

### ВЫДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ(VIII) ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ\*

В.Н.Лосев, И.П.Бахвалова, Ю.В.Кудрина\*\*

*Исследована сорбция осмия(VIII) из растворов серной кислоты и газовой фазы силикагелями, химически модифицированными меркапто- или дисульфидными группами, кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевины. Предложена методика сорбционно-фотометрического определения осмия, включающая окисление соединений осмия, сорбцию  $OsO_4$  из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами, и определение содержания осмия в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. Методика использована при определении содержания осмия в стандартных образцах состава платиновых концентратов.*

В аналитической химии при разработке методики определения элементов стремились добиться высокой чувствительности, селективности и экспрессности. Развитие аналитического приборостроения решило ряд проблем относительно чувствительности и экспрессности. Однако даже при определении элементов современными физико-химическими методами велики матричные эффекты, и поэтому необходимо применение методов разделения, выделения и концентрирования определяемого элемента. Среди элементов Периодической системы только осмий и рутений обладают уникальным свойством – при окислении с относительной легкостью переходить в газовую фазу в виде тетраоксидов. Подбором соответствующего окислителя осуществляется селективное окисление и дистилляция из элементов. В этом случае селективность определяется выделением в газовую фазу только одного элемента. Дальнейшая задача заключается в разработке способов выделения осмия из газовой фазы и его последующего определения. Существующие на сегодня способы предполагают после отгонки улавливание осмия в водные растворы щелочей (NaOH), кислот (HCl, HBr) или тиомочевины [1] и последующее спектрофотометрическое определение.

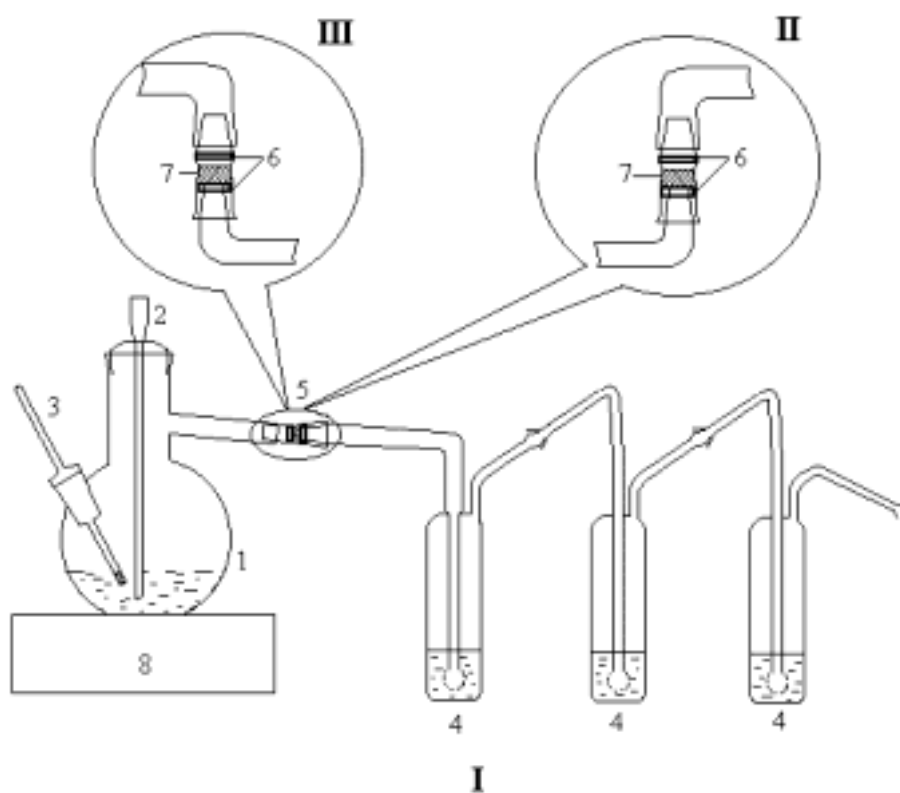


Рис.1. Аппарат для улавливания осмия из газовой фазы

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант 11F0122С).

\*\* © В.Н.Лосев, Государственное учреждение «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»; И.П.Бахвалова, Ю.В.Кудрина, Красноярский государственный университет, 2003.

Для выделения, разделения и концентрирования элементов в последние годы в аналитической практике широко применяются сорбенты на основе оксидов кремния (кремнеземы, силикагели аэросилы и т.п.), химически модифицированных органическими лигандами (органокремнеземы). Данные сорбенты обладают относительной химической инертностью матрицы, отсутствием собственной окраски. Поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия, а подбор функциональной группы позволяет осуществлять селективное выделение элементов. Для сорбционного выделения осмия из газовой фазы и его определения на поверхности сорбента нами впервые предложены кремнеземы, модифицированные производными тиомочевины [2]. Осмий обладает достаточно сильным сродством к серосодержащим реагентам, поэтому в настоящей работе рассмотрено выделение осмия из газовой фазы и его последующее определение с использованием сорбентов – кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевины, и силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами.

### Экспериментальная часть

Стандартный раствор тетраоксида осмия с концентрацией 1,5 мг/мл готовили растворением коммерческого препарата  $\text{OsO}_4$  квалификации «х.ч.» в 1М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рабочие растворы с меньшими концентрациями осмия готовили разбавлением стандартного.

Растворы тиомочевины с концентрацией 5 мас.% готовили растворением точной навески в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для окисления осмия использовали 30%-ный раствор перекиси водорода.

В качестве сорбентов использовали силикагели, химически модифицированные меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами (основа – силикагель Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 0,063-0,1 мм, удельная поверхность  $\sim 370 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор  $\sim 12 \text{ нм}$ ) и кремнеземы, химически модифицированные производными тиомочевины: N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМС), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМС) и N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной (БТМС) (основа – кремнезем «Силохром С-80», фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 50 нм).

Концентрация привитых групп по данным элементного анализа составила для меркаптопропилсиликагеля (МПС) – 1,32 ммоль/г и для силикагеля, химически модифицированного дисульфидными группами (ДПДСС), – 0,65 ммоль/г, для кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевины, количество функциональных групп составило 0,12 ммоль/г.

При исследовании сорбции в статическом режиме в сосуд для встряхивания вводили 1-1000 мкг осмия в виде раствора  $\text{OsO}_4$  в 1М серной кислоте, добавляли воду или серную кислоту для создания необходимой кислотности. Вносили 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 1-30 мин. Раствор отделяли декантацией, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения в диапазоне 380-720 нм на спектрофотокориметре «Пульсар». Спектры диффузного отражения (СДО) строили в координатах функции Гуревича-Кубелки-Мунка:  $F(R) = (1-R)^2/2R$  – длина волны, нм, где R- коэффициент диффузного отражения.

Контроль за распределением осмия осуществляли по анализу водной фазы фотометрическим методом по реакции с тиомочевинной на фотоколориметре КФК-2 при  $\lambda=490 \text{ нм}$ .

При исследовании сорбции из газовой фазы использовали дистилляционный аппарат (рис.1), состоящий из дистилляционной колбы (1) с капельной воронкой (2), термометром (3), и последовательно соединенных с ней приемников (4), последний из которых присоединяли к водоструйному насосу. При исследовании сорбционного выделения осмия из газовой фазы между дистилляционной колбой и первым приемником подсоединяли специальный кварцевый патрон (5) с пористыми перегородками из стекла (6), между которыми помещали сорбент (7). Необходимая герметичность всей системы достигается применением специальных шлифов. Скорость газового потока через установку в диапазоне 0,04-1,0 л/мин измеряли ротаметром. Нагревание осуществляли с помощью колбонагревателя (8).

О результатах сорбции судили по окрашиванию раствора тиомочевины в приемниках. Содержание осмия, поглощенного сорбентом из газовой фазы, определяли по разности между исходной концентрацией  $\text{OsO}_4$ , вводимого в дистилляционную колбу, и его количеством, найденным во всех приемниках после дистилляции.

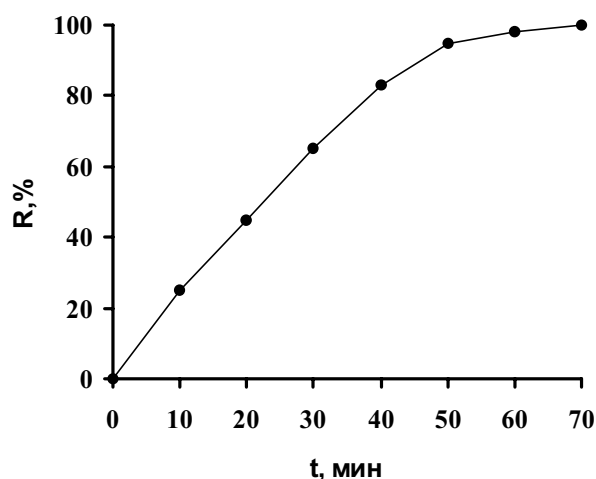


Рис.2. Зависимость степени дистилляции осмия из 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от времени ( $C_{\text{Os}}=40 \text{ мкг/мл}$ ,  $V=100 \text{ мл}$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ , скорость потока воздуха 0,2 л/мин)

## Результаты и их обсуждение

Известно большое количество методик отгонки осмия из растворов серной или хлороводородной кислоты с использованием различных окислителей (азотная, хлорная кислота, пероксид водорода, висмутат натрия, гипохлорит натрия и др.) [1]. Использование пероксида водорода позволяет проводить селективное окисление только осмия до его высшей степени окисления, не окисляя при этом рутений. При определении возможности использования сорбентов для выделения осмия(VIII) из газовой фазы необходимо проведение исследований по двум основным направлениям:

- исследование кинетики процесса дистилляции осмия с использованием выбранного окислителя;
- исследование сорбции осмия(VIII) в виде  $OsO_4$  из растворов соответствующих кислот.

Обычно применяемые схемы анализа осмийсодержащего сырья предусматривают отгонку осмия в виде тетраоксида в течение 3-6 часов [1,3]. В литературе отсутствуют данные, обосновывающие время проведения дистилляции. Сведений о кинетике дистилляции осмия в литературе не найдено, как не выявлены и факторы, влияющие на скорость и полноту дистилляции.

При изучении кинетики дистилляции  $OsO_4$  в качестве переменных параметров рассматривали: время дистилляции, концентрацию осмия в дистилляционной колбе, скорость газового потока, площадь поверхности раствора, из которого проводили отгонку осмия.

Процесс контролировали, определяя содержание осмия в приемниках, заполненных 5%-ным раствором тиомочевины.

Из зависимости степени отгонки осмия от времени процесса (рис.2) видно, что количественная дистилляция осмия при скорости газового потока 0,2 л/мин при 100°C достигается в течение 60-65 минут. Время количественной отгонки не изменяется при увеличении концентрации осмия в дистилляционной колбе с 10 до 1500 мкг при одинаковом объеме раствора, равном 100 мл. Даже при содержании в дистилляционной колбе 2,5 мг осмия в результате 65-минутной отгонки в колбе оставались лишь следовые количества осмия.

Увеличение скорости газового потока через аппарат с 0,2 до 1 л/мин (при фиксированных температуре, количестве осмия и времени отгонки) приводит к увеличению степени дистилляции в два раза. Причем практически количественная отгонка 400 мкг осмия при скорости газового потока 1 л/мин и температуре 100°C достигается за 15 мин.

Для сорбционного выделения и концентрирования осмия из газовой фазы предпочтительнее использовать сорбенты на неорганической основе, в частности, на основе оксидов кремния (кремнеземов, силикагелей, аэросилов и т.п). При использовании органополимерных сорбентов на их поверхности происходит восстановление осмия(VIII) до диоксида осмия(IV), имеющего черный цвет. Кроме того, интенсивная собственная окраска органополимерных сорбентов делает невозможным определение непосредственно в фазе сорбента фотометрическим методом.

Оксиды кремния не имеют собственной окраски и не восстанавливают осмий до низших степеней окисления.

Минимальное время установления сорбционного равновесия извлечения  $OsO_4$  из растворов хлороводородной и серной кислоты при комнатной температуре (5 мин) достигается в случае использования МПС; для ДПДСС, АТМС, ФТМС и БТМС оно равно 20, 15, 30 и 60 мин соответственно. Количественное извлечение наблюдается только для МПС, АТМС, ФТМС. На ДПДСС и БТМС степень извлечения осмия не превышает 30 и 50% соответ-

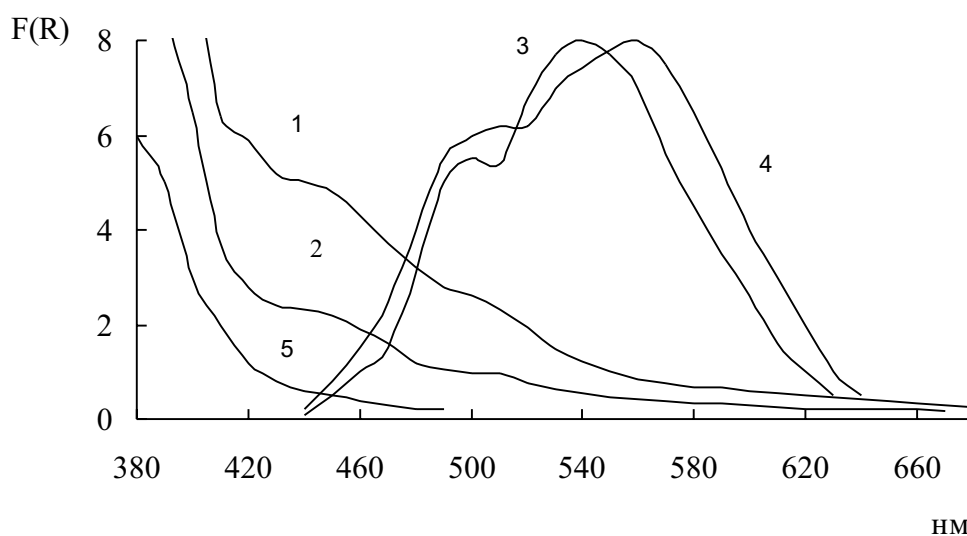


Рис.3. Спектры диффузного отражения сорбатов МПС, АТМС, ФТМС, БТМС ( $C_{os}=90$  мкг, 0,1 г сорбента)

ственно. Повышение температуры раствора для увеличения степени извлечения осмия ДПДСС и БТМС в статическом режиме приводит к улетучиванию тетраоксида осмия из растворов, осаждению его на шлифах пробирок и, соответственно, к его потерям. Кроме того, при повышении температуры в растворах кислот, особенно в хлороводородной, происходит процесс восстановления осмия(VIII) до его низших степеней окисления, отличающихся кинетической инертностью в процессах комплексообразования с серосодержащими лигандами.

Степень извлечения осмия(VIII) МПС, АТМС, БТМС из растворов 0,1-4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1-6М HCl) при комнатной температуре составляет 99,0-99,6%, а ДПДСС и БТМС во всем исследованном диапазоне кислотности не превышает 30% и 50% соответственно. Причиной этого явления, вероятно, служит низкая координирующая способность дисульфидных групп и блокирование функциональной группы БТМС взаимодействием кислорода бензольной группы с протонированными силанольными группами поверхности [4].

МПС сорбаты после сорбции осмия(VIII) из растворов 0,1-4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> окрашены в оливково-зеленый цвет, а при сорбции из растворов >4М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – в коричневый. Кратковременное нагревание «зеленых» сорбатов в растворе кислоты (имитирующее условие, при котором происходит отгонка осмия) приводит к изменению их окраски на коричневую. МПС сорбаты после сорбции из растворов 1-6М HCl окрашены в желто-коричневый цвет. «Коричневые» сорбаты, полученные сорбцией из растворов ≥4М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и желто-коричневые сорбаты, полученные сорбцией из растворов хлороводородной кислоты, при нагревании не претерпевают изменений.

СДО МПС сорбатов представляют собой полосу, расположенную на границе видимой и УФ-области, со слабо выраженным максимумом при 440-450 и плечом при 510-520 нм (рис.3). Несмотря на количественное извлечение осмия МПС из растворов серной и хлороводородной кислот, окраска сорбатов, полученных при сорбции из растворов серной кислоты, практически в два раза интенсивнее, чем при извлечении из растворов хлороводородной кислоты (рис.2).

В процессе сорбции осмия(VIII) из растворов серной или хлороводородной кислоты АТМС и БТМС окрашиваются в коричневый цвет, а ФТМС – в фиолетовый. Спектры СДО представляют собой широкие полосы с максимумами при 560, 490(плечо) нм (АТМС), 490, 540 нм (ФТМС). СДО БТМС сорбата представляет собой ниспадающую кривую, не имеющую в видимой области спектра выраженных максимумов и перегибов (рис.3).

Степень извлечения осмия из газовой фазы силикагелем, химически модифицированными дисульфидными группами, не превышает 25%, что свидетельствует о его неэффективности для извлечения осмия в виде тетраоксида из газовой фазы. Низкая степень извлечения из газовой фазы соотносится с результатами, полученными при сорбции осмия(VIII) из растворов серной и соляной кислот, степень извлечения осмия из которых не превышала 30%.

МПС, АТМС, количественно извлекающие тетраоксид осмия из растворов серной и хлороводородной кислот, были использованы при разработке методики выделения осмия из газовой фазы и его последующего определения с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Скорость и полнота дистилляции осмия зависит от многих параметров, в том числе от используемого дистилляционного аппарата и в первую очередь от расположения патрона с сорбентом. Исследованы три типа аппаратов с различным расположением патрона (рис. 1): горизонтальным (I), вертикальным вверх (II) и вертикальным вниз (III). При дистилляции осмия при температуре 100°C происходит испарение раствора, находящегося в отгонной колбе, пары воды и кислот конденсируются перед патроном, в фазе сорбента и за патроном. Поэтому при горизонтальном и тем более при вертикальном вверх расположении патрона конденсирующаяся вода препятствует достижению высоких скоростей потока воздуха через аппарат. Наилучшее расположение патрона вертикально вниз, при этом конденсирующаяся вода стекает в первый приемник. Наличие патрона, заполненного сорбентом, приводит к значительному сопротивлению воздушному потоку, скорости больше 0,2 л/мин трудно достижимы, поэтому процесс отгонки осмия проводили при скорости потока воздуха 0,2 л/мин в течение 60-65 мин.

В процессе сорбции из газовой фазы сорбенты окрашиваются в коричневые цвета. СДО сорбатов, полученных сорбцией из газовой фазы, идентичны СДО сорбатов, полученных при сорбции из растворов кислот. МПС и

Таблица

**Результаты определения содержания осмия в стандартных образцах платиновых концентратов и образце шлиховой платины (n=3, P=0,95)**

Образец	Аттестованное содержание осмия, %	Найдено осмия сорбционно-фотометрическим методом, $x \pm t_p S / \sqrt{n}, \%$	
		МПС	АТМС
Шлиховая платина	4,100±0,072*	4,08±0,07	
ГСО ПТ-1	0,012± 0,001	0,012±0,001	0,012±0,002
ГСО ПТ-2	0,016±0,003	0,018±0,003	0,017±0,004

\* Данные представлены ОАО «СибцветметНИИПроект»

АТМС использованы при разработке методики извлечения осмия из газовой фазы и его последующего определения непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. В процессе улавливания из газовой фазы слой сорбента, расположенный на пути газового потока, окрашивается сильнее, чем последующие слои. Это требует перемешивания сорбента перед измерением коэффициента диффузного отражения.

### *Методика выделения осмия из газовой фазы и его определения*

В дистилляционную колбу вводили раствор, содержащий 1 - 1000 мкг осмия в виде раствора  $\text{OsO}_4$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 6М  $\text{HCl}$ . Объем в колбе доводили до 100 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 6М  $\text{HCl}$ . Дистилляционную колбу соединяли с патроном, заполненным МПС (навеска сорбента – 0,2 г), подсоединяли систему поглотительных склянок, заполненных 5%-ным раствором тиомочевины, последнюю соединяли с водоструйным насосом. Включали колбонагреватель и подачу воды через водоструйный насос. Добавлением через капельную воронку 5 мл 30%-ого раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводили окисление соединений осмия и дистилляцию  $\text{OsO}_4$  в течение 60 мин. Скорость газового потока поддерживали 0,2 л/мин. После окончания отгонки разбирали аппарат, вынимали сорбент из разборного патрона, перемешивали, помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения влажных и сухих образцов при  $\lambda = 440$  нм. Градуировочный график строили в координатах  $F(R)$  (функция Гуревича – Кубелки – Мунка) – содержание осмия в фазе сорбента (мкг/0,2 г). Поскольку при использовании МПС интенсивность окраски сорбента зависит от природы кислоты, из которой проводят отгонку, то градуировочный график строили отдельно для каждой кислоты.

Предел обнаружения при использовании МПС, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,5 мкг и 1 мкг осмия на 0,2 г сорбента соответственно при отгонке из раствора серной и хлороводородной кислот и 10 мкг/0,2 г сорбента при использовании АТМС. Функция Гуревича-Кубелки-Мунка линейна до 700 мкг осмия/0,2 г сорбента для МПС и до 1500 мкг/0,2 г сорбента для АТМС. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06 при определении более 15 мкг осмия/0,2 г МПС и 40 мкг/0,2 г АТМС.

Разработанная методика использована при определении содержания осмия в государственных стандартных образцах состава платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3 и образце шлиховой платины.

### *Выполнение определения*

Навеску пробы массой 0,5000 г перемешивали с пятикратным избытком перекиси натрия и помещали в тигель с крышкой. Тигель ставили в муфельную печь, нагревали до температуры 700-750 $^{\circ}\text{C}$ , сплавляли пробу 40 мин, вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Выщелачивание проводили добавлением под крышку тигля 10 мл дистиллированной воды с постепенным добавлением концентрированной  $\text{HCl}$ . По окончании реакции пробу переносили в дистилляционную колбу, для этого крышку и тигель обмывали 70 мл 6М  $\text{HCl}$ . Добавляли 6М  $\text{HCl}$  до общего объема 100 мл и собирали аппарат, как описано выше.

Включали колбонагреватель и водоструйный насос, в течение часа проводили отгонку осмия при температуре 90-100 $^{\circ}\text{C}$ . По окончании отгонки дистилляционную колбу охлаждали до комнатной температуры. Отсоединяли патрон и вынимали сорбент, перемешивали, помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения. Содержание осмия на сорбенте определяли по градуировочному графику. Результаты определения приведены в таблице.

Как показывают данные, силикагель, химически модифицированный меркаптогруппами, и кремнезем, химически модифицированный N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, в выбранных условиях дистилляции эффективно извлекают осмий из газовой фазы, а полученные результаты по его определению сопоставимы с результатами, полученными с использованием применяемой в настоящее время фотометрической методики с улавливанием осмия в растворы тиомочевины.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч.1 и 2 /Ф. Бимиш. -М.: Мир, 1969. -399 с.
2. Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия с применением кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевины /В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, И.П. Бахвалова, А.К. Трофимчук, В.К. Рунов //Журн. аналит. химии. -1998. -Т.53. -№11. -С.1170-1173.
3. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов /С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский. - М.: Наука, 1972. - 616 с.

**ISOLATION OF OSMIUM(VIII) FROM GASIOUS PHASE AND ITS DETERMINATION  
USING SULFUR CONTAINING ORGANOSILICA**

**V.N. Losev, I.P. Bachvalova, Yu.V. Kudrina**

*The sorption of osmium (VIII) from sulfuric solutions and from gas phase using silica gels chemically modified by mercapto or disulfide groups and silica gels chemically modified by derivatives of thiourea is studied. The procedure for sorption-photometric determination of osmium was developed. This procedure includes oxidation of osmium compounds, sorption of  $OsO_4$  from gas phase using silica gels chemically modified by mercapto groups, and determination the osmium content in the sorbent phase using diffuse reflectance spectroscopy. This procedure was used in determination of osmium concentration in standard samples of platinum concentrates.*