

ВЫБОР УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ Co(II) В МЕДНОМ КОНЦЕНТРАТЕ

Т.Н. Яковлева, С.В. Темерев, А.В.Троеглазова

Цель работы заключается в выборе условий подготовки образца для определения содержания микропримесей Co (II) в медном концентрате.

Кислотное разложение промышленных образцов концентрированными минеральными кислотами не позволяет улучшить метрологические характеристики методик, поэтому совершенствование способов пробоподготовки представляется актуальной теоретической и практической задачей. Кислотное разложение образца проводили в минеральных кислотах и их смесях при воздействии ультразвука и микроволнового излучения, а также при нагревании. Интенсификация процессов разложения медного концентрата азотной кислотой (1:1) ультразвуком и микроволновым излучением позволила количественно перевести кобальт в минерализат за 20 мин. При этом снизилось количество добавляемых кислот и повысилась воспроизводимость определения за счет унификации параметров.

Ключевые слова: медные концентраты; пробоподготовка; кислотное разложение; кобальт; растворение; ультразвуковое и микроволновое воздействие.

Введение

Разнообразие, сложность состава и низкие содержания кобальта в промышленных образцах, а также длительность методик их определения наряду с необходимостью обеспечения в условиях заводских лабораторий экспрессности, ставят перед химиками-аналитиками задачу усовершенствования пробоподготовки, лимитирующей процедуру анализа. Аналитический контроль металлургических образцов включает количественное переведение аналита в раствор и, по возможности, максимальное отделение его от сопутствующих матричных элементов [1-3].

Известные способы разложения образцов медных концентратов различаются в за-

висимости от цели анализа. Чаще всего для разложения применяют растворение индивидуальными кислотами и их смесями. Способ кислотного растворения удовлетворяет требованиям заводских лабораторий, поскольку он обеспечивает оптимальную кислотность фонового раствора, не требует применения дорогостоящих платиновых тиглей, как в случае щелочного сплавления, и является относительно простым и экспрессным способом подготовки образцов к анализу [4-5].

Способы разложения проб медных концентратов, применяемые реактивы, а также методы дальнейшего определения Co (II) в приготовленных растворах обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Способы разложения образцов медных концентратов [5, 6]

Способ разложения	Реагенты для разложения	Аналит	Метод анализа	Диапазон определяемых содержаний, %
Кислотное растворение	HNO ₃ + HCl	Co(II)	Фотометрический	-
	HNO ₃ + 3HCl + NaF		Фотометрический	0,001 - 0,2 [5, 6]
	HNO ₃ +HCl +HClO ₄ + NaF		Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2 [5, 6]
	HNO ₃ +HCl+HClO ₄ +HF		Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2 [5, 6]
Сплавление	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇		Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2 [5, 6]

Регламентируемые в ГОСТ 3222127 способы разложения образцов медных концентратов с целью перевода в раствор кобальта довольно продолжительны и занимают от 40 мин до 18 часов [6]. Для усиления процесса разложение образцов осуществляют при ультразвуковом и микроволновом воздействии при варьировании природы реагента и времени контакта фаз. Определение кобальта в различных типах почв осуществляли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией в растворах, полученных после микроволнового разложения азотной кислотой. Предел обнаружения метода составляет 0,04 мкг/г [7]. Результаты анализа растворов после ультразвукового разложения сопоставимы с результатами, полученными при определении содержания кобальта в растворах после микроволнового облучения. В литературе не встречаются данные, описывающие определение кобальта в металлургических образцах, в том числе в медных концентратах.

Эксперимент

Для проведения исследований использован образец медного концентрата № 2139.

Отбрали три параллельных навески медного концентрата каждая массой 3,0000 г, которые затем измельчили и высушили при температуре 105°C до постоянной массы [8].

Навески разной массы отбирали из предварительно высушенного образца, проводили разложение, используя в качестве реагента кислоты и их смеси.

В большинстве случаев для перевода кобальта в раствор достаточной является обработка пробы кислотой-окислителем: соляная, серная, азотная кислоты. Поэтому в качестве реагентов для кислотного растворения применяли следующие реактивы: HNO_3 (хч, ГОСТ 4461-77), H_2SO_4 (хч, ГОСТ 4204-77), HCl (хч, ГОСТ 3118-77), HF (хч, ГОСТ 10484-78), NaF (чда, ГОСТ 4463-76) [9].

Для разложения в азотной кислоте (1:1) при термическом нагреве с температурой, не превышающей 165°C, навеску концентрата массой 0,5000 г помещали в термостойкий химический стакан вместимостью 250 мл, приливали 10 мл раствора HNO_3 (1:1), растворяли при нагревании (таблица 3) [9].

Во втором случае в качестве реагента использовалась смесь кислот $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$. Навеску медного концентрата массой 3,0000 г помещали в химический термостойкий стакан

вместимостью 250 мл, приливали 15 мл раствора HCl ($\rho = 1,185 \text{ г/л}$) и 5 мл раствора HNO_3 ($\rho = 1,385 \text{ г/л}$), выпаривали до сухих солей, при нагревании на водяной бане, прибавляли 20 мл раствора HCl (1 моль/л), нагревали на водяной бане до растворения солей (таблица 3) [10].

При использовании смеси азотной и серной кислот (1:1) по способу 3, навеску медного концентрата массой 1,0000 г помещали в термостойкий химический стакан вместимостью 400 мл, смачивали водой, прибавляли 50 мл раствора HNO_3 (1:1) ($\rho = 1,385 \text{ г/л}$), прибавляли 20-25 мл раствора H_2SO_4 (1:1) (таблица 3) [6].

Для проведения анализа способом 4 навеску медного концентрата массой 2,0000 г помещали в химический термостойкий стакан вместимостью 250-300 мл, смешивали с 0,4000-0,5000 г фторида натрия, приливали 25-30 мл раствора соляной кислоты и нагревали на электрической плитке в течение 15-20 мин. К полученному раствору порциями приливали 13 - 15 мл раствора азотной кислоты, нагревали раствор до исчезновения темных частиц и выпаривали до получения влажных солей (таблица 3) [6].

Усилению процесса разложения способствовали микроволновое облучение и ультразвук. Для разложения проб медных концентратов использовали ультразвуковой технологический аппарат «АЛЕНА» УЗТА-0,15/22-О (Россия) и микроволновую систему для Speed Wave Four Technology (Bergh of Products, Германия), оснащенную тefлоновыми автоклавами [6].

Для выбора оптимальных условий разложения исследуемых образцов варьировали время контакта фаз, частоту ультразвукового генератора. При варьировании каждого фактора отбирали по три навески исследуемой пробы медного концентрата массой 0,5000 г. Помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 мл приливали 10 мл раствора азотной кислоты ($\rho = 1,835 \text{ г/л}$), разбавленной 1:1. Устанавливали время от 15-30 мин и частоту процесса ультразвукового облучения пробы от 20 кГц до 50 кГц. После разложения содержимое количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл. Полученные растворы использовали для спектрофотометрического определения содержания Co (II) [6].

Разложение пробы при микроволновом облучении проводили при следующих усло-

ВЫБОР УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ Co(II) В МЕДНОМ КОНЦЕНТРАТЕ

виях: 200°C; P=25 Вт; 26 МГц. Навеску медно-автоклавы, используя смесь кислот HNO₃ + HCl + HF, варьируя время от 5-30 мин. Условия разложения представлены в таблице 3 [6].

Определение массовой доли кобальта в диапазоне от 0,001% до 0,2% проводили фотометрическим методом [6].

Раствор, полученный после разложения образцов медных концентратов, охлаждали, добавляли 25 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 5-7 минут. Полученный раствор охлаждали, отфильтровывали нерастворившийся осадок через фильтр средней плотности. Остаток на фильтре 4-5 раз промывали дистиллированной водой, фильтр с остатком отбрасывали [10]. Полученные растворы переносили в колбы вместимостью 50 мл, доводили водой до метки и фотометрировали [6].

Для каждого раствора выполняли по три измерения оптической плотности, по которым находили массовую концентрацию кобальта в растворе пробы (мг/мл), используя градуировочный график [6].

Для построения градуировочной характеристики использовали стандартные растворы Co (II):

раствор А массовой концентрации кобальта 0,1 мг/мл.

го концентрата массой 0,5000 г помещали в

Навеску перекристаллизованного сернокислого Co (II) массой 0,4767 г помещают в химический стакан вместимостью 250 мл, прибавляют дистиллированную воду и перемешивают до растворения соли, затем переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б массовой концентрации кобальта 0,01 мг/мл.

При приготовлении раствора Б отбирают 50 мл раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают.

В ряд стаканов вместимостью 250 мл бюреткой отмеряли 0, 10, 20, 30, 40, 50 мл стандартного раствора Co (II) с концентрацией 0,01 мг/мл. Растворы разбавляют водой до 100 мл, приливают по 25 мл раствора азотистокислого калия. По найденным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям Co (II) строят градуировочный график [6].

Исходные данные, необходимые для построения градуировочной характеристики в диапазоне концентраций аналита от 1·10⁻⁴ мг/мл до 1·10⁻³ мг/мл, представлены в таблице 2 [6].

Таблица 2 – Данные для построения градуировочной характеристики по Co (II)

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{Co}, \text{мг/мл}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
А	0,2141	0,2775	0,2764	0,2639	0,3130	0,4678	0,7093	0,9315
Примечания C _{Co} – содержание металла в N-ом градуировочном растворе, мг/мл; А - среднее значение оптической плотности.								

Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания аналита в градуировочных растворах (мг/мл) (рисунок 1). После построения градуировочного графика готовят растворы для определения содержания Co (II).

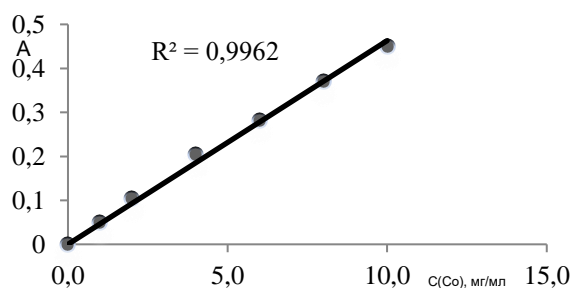


Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности от концентрации аналита (1·10⁻⁴ мг/мл до 1·10⁻³ мг/мл)

Навеску медного концентрата массой 0,5000 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, смешивают с навеской фтористого натрия массой 0,4 г; приливают 25 мл соляной кислоты и нагревают в течение 20 мин. Затем для исчезновения темных частиц к раствору прибавляют 15 мл HNO_3 (1:1). Выпаривают, осадок отфильтровывают, к фильтрату приливают 15 мл азотнокислого калия. Из полученного раствора отбирают аликвоту 10 мл, переносят в колбу на 50 мл приливают 5 мл уксуснокислого натрия, 10 мл нитрозо-Р-соли и HNO_3 (1:1) охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре при длине волны 540 нм, используя кювету толщиной поглощающего свет слоя

50 мм. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа. Массу кобальта в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику. Влияние железа и меди на фотометрическое определение Co (II), устраняли кипячением раствора [6].

Для каждого раствора выполняли по три единичных определения, а затем вычисляли среднее арифметическое значение оптической плотности, по которому находили массовую концентрацию аналита в растворе пробы, используя градуировочный график. За результат анализа (\bar{C}) принимали среднее арифметическое трех параллельных определений [6].

Таблица 3 – Условия кислотного извлечения Co (II) из пробы медного концентрата

№	Реагент	Время контакта фаз, мин	Условия	Физическое воздействие		
1	HNO_3 (1:1)	40	165°C	Термический нагрев		
2	$\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$	90				
3	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)	90				
4	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{NaF}$	1440				
5-1	HNO_3 (1:1)	10	20КГц	Ультразвуковое воздействие		
5-2		20				
5-3		30				
5-1		10	30КГц			
5-2		20				
5-3		30				
5-7		10	50КГц			
5-8		20				
5-9		30				
6-1		$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$	5		200°C; P=25 Вт; 26 МГц	Микроволновое облучение
6-2			15			
6-3			30			
7-1	5					
7-2	15					
7-3	30					

Результаты и обсуждение

Результаты анализа растворов, полученных после разложения проб медных концентратов при термическом нагреве (способы №1-4), представлены в таблице 4. Как следует из приведённых данных, максимальное вскрытие проб медных концентратов обеспечивает растворение образца в растворе азотной кислоты (1:1) в течение 40 мин при термическом нагреве системы (способ 1). Процесс, сопровождается образованием нит-

ратов матричных и примесных элементов Co (II).

Результаты разложения образцов под действием ультразвука и микроволнового облучения представлены в таблице 5. Из приведенных данных следует увеличение времени воздействия на реакционную систему ультразвука (способы 5-1 – 5-9) приводит к лучшему разложению образца – максимальные содержания и кобальта в растворе обнаруживаются при времени процесса 20 мин. Микроволновое излучение позволяет полностью перевести в раствор кобальт азотной

**ВЫБОР УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
МИКРОПРИМЕСЕЙ Co(II) В МЕДНОМ КОНЦЕНТРАТЕ**

кислотой (способ 5-12). Таким образом, раствор может быть обеспечена способами
наибольшая полнота переведения кобальта в № 5-3, 5-12.

Таблица 4 – Результаты фотометрического определения Co (II) в пробе медного концентрата при термическом нагреве

№	Определение содержания Co (II)		
	$\hat{C}_{Co} \cdot 10^{-4}$, % масс.	$S \cdot 10^{-4}$	S_r , % отн.
1	40,70	1,15	2,84
2	6,23	0,81	13,00
3	22,00	3,46	15,80
4	9,17	1,04	11,40

С(Co) – среднее арифметическое результатов анализа, мг/мл;
 S - стандартное отклонение результатов анализа в условиях повторяемости;
 S_r – относительное стандартное отклонение результатов анализа, %;

Таблица 5 – Результаты фотометрического определения Co (II) в пробе медного концентрата при использовании ультразвука и микроволнового облучения

№	Определение содержания Co (II)		
	$\hat{C}_{Co} \cdot 10^{-4}$, % масс.	$S \cdot 10^{-4}$	S_r , % отн.
5-1	24,10	0,12	0,48
5-2	40,70	0,12	2,84
5-3	40,70	0,12	0,48
5-4	24,10	0,12	0,48
5-5	40,70	1,15	2,84
5-6	40,70	1,15	2,84
5-7	24,10	0,12	0,48
5-8	40,70	1,15	2,84
5-9	40,70	1,15	2,84
5-10	26,10	1,08	4,14
5-11	11,00	1,00	9,09
5-12	41,60	1,00	2,40
7-13	7,91	0,82	10,4
7-14	7,53	0,50	6,68
7-15	7,00	0,17	2,47

С(Co) – среднее арифметическое результатов анализа, мг/мл;
 S - стандартное отклонение результатов анализа в условиях повторяемости;
 S_r – относительное стандартное отклонение результатов анализа, %;

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности применения их в аналитическом контроле содержания кобальта фотометрическим методом в образцах медных концентратов

Заключение

На основании проведенных исследований определены оптимальные условия разложения проб медных концентратов для фотометрического определения Со (II). В качестве факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс извлечения, исследованы смеси минеральных кислот, время экспозиции, физического воздействия ультразвука и МВ излучения.

Максимальное извлечение кобальта в кислотный минерализат обеспечивает азотная кислота (1:1) при ультразвуковом воздействии в течение 20 мин и частоте ультразвукового генератора 20 кГц. Относительное стандартное отклонение результатов анализа в данном случае составляет 2,84 %, содержание Со (II): $\bar{C}_{Co} \cdot 10^{-4}$, % масс.= 40,70%

Проведение процесса разложения позволяет повысить уровень воспроизводимости результатов анализа за счет соблюдения одинаковых условий.

Список литературы

1. Пашков Г.Л., Кокорина А.Н. Рассеянные элементы – спутники свинца, цинка: распределение в технологических циклах переработки полиметаллических свинцово-цинковых руд // *Материалы II Международного конгресса "Цветные металлы"*. – Красноярск, 2010. – Раздел III. – С.193-201.
2. Сафарова В.И., Шайдулин Г.Ф., Михеева Т.Н., Кудашева Ф.Х., Низамутдинова Н.Р. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т.76, № 2. – С. 10-14.
3. Башилов А. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу – вчера, сегодня, завтра // *Аналитика*. – 2011. – №1. – С. 6-14.
4. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – С. 243.
5. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта: учебное пособие для учащихся / И. В. Пятницкий. - М.: Наука, 1965. – С. 261.

6. ГОСТ 32221-2013. Концентраты медные. Методы анализа. Введ. 01.01.15. – М.: Стандартинформ, 2014. – С.119.

7. Delgado-Povedano M.M., Luque de Castro M.D. Ultrasound-assisted analytical emulsification-extraction // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol.45. – P.1-13.

8. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Бакланов А.Н. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки различных генетических типов почв при определении подвижных и валовых форм химических соединений // *Грунтознание*. – 2005. – Т.6, №1. – С.99-107.

9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 402.

10. ГОСТ 23862.1-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов. Введ.01.01.81. - М.: ИП Издательство стандартов, 1990. – С.14.

Темерев Сергей Васильевич, зав. кафедрой техносферной безопасности и аналитической химии химического факультета Алтайского государственного университета, доктор химических наук. (г. Барнаул, 656049, пр.Ленина 61, e-mail: temerev@mail.ru)

Яковлева Татьяна Николаевна, магистр кафедры «Техносферной безопасности и аналитической химии» Алтайский государственный университет (г. Барнаул, 656049, пр.Ленина 61, e-mail: tanyauhm11a@mail.ru)

Троеглазова Анна Владимировна, доктор PhD, Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, (Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Амурская, 18/1, e-mail: troeglasovaa@mail.ru).