ионы золота (III), платины (IV), палладия (II) не мешают ИВ-определению висмута (III) методом ИВ с РПЭ, даже если присутствуют в 100-кратном избытке. Однако проводить ИВ-определение висмута (III) непосредственно в растворе, после разложения пробы руды азотной кислотой, не представляется возможным из-за мешающего влияния элементов матрицы пробы. Поэтому нами разработан способ экстракционного извлечения дитизонатного комплекса висмута (III) из анализируемой пробы хлороформом⁴.

Установлено, что максимальное извлечение дитизонатного комплекса висмута (III) хлороформом происходит при рН анализируемого раствора 9...11 (рис.7). Для устранения мешающего влияния меди (II) в процессе экстракции

⁴ Методика экстракционного извлечения висмута (III) в виде дитизонатного комплекса хорошо описана в литературе.

висмута (III) в раствор перед экстракцией вводили 1% раствор калий – натрий виннокислого.

После экстракционного выделения висмута (III), проводили реэкстракцию висмута (III) 0,5 М раствором азотной кислоты, затем добавляли 1 мл H₂SO₄ конц., раствор выпаривали до сухого остатка и прокаливали 15 мин при t=450 °С. Сухой остаток растворяли в фене и проводили ИВ-определение висмута (III).

Правильность результатов ИВ-определения висмута в золоторудном минеральном сырье проверялась путем сопоставления результатов определения висмута в некоторых стандартных образцах золоторудного сырья. Результаты определений сравнивались с данными, полученными методами АЭС и МС ICP (табл. 3 и 4).

Таблица 3. Результаты ИВ-определения висмута в образцах золотосодержащей руды. Навеска пробы 1г (n=5, P = 0.95).

Образец руды	Содержание золота, г/т	МС ICP C _{Вi} , г/т	ИВА C _{Вi} , г/т
Руда ГОСТ № 3594-86	12,66	3,70 ± 1,50	3,30 ± 0,66
ШТ ГОСТ № 2532-83	1,62 г/т	3,90 ± 1,70	3,60 ± 0,65

Таблица 4. Результаты ИВ и АЭС определений содержаний висмута в золоторудном минеральном сырье. Навеска 1 г (n=5, P = 0.95).

Месторождение	Материал руды	C _{Au} , г/т	ИВ C _{Вi} , г/т	АЭС C _{Вi} , г/т
Бакырчик	Пирит-арсенопирит	0,75	0,98 ± 0,15	1,25 ± 0,06
Ведугинское	Пирит	0,08	3,7 ± 0,55	4,50 ± 0,02
Бакчарское	Железная руда	н/о	4,2 ± 0,63	4,80 ± 0,03
Олимпиадинское	Метосамотиты с антимонитом	0,51	0,15 ± 0,04	0,10 ± 0,04

Полученные нами данные показали возможность использования метода ИВ для определения висмута в минеральном золотосодержащем сырье в интервале определяемых содержаний 0,1-10 г/т. Оценка предела обнаружения висмута

методом ИВ с РПЭ позволяет говорить о возможности ИВ-определения висмута в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т.

В главе 5 рассмотрена возможность использования метода анодно-катодной вольтамперометрии (АКВА) для определения содержаний висмута (III) в природных водах ниже уровня ПДК⁵ с использованием ЗГЭ как наиболее чувствительного и безвредного. Основная проблема при определении висмута (III) в природных водах состоит в предельно низком содержании этого элемента и сложной по химическому составу матрицы природных вод.

Суть метода АКВА состоит в следующем: после проведения электроконцентрирования осадок с поверхности электрода окисляется при линейном изменении потенциала. Затем сразу же снимается катодная вольтамперная кривая в области потенциалов 0,4...– 0,3 В в интегральном или дифференциальном режимах (рис. 8 и 9). Появление катодных пиков висмута (III) в солянокислых растворах в процессе катодной развертки мы связываем с адсорбцией продуктов анодного растворения висмута на поверхности ЗГЭ в виде хлоридных комплексов. Этому способствует адсорбция хлорид-ионов в области положительно заряженной поверхности ЗГЭ. Без проведения предварительного накопления висмута (III) на ЗГЭ никаких катодных пиков не наблюдается. Экспериментально установлено, что использование приема получения сигнала в форме первой производной dI/dE , значительно увеличивается чувствительность метода АКВА (рис.9).

Растворенный кислород, присутствующий в растворе, при использовании ЗГЭ сильно искажает линию остаточного тока. Для уменьшения влияния растворенного кислорода нами использован прием длительного «успокоения» раствора 40-60 с после проведения стадии накопления. При определении висмута (III) методом АКВА на ЗГЭ кислород, присутствующий в растворе, не маскирует полезный сигнал висмута при использовании приема «длительного» успокоения при потенциале –0,5 В.

⁵ ПДК для висмута равно 0,1 мг/дм³

Таким образом, проведение измерений методом АКВА состоит из ряда стадий: электроконцентрирование ионов висмута (III) в перемешиваемом электролите (0,1 М HCl) в течение 90...120 с при потенциалах электролиза $E_3 = 0$ В или $E_3 = -1,0$ В.; успокоение раствора в течение 40 с в области предельного тока кислорода $-0,5$ В; циклическое изменение потенциала (ЦВА) от $-0,3$ до $0,4$ В и от $0,4$ до $-0,3$ В; регистрирование катодного пика висмута (III) при $E_{кпВi(III)} = 0,11...0,18$ В и оценивание содержания висмута (III) методом добавки стандартного раствора. Оценка предела обнаружения висмута методом АКВА позволяет говорить о возможности определения висмута на золото-углеродсодержащем электроде, изготовленном по технологии «литье под давлением» (ЗУЭ) и золото-графитовом импрегнированном электроде (ЗИГЭ), с золотой пленкой, накопленной в течение 60 с из раствора, содержащего ионы золота (III) с концентрацией $C_{AuCl_3} = 100$ мг/дм³ в интервале определяемых содержаний $0,1...100$ мкг/дм³.



Рис.8. Анодно-катодная вольтамперограмма висмута на ЗИГЭ. Условия определения: фон 0,01 М HCl, $E_3 = -1,0$ В, $\tau_3 = 120$ с, $W = 60$ мВ/с; 1- $C_{Bi(III)} = 0,002$ мг/дм³, 2- $C_{Bi(III)} = 0,004$ мг/дм³

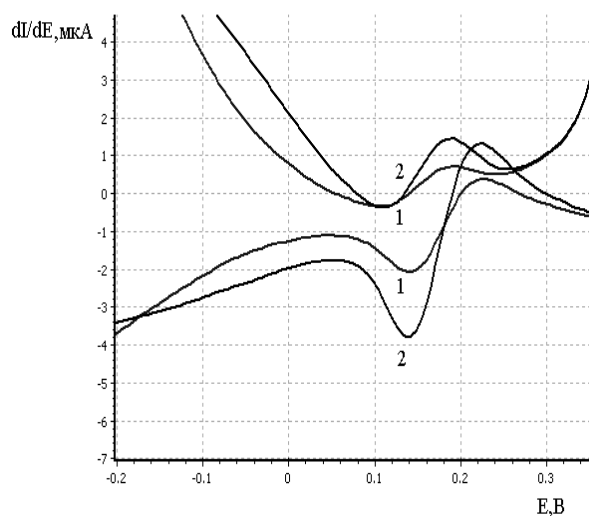


Рис.9. Анодно-катодная вольтамперограмма висмута на ЗИГЭ. Условия определения: фон 0,01 М HCl, $E_3 = -1,0$ В, $\tau_3 = 120$ с, $W = 60$ мВ/с; 1- $C_{Bi(III)} = 0,002$ мг/дм³, 2- $C_{Bi(III)} = 0,004$ мг/дм³

Нами исследована возможность определения ионов висмута (III) в присутствии меди (II), сурьмы (III) методом АКВА при использовании ЗИГЭ.

Как видно из рис. 10 и 11, при сканировании потенциала в анодную область пики электроокисления сурьмы и висмута сливаются, поэтому определить их без разделения не удастся; медь же дает самостоятельный пик, по которому можно определить ее содержание в растворе. При сканировании потенциала в катодную область сразу после растворения осадка с электрода катодные пики сурьмы (III) и висмута (III) разделены, что позволяет определить в природных водах все три элемента без разделения.

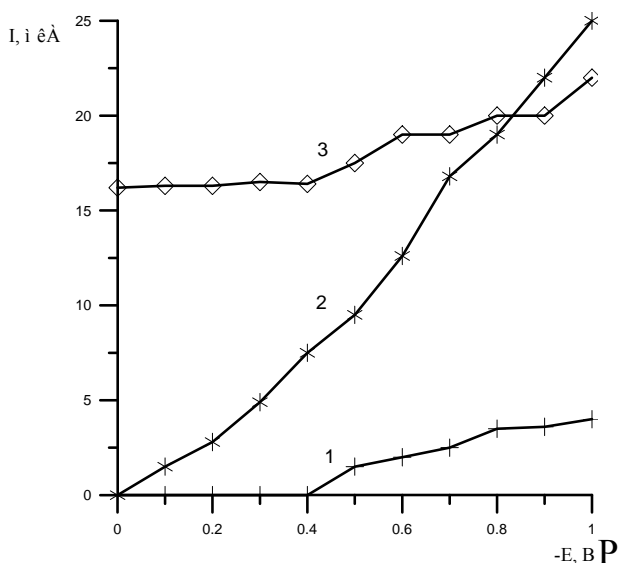


рис.10. Зависимость высоты анодного тока пика меди, сурьмы и висмута от потенциала электролиза на ЗГИЭ. Условия определения: фон 0,01 М НСl, $\tau_3=120$ с, $W=60$ мВ/с; $C_{Bi(III)}=0,02$ мг/дм³. 1- для меди, 2- для сурьмы, 3- для висмута.

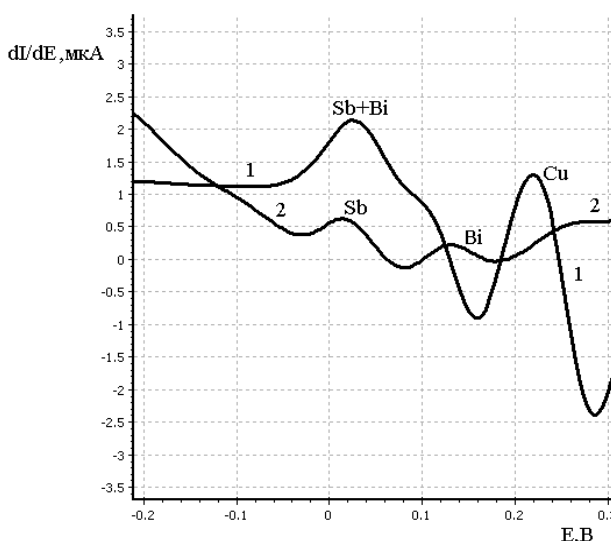


Рис.11. Вольтамперограмма висмута, меди и сурьмы на ЗГИЭ. Условия определения: фон 0,01 М НСl, $E_3=-1,0$ В, $\tau_3=120$ с, $W=60$ мВ/с; $C_{Bi(III)}=0,003$ мг/дм³, $C_{Cu(II)}=0,003$ мг/дм³, $C_{Sb(III)}=0,003$ мг/дм³, 1- анодная ВА кривая, 2- катодная ВА кривая

Согласно полученным нами данным, АКВА-определение висмута (III) при потенциале электроконцентрирования 0 В возможно при 30-кратном избытке меди (II) и сурьмы (III). При большем содержании в растворе сурьмы (III) и висмута (III) возникает маскирующее влияние меди на анодный ток висмута (рис.11).

С использованием ЗГЭ была разработана методика одновременного определения висмута (III), сурьмы (III) и меди (II) в природных водах методом АКВА. Результаты определения содержаний висмута (III) в природной воде

Собинской площади нефтегазового месторождения СОБИНСКОЕ (Якутия) приведены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты определения содержаний висмута (III) в природной воде Собинской площади нефтегазового месторождения СОБИНСКОЕ. методами АКВА и ААС (n = 5, P = 0.95).

№ п/п	Шифр Пробы	Место отбора пробы	рН	Общая минерализация, мг/дм ³	АКВА, мкг/дм ³	ААС, мкг/дм ³
1	51	Устье скважены	8,2	358	0,45 ±0,04	0,41 ±0,02
2	ручей 1	точка 1	7,7	155	0,63 ±0,03	0,48 ±0,02
3	ручей 1	точка 2	7,9	168	0,82 ±0,03	0,75 ±0,04
4	ручей 1	точка 3	7,7	77	0,38 ± 0,02	0,41 ±0,02
5	ручей 2	точка 1	7,6	183	1,65 ±0,05	2,00 ±0,10
6	ручей 3	точка 4	7,7	202	0,52 ±0,03	0,47 ±0,02
7	ручей 3	точка 5	7,5	117	0,45 ±0,02	0,37 ±0,02
8	ручей 3	точка 8	7,8	155	1,72 ±0,08	1,77 ±0,08
9	ручей 3	точка 10	7,9	164	0,43 ±0,02	0,38 ±0,02
10	ручей 3	точка 13	7,7	166	0,30 ±0,02	0,25 ±0,01

Содержание висмута (III) в водах исследуемой территории колеблется от 0,21 до 1,65 мкг/дм³, степень минерализации колеблется от 77 до 358 мг/дм³ с рН в пределах от 7,5 до 8,2. Таким образом, полученные нами данные показали возможность определения висмута в природной воде методом АКВА.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность определения висмута в золоторудном минеральном сырье и природных водах вольтамперометрическими методами с использованием ртутно-пленочных и модифицированных платиной и золотом графитовых электродах. Показано, что использование РПЭ позволяет определять висмут методом ИВ в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001- 10 г/т.

2. Показано, что по величине смещения потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из ИМС можно определить потенциал пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента.

3. Методом ИВ изучен фазовый состав электролитического осадка висмут-платина. Показано, что в процессе электроконцентрирования на поверхности ГЭ формируются различные по составу ИМС платины и висмута: $PtBi$, $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 . Электроокисление висмута из этих ИМС происходит селективно, что приводит к появлению на вольтамперограммах кривых мультипиков, которые сложно использовать в аналитических целях.

4. Методом ИВ изучен фазовый состав электролитического осадка висмут-золото. Показано, что в процессе электроконцентрирования на поверхности ГЭ формируется ИМС висмут-золото состава Au_2Bi . Электроокисление висмута из этого ИМС происходит селективно. Вольтамперная кривая селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом может быть использована как аналитический сигнал при определении висмута (III) методом ИВ.

5. Разработана методика ИВ-определений висмута в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т. Методика предусматривает экстракционное извлечение дитизонатного комплекса висмута (III) хлороформом из растворов с pH 9...11, устранение мешающего влияния меди (II) за счет применения 1% раствора калий - натрий виннокислого на стадии экстракции. Правильность результатов ИВ-определений висмута в золоторудном сырье подтверждена проведением сопоставления результатов определений с данными, полученными методами АЭС и МС ICP.

6. Разработаны основы метода АКВА, позволяющие одновременно определять висмут (III), сурьму (III) и медь (II) по анодно-катодным вольтамперным кривым. Разработана методика определения висмута (III) в

природных водах методом АКВА с использованием ЗГЭ в интервале определяемых содержаний 0,0001–0,1 мг/дм³.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение ионов висмута в различных средах методом инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. XVII Росс. молод. науч. конф «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: УрГУ, 2007, С. 70-71.
2. Глызина Т.С. Аналитические возможности метода инверсионной вольтамперометрии при определении висмута // Матер. Межд. конф. по химич. технологии «ХТ-07». Москва: ЛЕНАНД, Т. 4, 2007, С. 417-420.
3. Глызина Т.С. К вопросу об оценке содержания висмута в минеральном сырье // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. Абакан: Изд-во ХакГУ, 2007, Т. 2, вып.11. С. 53-54.
4. Глызина Т.С. Определение висмута в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Труды XI - го Межд. симпозиум им. академика Усова студентов и молодых ученых « Проблемы геологии и освоения недр». Томск: ТПУ, 2007, Т. 3, С. 685-686.
5. Глызина Т.С. Перспективы применения ИВ-определения висмута(III) в геологических образцах // Матер. XII Межд.эколог. конф. «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ» Новосибирск: МЭСК, 2007, С. 8-9.
6. Глызина Т.С., Колпакова Н.А., Гольц Л.Г. Современные проблемы оценки висмута в полиметаллических рудах // Матер. Межд. научн-пр. конф. «Проблемы геологии, минеральных ресурсов и геоэкологии Западного Забайкалья ». Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007, С. 82-83.
7. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Рабочие условия инверсионно-вольтамперометрического определения Вi (III) в кислых средах // Матер. VII Всеросс. науч.-пр. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: ТПУ, 2007, С. 199 - 200.

8. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Изучение возможности определения висмута в рудах методом инверсионной вольтамперометрии // Матер. Науч.-пр. конф. «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве». Томск: ТПУ, 2007, С. 65-66.
9. Глызина Т.С. Влияние различных элементов на электрохимический сигнал висмута // Труды X Межд. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово: КемГУ, 2007, С. 35.
10. Глызина Т.С. Использование доломита для разработки ИВ-методики определения висмута в минеральном сырье // Матер. науч. конф. «Актуальные проблемы геологии и геофизики». Ташкент: АН Республика Узбекистан, 2007, С. 17-19.
11. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение висмута в рудах Синюхинского месторождения // Труды XII - го Межд. симпозиум им. академика Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». Томск: ТПУ, 2008, Т. 3, С. 809-810.
12. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение висмута методом инверсионной вольтамперометрии на разных типах электродов // Ползуновский вестник. 2008. №3. С. 146-148.
13. Глызина Т.С. Влияние платиновых металлов на аналитический сигнал висмута // «Аналитика и Аналитики». Реф. докл. II Межд. Форума. Воронеж, 2008, С. 324.
14. Глызина Т.С. Электрохимическое поведение висмута в растворах, облученных УФ // Матер. VII Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа. «ЭМА-2008» Уфа, 2008, С. 24.
15. Глызина Т.С. Определение микроколичеств висмута в природных объектах // Тез. докл. Межд. науч.-технич. конф. «Наука и образование-2008». Мурманск: МГТУ, 2008, С. 281-282.
16. Глызина Т.С. Определение висмута в рудах и геологических концентратах // Матер. XV Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2008». Москва: МГУ, 2008, С. 24.

17. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение висмута в геологических образцах инверсионно-вольтамперометрическим методом // Матер. VIII науч. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» Томск: ТПУ, 2008, С. 123.
18. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Возможности и перспективы метода инверсионной вольтамперометрии определения висмута в минеральном сырье // Матер. VIII окруж. конф. молодых ученых. «Наука и инновации XXI века» Сургут, СурГУ, 2008, С. 81-83.
19. Глызина Т.С. Экстракционное извлечение висмута из золоторудного сырья // Матер. XVI Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. «Ломоносов 2009» Москва: МГУ, 2009, С. 21.
20. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Изучение фазовой структуры и элементного состава электролитического осадка золото-висмут // Матер. I Всеросс. конф. «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» Новосибирск, 2009, С. 189.
21. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Определение висмута в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Известия ТПУ. 2009. Т. 314. № 3. С. 71-73.
22. Глызина Т.С., Колпакова Н.А., Шеховцова Н.С. Исследование процессов электроокисления осадков висмут-платина с поверхности графитовых электродов. // Ползуновский вестник. 2009. №3. С. 197-200.
23. Колпакова Н.А., Глызина Т.С., Горчаков Э.В. Способ определения висмута в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. Патент РФ № 2367937 от 20.09.2009 г.