

**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

ДЕРКАЧ Тетяна Михайлівна

УДК 543.056; 543.422

**ПЛАЗМОХІМІЧНА ПРОБОПІДГОТОВКА
ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО АНАЛІЗУ**

02.00.02 - аналітична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ - 2000

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпропетровському державному університеті Міністерства освіти України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Чмиленко Федір Олександрович,
Дніпропетровський державний університет,
завідувач кафедри аналітичної хімії.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бланк Аврам Борисович,
Національна академія наук України,
Інститут монокристалів,
заст. директора з наукової роботи,
зав. відділом аналізу функціональних матеріалів;
доктор хімічних наук, професор
Супрунович Вікторія Іванівна,
Український державний
хіміко-технологічний університет,
професор кафедри аналітичної хімії.

Провідна установа:

Харківський державний університет Міністерства освіти України, кафедра хімічної метрології хімічного факультету.

Захист відбудеться “17” березня 2000 р. о 11-⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.08.078.01 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 49640 ДСП, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету, за адресою: 49640 ДСП, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий “14” лютого 2000 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Пініелле І.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Результати хімічного аналізу залежать від вірного вибору, побудови та змісту аналітичного процесу. У більшості випадків надійність і якість одержаних результатів, трудомісткість та тривалість аналітичного процесу лімітує стадія пробопідготовки. Для атомно-абсорбційного визначення особливо важливі етапи переведення проби у форму, зручну для аналізу (розклад, розчинення, фазоперетворення), а також проведення операцій, сприяючих виділенню аналітичного сигналу з поля завад. Зміни, що відбуваються на цих етапах, ніколи не можна виправити на більш пізніх стадіях аналізу. Тому, розвитку теоретичних основ та прикладних аспектів перелічених операцій пробопідготовки належить приділяти основну увагу.

В нинішній час в аналітичній хімії для інтенсифікації тривалих стадій пробопідготовки застосовують як хімічні процеси (агресивні середовища, каталіз), так і фізичні впливи (високі температури та тиски, акустичні та електромагнітні поля, фотоліз та інш.). Перспективним є використання низькотемпературного нерівноважного плазмового розряду, що формується між електродом та поверхнею рідини, в яку занурений другий електрод. Плазмовий розряд такого типу цікавий тим, що, являючись рекомбінаційно нерівноважним, він є інтенсивним джерелом хімічно активних атомів та молекул, що можуть викликати широкий клас реакцій. У розчині перебігають окислювально-відновні реакції, що ініційовані потоком активних радикалів з газової фази, спостерігаються процеси руйнування органічних сполук. Немалу роль відіграють реакції фотолізу. Завдяки тому, що компоненти плазми можуть прискорювати процес, не втрачаючись у ланцюговому механізмі реакції, та виступати в ролі каталізатора окислювальних процесів, можна зробити висновок про доцільність застосування плазмової обробки для інтенсифікації стадії пробопідготовки.

Системи, в яких використовується взаємодія плазма-рідина, в нинішній час мають практичне застосування в області екології для знешкоджування рідких відходів, у технології матеріалів, мікробіології та інш. Ведуться розробки плазмохімічних реакторів з використанням в якості генераторів плазми несамостійних розрядів різного тиску та вивчення їхніх властивостей. Між тим, в літературі практично не описаний хімізм процесів, що відбуваються у розчинах під дією плазми. Досі невідомо аналітичне застосування нерівноважної низькотемпературної плазми зниженого тиску. Таким чином, для цілеспрямованого використання плазми необхідне розширення та поглиблення знань про процеси, що протікають під її дією у розчинах електролітів, з визначенням головних чинників, які впливають на результат дії плазми.

Актуальність теми дисертації зумовлена розробкою нових способів інтенсифікації найбільш тривалої стадії аналітичного процесу - пробопідготовки, а також створенням на цій основі нових ефективних методик визначення благородних металів в різноманітних рудних пробах та технологічних розчинах.

Формування розвіданої сировинної бази благородних металів отримало переважне значення на другому етапі розвитку матеріально-сировинної бази України і стало енергійним поштовхом для проведення великого об'єму планових робіт по оцінці основних та імовірних рудних районів. Необхідність аналізу геологічних зразків різноманітних типів, неоднорідних за складом та з низьким вмістом благородних металів, виявила ряд проблем в аналітичному

забезпеченні геологічних робіт. Більшість з них пов'язана зі стадією пробопідготовки зразків до аналізу. При використанні атомно-абсорбційного методу основні труднощі викликані необхідністю кислотного розчинення проб, яке вимагає великих затрат часу, але не дає високого ступеня витягу та призводить до значного ускладнення матричного складу проби. Це, в свою чергу, відбивається на правильності та відтворюваності визначення. Тому розробка методик, що дозволяють скоротити стадію пробопідготовки та зменшити матричні впливи при аналізі благородних металів, набуває актуального значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась за програмою фундаментальних та прикладних досліджень у відповідності з д/б темами Міністерства освіти України №146-96 “Розвиток теорії інформаційного аналітичного сигналу, розробка та удосконалення на її основі методів аналізу об'єктів навколишнього середовища та харчових продуктів” (реєстр. № 0196 U 000273 1996-1998 рр.) і №06-125-99 “Оптимізація аналітичного процесу інтенсифікацією пробопідготовки, підсиленням аналітичного сигналу фізичною дією та розробка на цій основі методів аналізу об'єктів навколишнього середовища та продуктів харчування” згідно з науково-технічним планом ДДУ (наказ №765 від 10.12.1998р.) та координаційними планами Ради з аналітичної та екологічної хімії Національної академії наук України та Академії вищої школи.

Метою роботи є:

- ◆ використання плазмохімічного впливу на стадії пробопідготовки для атомно-абсорбційного аналізу;
- ◆ розробка прискорених ефективних методик аналізу благородних металів в геологічних зразках та технологічних розчинах гідрометалургійних виробництв.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі **експериментальні та теоретичні задачі:**

- З використанням хімічних та фізико-хімічних (атомно-абсорбційна спектрометрія, УФ- та видима спектрофотометрія) методів вивчити хімічні реакції, що протікають під дією плазми у розчинах різних сполук, та визначити характер впливу на них параметрів плазми. Встановити головні чинники, що дозволять керувати станом елементів у розчинах.
- Вивчити процес руйнування ціаністих сполук в модельних та реальних розчинах гідрометалургійних виробництв та теоретично обґрунтувати ефект усунення впливу матриці на аналітичний сигнал золота та срібла при плазмохімічній обробці ціаністих технологічних розчинів.
- Розробити методику плазмохімічної пробопідготовки ціаністих розчинів перед атомно-абсорбційним визначенням благородних металів.
- З використанням методів растрової електронної мікроскопії та оже-електронної спектроскопії провести дослідження зміни морфології та складу поверхні часток рудних проб, підданих плазмохімічній обробці.
- Розробити методику плазмохімічного розкладу сульфідних мідно-нікелевих руд та виявити чинники, що впливають на повноту переходу платини та паладію у розчин при плазмохімічній обробці.

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

1. На підставі вивчення кінетики відновлення та окислення іонів марганцю, хрому та заліза під дією плазми в розчинах сполук цих елементів поширені та доповнені знання про реакції, що протікають під впливом плазми в розчинах. Розглянуто такі реакції як плазмово-електрохімічні, коли на твердому електроді відбуваються електрохімічні реакції, а в об'ємі електроліту - за рахунок генерації та рекомбінації радикалів мають місце хімічні реакції з компонентами розчину.
2. Зроблено висновок про можливість керування окислювально-відновними процесами шляхом зміни параметрів плазми. Встановлено, що за ступенем впливу на результат чинники розташовані у такому порядку: сила струму плазмового розряду, тиск, концентрація розчиненої речовини.
3. Вперше шляхом плазмохімічної обробки одержаний ефект усунення матричного впливу ціанід-іонів на атомно-абсорбційне визначення вмісту золота та срібла, а також вивчена кінетика руйнування ціанідів у розчинах під дією плазми. Встановлена залежність між остаточною концентрацією ціанідів та параметрами обробки плазмою.
4. Вперше показано, що дія нерівноважної низькотемпературної плазми зниженого тиску на частки сульфідної мідно-нікелевої руди призводить до зміни їхньої морфології та складу поверхні.
5. Вперше сформульовані та обгрунтовані методичні рекомендації по використанню плазмохімічного впливу в пробопідготовці перед атомно-абсорбційним визначенням платини та паладію в сульфідних мідно-нікелевих рудах.

Практичне значення результатів роботи. Отримані результати є науковою основою для розробки нових методів пробопідготовки з застосуванням низькотемпературної нерівноважної плазми зниженого тиску в аналітичній хімії. Встановлений характер впливу параметрів плазми на окислювально-відновні процеси та отримані залежності зміни стану елементів у розчинах дозволяють істотно спростити емпіричний пошук при складанні конкретних методик аналізу.

Практичне значення отриманих результатів пов'язано з вирішенням задач аналітичного забезпечення геологорозвідувальних робіт та ціанистої переробки благородних металів. За результатами робіт впроваджені методики полуменевого та електротермічного визначення благородних металів у технологічних розчинах, що містять ціанід-іони з застосуванням плазмохімічної пробопідготовки на ВАТ “Дніпровський машинобудівний завод”, а також методика розкладу сульфідних мідно-нікелевих руд перед атомно-абсорбційним аналізом платинових металів в НДІ геології ДДУ, що підтверджено актами впровадження. Розроблені методики відрізняються від відомих експресністю та екологічною чистотою.

Новизна та практична цінність роботи підтверджена патентом України на винахід №24249А С 02 F 10/78 (виданий 7.07.1998р.) та отриманим пріоритетом по заявці №99063476 на патент України “Засіб розкриття геологічних порід, що містять благородні метали та пристрій для його здійснення” від 22.06.1999р.

Результати по руйнуванню ціанистих та полімерних поверхнево-активних речовин під дією плазми мають практичне значення для розробки способів очистки стічних вод гальванічних виробництв та гідрометалургійних підприємств.

Достовірність результатів роботи забезпечується використанням комплексу сучасних методів дослідження, стандартної вимірювальної апаратури, сучасних обчислювальних приладів, перевіркою правильності методик на стандартних зразках, узгодженням експериментальних результатів з теоретично розрахованими, а також несуперечливістю одержаних експериментальних даних загальним уявленням аналітичної хімії.

Особистий вклад автора дисертації.

Дисертація є підсумком експериментальних досліджень, що виконані особисто автором. За безпосередньою участю автора були поставлені всі використані методики хімічного та фізико-хімічного аналізу, розроблений та створений експериментальний реактор.

Автором особисто:

- експериментально досліджена кінетика руйнування ціанідів у технологічних та модельних розчинах під впливом нерівноважної низькотемпературної плазми;
- вивчені особливості атомно-абсорбційного визначення золота та срібла у ціанистих технологічних розчинах і розроблена методика з використанням плазмохімічної пробопідготовки для усунення матричного впливу ціанідів на аналітичний сигнал золота і срібла;
- проведені дослідження зміни ступеня окислення марганцю, хрому та заліза при обробці плазмою розчинів сполук цих елементів;
- вивчені особливості аналізу проб геологічної розвідки на вміст платини, паладію, золота та срібла методами атомної абсорбції;
- розроблена методика визначення платини та паладію у сульфідних мідно-нікелевих рудах з використанням плазмохімічної обробки для інтенсифікації розкладу проб.

Узагальнення результатів експерименту проведене спільно з науковим керівником д. х. н., професором Ф.О. Чмиленко.

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи доповідалися і обговорювалися на: Міжнародних конференціях “Благородні та рідкі метали” (Донецьк, 1994 і 1997 рр.); “Conversion and Ecology” (Дніпропетровськ, 1997 р.); IV та V Міжнародних конференціях “Франція та Україна, науково-практичний досвід у контексті діалогу національних культур” (Дніпропетровськ, 1997р. і 1998 р.); II Міжнародному симпозиумі “Проблеми комплексного використання руд” (Санкт-Петербург, 1996 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “XXI сторіччя - проблеми та перспективи освоєння родовищ корисних копалин” (Дніпропетровськ, 1998 р.); Всеукраїнських конференціях з аналітичної хімії (Київ, 1995 р. та Ужгород, 1998 р.); III Всеросійській конференції “Екоаналітика-98” (Краснодар, 1998 р.); Аналітичному російсько - німецько - українському симпозиумі “ARGUS-99” (Одеса, 1999 р.); Науково-технічному семінарі “Сучасні методи та обладнання для підготовки проб при аналітичному контролі матеріалів металургійного виробництва”; підсумкових наукових конференціях професорсько-викладацького складу Дніпропетровського держуніверситету (Дніпропетровськ 1996-1998рр.).

Публікації. Основні результати дисертації повністю викладені в 21 опублікованих наукових роботах. З них 13 статей: 7 - у фахових виданнях для хімічних наук, 2 - у фахових виданнях для геологічних наук, 4 - у збірках наукових робіт та патент України.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти глав, висновків та списку з 198 найменувань літератури, що було використано; викладена на 157 сторінках і включає 47 рисунків, 19 таблиць, 4 додатки (в одному з яких наведені акти впровадження).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **першій главі** наведено огляд літератури за темою дисертації, в якому стисло розглянуті роботи з: проблем інтенсифікації фізичним впливом стадії пробопідготовки в аналітичному процесі; активації хімічних реакцій в рідкій фазі частками плазми (іонами, радикалами, збудженими молекулами, фотонами); дослідження процесів, що відбуваються у плазмі при контакті з поверхнею рідини.

На процеси, що притаманні стадіям пробопідготовки, найбільший вплив мають методи фізичного впливу з високою щільністю енергії. Часто застосовують ультразвук, а також ВЧ- та СВЧ- плазму. Як правило, серед основних недоліків цих методів називають необхідність роботи в закритих системах-автоклавах при підвищених тисках (при мікрохвильовому розкладі різноманітних об'єктів) та високі результати холостого досліду, внаслідок інтенсивного вилуговування компонентів з матеріалу хімічного посуду (у випадку використання ультразвуку). З огляду літератури зроблено висновок, що ефективним способом інтенсифікації пробопідготовки може бути обробка рідин низькотемпературною нерівноважною плазмою зниженого тиску в умовах, коли один електрод занурений у розчин. При такій обробці відбувається концентрування енергії на поверхні, що обробляється; утворюються високі локальні концентрації радикалів, які сприяють перебігу хімічних реакцій; відсутнє забруднення розчинів.

Досягнутий в нинішній час рівень знань не дозволяє створити закінчену теорію елементарних процесів, що супроводжують плазмовий розряд на межі розділу фаз "газ - рідина". Встановлено вклад декількох фізико-хімічних ефектів: УФ- випромінювання, електрохімічних перетворень та реакцій, що викликані масопереносом заряджених часток з газової фази на поверхню рідкого середовища. При великій кількості робіт по дослідженню взаємодії плазми з поверхнею рідин, механізм плазмохімічної дії вивчений недостатньо, висновки окремих авторів суперечливі. Переважають дані, що стосуються практичного застосування плазми для знешкодження рідких та газоподібних відходів, очистки поверхні, деструкції різноманітних речовин. Але досі використання нерівноважної низькотемпературної плазми зниженого тиску в аналітичному процесі в літературі не описане.

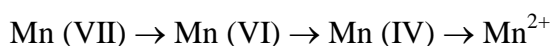
У **другій главі** наведено опис лабораторної плазмової установки, що використовувалася, та схем реакторів, конструкцію яких змінювали в залежності від поставленої задачі. Конструкція реактора для обробки порошкових геологічних зразків розроблена вперше. У всіх випадках плазму підпалювали між електродом, що розташований над поверхнею рідини, та електродом, що занурений до неї.

Аналіз розчинів на вміст елементів проводився спектроскопічними (атомно-абсорбційною спектрометрією, спектрофотометрією) та електрохімічними (потенціометрією, амперметричним

титруванням) методами. Для аналізу хімічного складу поверхні та морфології індивідуальних часток порошків сульфідної мідно-нікелевої руди використані методи оже-електронної спектроскопії та растрової електронної мікроскопії.

У третій главі наведені результати експериментальних досліджень хімічних реакцій, що перебігають у розчинах сполук марганцю, хрому та заліза під дією нерівноважної низькотемпературної плазми. Встановлено, що загальні процеси, які відбуваються при цьому, являють собою складну систему електрохімічних реакцій на твердому електроді та хімічної взаємодії з пероксидом водню, що утворюється за рахунок іонізації плазмою часток розчину та пароповітряної суміші.

Кінетика процесів плазмохімічного окислення та відновлення іонів згаданих вище елементів у розчинах електролітів детально вивчена в умовах, коли занурений у рідину електрод мав негативну полярність. В досліджуваних системах описані процеси, що відбуваються в пароповітряній та рідкій фазах. Виявлена кореляція їх із зміною рН та утворенням пероксиду водню. Наведені схеми зміни ступеня окислення елементів та рівняння реакцій, які описують ці процеси. Наприклад, для плазмової обробки розчинів перманганату калію механізм реакцій, які перебігають, залежить від вихідної концентрації розчиненого марганцю (рис. 1). Процес відновлення перманганату під дією плазми може бути представлений у вигляді:



На існування у системі Mn (VI) вказує значний стрибок рН, який особливо яскраво видний у перші хвилини часу обробки у розчинах з низькою концентрацією марганцю (рис. 1). При відновленні марганцю це може бути викликано реакцією:

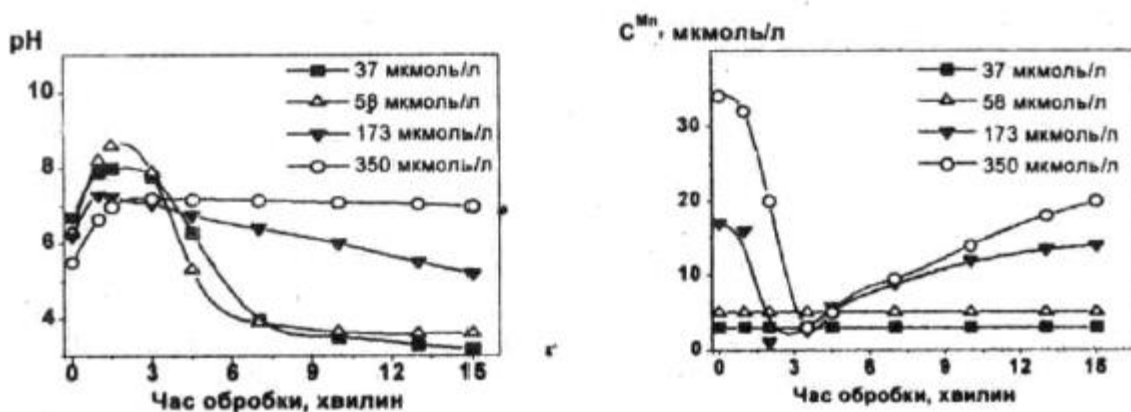
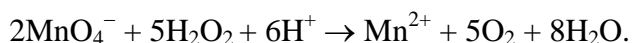
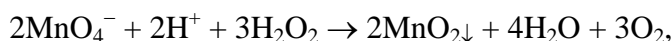
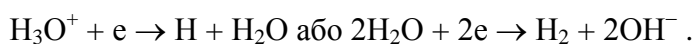
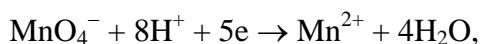
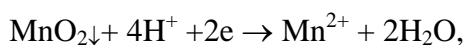
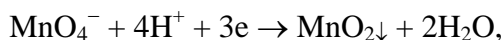


Рис.1. Залежність величини рН та концентрації марганцю C^{Mn} від часу обробки плазмою для водних розчинів KMnO_4 з різною вихідною концентрацією Mn.

Очевидно, що одноелектронний перехід за рахунок іонізації плазмою компонентів розчину здійснюється простіше. Манганат-іони нестійкі, розкладу їх сприяє мала розчинність утворюваного діоксиду марганцю. В пароповітряній фазі за рахунок високої напруженості електричного поля можлива іонізація молекул води: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^\cdot + e^-$. Електрони взаємодіють з N_2 та O_2 , наприклад $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$. У розчині накопичуються OH^\cdot -радикали, які рекомбінують з утворенням H_2O_2 . За цих умов у рідкій фазі відбуваються такі реакції KMnO_4 з H_2O_2 :



На твердому електроді мають місце реакції:



Встановлено, що при обробці плазмою розчинів двохвалентних марганцю та заліза в цих умовах відбувається їх окислення в об'ємі електроліту шляхом реакції з пероксидом водню. На прикладі окислення Fe (II) показано, що взаємодія цих іонів з продуктами іонізації молекул води здійснюється у поверхневому шарі на межі розділу розчин-плазма.

Досліджено вплив параметрів плазмового розряду на хімічні реакції в розчинах елементів. Найбільш важливим фактором, що впливає на процеси плазмохімічного відновлення та окислення, є сила струму плазмового розряду. Від цього фактора залежить швидкість електрохімічних реакцій на твердому електроді та утворення пероксиду водню внаслідок рекомбінації радикалів.

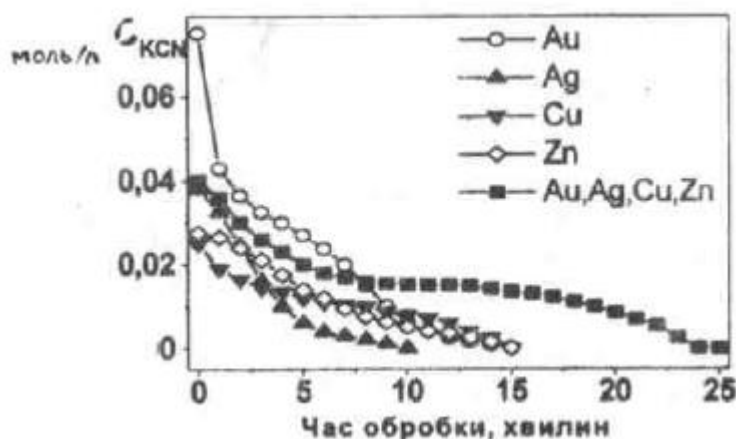
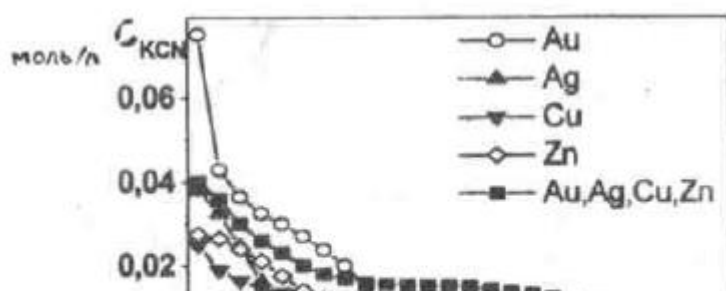
Наявність пероксиду водню грає важливу роль в окислювально-відновних процесах, що відбуваються під дією плазми у розчинах електролітів. Кількість його залежить від складу розчину та параметрів обробки. У більшості випадків при підвищенні сили струму та тиску вміст пероксиду зростає. Однак, при наявності у системі акцепторів радикалів OH^\bullet або каталізаторів руйнування пероксиду водню, швидкість його утворення значно зменшується.

При обробці плазмою має місце нагрів розчину. Його величина та кінетика залежать від сили струму та складу розчину, але у всіх досліджених випадках підвищення температури менше, ніж до 50°C . Температура підвищується впродовж перших хвилин обробки, а потім стабілізується. Це означає, що процеси, які відповідають за нагрів та відведення тепла, через деякий час обробки досягають динамічної рівноваги, що обмежує подальший нагрів. Дане спостереження має важливе практичне значення для розробки ефективних та безпечних методик пробопідготовки з використанням плазмової обробки розчинів.

У четвертій главі викладені результати дослідження особливостей атомно-абсорбційного визначення золота та срібла в модельних та технологічних ціанистих розчинах. Встановлено, що завищення результатів визначення вмісту золота та срібла у присутності ціанідів викликано неселективною абсорбцією вуглецю, що утворює частки сажі у полум'ї "ацетилен - повітря". При обробці плазмою відбувається руйнування ціанистих сполук до CO_2 і N_2 в результаті одночасного протікання електрохімічних процесів та хімічної реакції з високореакційним пероксидом водню, що генерується у плазмі. Таким чином, зменшення вмісту ціанідів у розчині дозволяє проводити атомно-абсорбційне визначення концентрації золота і срібла за допомогою градуального графіка без застосування додаткових прийомів для усунення матричних ефектів. Достовірність одержаних результатів підтверджена аналізом стандартного зразка ДСЗ 2739-83 (табл.1).

Результати атомно-абсорбційного визначення Au в ДСЗ 2739-83 (n=3, p=0,95)

Вміст Au по паспорту, г/т	Винайдено Au, г/т		S_r	$\bar{C} \pm \Delta$, г/т
34,00 ± 0,20	без обробки	37,74	0,014	37,25 ± 0,96
	плазмою	36,70		
		37,30		
	після плазмохімічної обробки	34,22	0,004	34,11 ± 0,25
		33,96		
		34,15		



докладно вивчена в залежності від паді ціанід-іонів у модельних розчинах іду. У технологічних розчинах вона актер (рис.2), що пов'язано з різною -метал. Показана можливість зниження ю рівня ГДК і нижче.

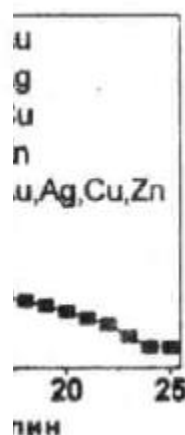


Рис.2. Залежність концентрації KCN від часу плазмової обробки технологічних розчинів, що містять комплексні сполуки різних металів.

Базуючись на експериментальних даних щодо кінетики розкладу ціанідів, були розроблені методики визначення вмісту срібла та золота в технологічних розчинах гідрометалургійної переробки благородних металів. Розроблені методики, які призводять до істотного прискорення стадії пробопідготовки і є екологічно чистими, впроваджені в аналітичну практику.

Окремо наведені дані атомно-абсорбційного визначення вмісту цинку у лужному електроліті цинкування, що містить в якості блискоутворюючої добавки полісульфонілпиперидинілметиленгідроксид. Наявність полімерної поверхнево-активної речовини в електроліті призводить до зміни умов атомізації цинку, що відбивається на інтенсивності

аналітичного сигналу (значення виходять заниженими). Досліджено умови руйнування плазмою полімерного ПАР та показана можливість використання плазмової пробопідготовки для усунення його матричного впливу.

У п'ятій главі наведені результати досліджень по інтенсифікації розкладу мідно-нікелевих руд з використанням низькотемпературної плазми.

Методами растрової електронної мікроскопії та електронної оже-спектроскопії отримані дані щодо зміни морфології та складу поверхні часток рудних проб на різних стадіях пробопідготовки з застосуванням плазмової обробки та традиційного термічного розкладу проби. Показано, що плазма впливає на пробу, як мінімум, двома шляхами. Перший - плазма збільшує питому поверхню проби і завдяки цьому інтенсифікує наступне розчинення елементів. Доведено, що плазмова обробка не змінює середній діаметр часток, але призводить до їх інтенсивної фрагментації і утворення нових поверхонь в середині часток (рис3).

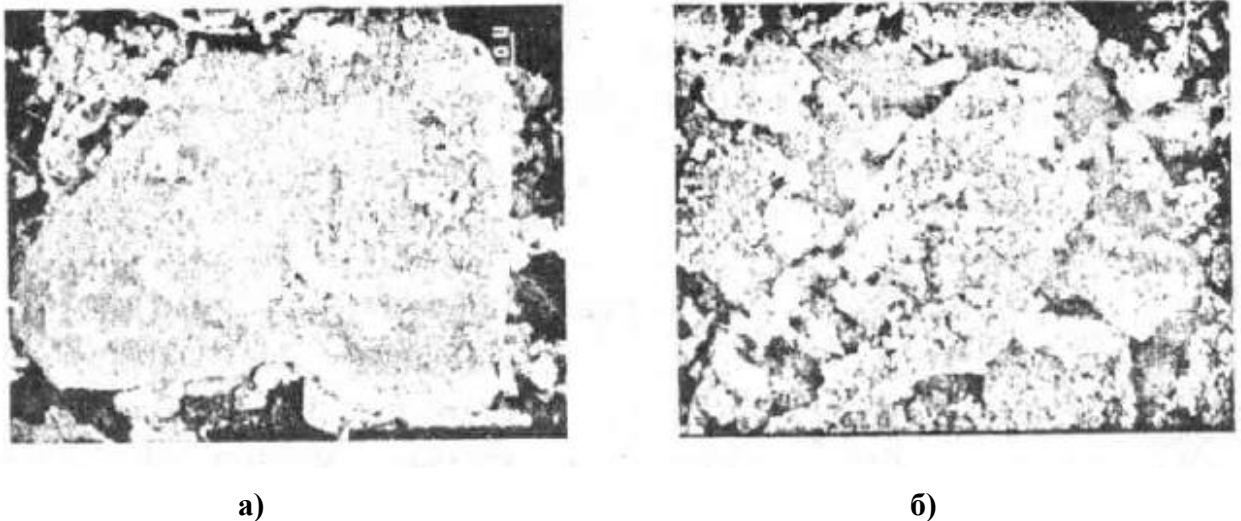


Рис.3. Мікроструктура поверхні часток концентрату сульфідної мідно-нікелевої руди після: термічного розкладу в суміші кислот (а), плазмової обробки (б) за даними растрової електронної мікроскопії (x1000).

Другий ефект пов'язаний зі впливом плазми на хімічний склад поверхні часток. Плазма сприяє первісній очистці поверхні за рахунок вилучення адсорбованих атомів. Атомні зв'язки, що звільнилися, надзвичайно реакційно активні, і при першій можливості вони притягують до себе будь-які атоми, відтворюючи нові хімічні зв'язки. Згідно оже-спектроскопії це атоми вуглецю. Осідаючи на поверхні, вуглець нейтралізує всі розірвані міжатомні зв'язки і немов би пасивує поверхню проби. Цей процес перешкоджає осадженню на ній хлору з кислоти, і, як наслідок, запобігає збідненню розчину на хлор. Для випадку термічного розкладу у кислотах, інтенсивна адсорбція хлору має місце на поверхні часток, що призводить до збіднення розчину та уповільненню розкладу проби.

Дослідження ефекту плазмового впливу на геологічні зразки та оптимізація параметрів плазмового розряду дозволили використати обробку плазмою для інтенсифікації розкладу сульфідних мідно-нікелевих руд перед атомно-абсорбційним визначенням вмісту платини,

паладію та срібла. Розроблена методика забезпечує кількісне переведення досліджуваних елементів (Pt, Pd, Ag) у розчин, при цьому метали, які складають основу руди (Fe, Cu, Ni), переходять у розчин частково, що полегшує наступне атомно-абсорбційне визначення благородних металів (табл.2) та приводить до зменшення відносної похибки.

Таблиця 2

**Результати визначення Pt, Pd та Ag у концентраті
сульфідної мідно-нікелевої руди (n=5, p=0,95)**

Елемент	Розклад			
	Плазмохімічний		Кислотний	
	$\bar{C} \pm \Delta$, г/т	S_r	$\bar{C} \pm \Delta$, г/т	S_r
Pt	53,98±1,13	0,018	45,72±1,54	0,029
Pd	116,20±0,78	0,006	111,58±1,58	0,012
Ag	18,98±0,44	0,020	18,40±1,10	0,050

У порівнянні з класичними методами кислотного розкладу сульфідних мідно-нікелевих руд застосування розробленої методики забезпечує більш повне вилучення благородних металів у розчин (рис.4), істотно зменшує трудовитрати (кількість операцій зменшена з 3 до 2), витрати реактивів (приблизно у 9 разів) та скорочує час розкладу зразків (приблизно у 7 разів).

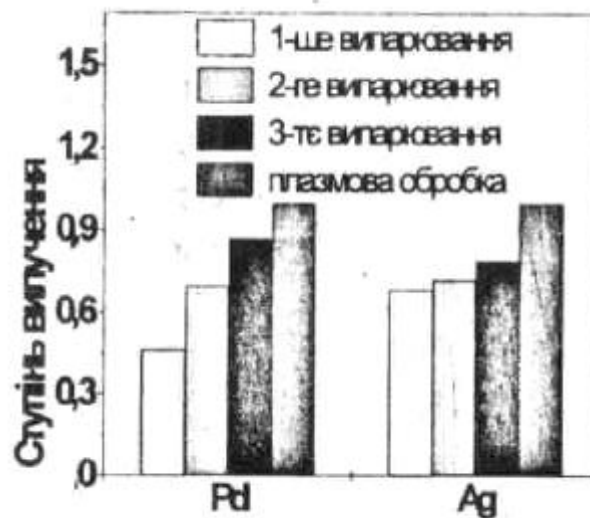


Рис.4. Ступінь вилучення Pd та Ag у розчин при трьохстадійному кислотному розкладі за традиційними методиками (після різних стадій випарювання) та при обробці плазмою.

У висновках проведено узагальнення результатів досліджень процесів, що відбуваються під дією плазми в рідині та сформульовані рекомендації по ефективному використанню нерівноважної низькотемпературної плазми в аналітичній хімії для інтенсифікації найбільш тривалої стадії аналітичного процесу - пробопідготовки.

ВИСНОВКИ

1. Вперше показана ефективність використання нерівноважної низькотемпературної плазми зниженого тиску на стадії пробопідготовки перед атомно-абсорбційним визначенням вмісту благородних металів в геологічних зразках та технологічних розчинах гідрометалургійних виробництв з метою її інтенсифікації та усунення впливу органічних та неорганічних речовин на аналітичний сигнал.
2. Досліджено вплив параметрів обробки плазмою на процеси, що відбуваються в розчинах різноманітних сполук. Результат цього впливу залежить від концентрації розчиненої речовини та від умов обробки. Зміною параметрів плазми можна керувати окислювально-відновними процесами у розчинах. Значну роль в процесах, що відбуваються, відіграє високо-реакційний пероксид водню, утворюваний під дією плазми.
3. Досліджено процес руйнування ціаністих сполук під дією плазми для ряду модельних та технологічних розчинів гідрометалургійної переробки благородних металів. Встановлені залежності ступеня руйнування від складу розчину та вихідної концентрації ціанідів, а також від сили струму та тривалості впливу. Показано, що кінетика розкладу ціанід-іонів у модельних розчинах є підпорядкованою кінетичним рівнянням першого порядку, в той час, як у технологічних розчинах вона має більш складний характер, що пов'язано з різною швидкістю розкладу вільного ціаніду та комплексів ціанід-метал. Обробка плазмою призводить до руйнування ціаністих сполук до нетоксичних форм, що може бути використано для очистки технологічних розчинів та стічних вод гальванічних виробництв. На відміну від відомих методів знешкодження ціанідів, плазмохімічна обробка дозволяє руйнувати як великі, так і малі концентрації ціанід - іонів у стоках та технологічних розчинах до рівня ГДК та нижче.
4. Вперше запропоновані методики полуменевого атомно-абсорбційного визначення вмісту золота та срібла у технологічних ціаністих розчинах з застосуванням плазмохімічної обробки проби. Застосування плазми при оптимальних параметрах розряду (сила струму - 0,11 А, напруга - 400÷800 В, тиск - 10^4 Па) призводить до усунення матричного ефекту ціанідів шляхом зниження їх концентрації до рівня, впливом якого на аналітичний сигнал золота та срібла можна знехтувати. Час обробки залежить від хімічного складу розчину і, як правило, зростає з ростом вмісту ціанідів та концентрації металів. Для досліджених технологічних розчинів різного складу оптимальний час обробки варіювався між 10 та 25 хвилинами. Розроблені методики призводять до істотного прискорення стадії пробопідготовки, є екологічно чистими та впроваджені в аналітичну практику.
5. Показана можливість руйнування полімерної ПАР полісульфона під дією нерівноважної низькотемпературної плазми зниженого тиску, що може знайти застосування як для аналітичних цілей, так і у технології гальванічних виробництв.
6. Встановлено, що вплив нерівноважної низькотемпературної плазми на проби сульфідних мідно-нікелевих руд викликає істотні зміни в морфології та хімічному складі поверхні часток, чим сприяє наступному розчиненню елементів. Зміни виявляються у збільшенні питомої поверхні проби, а також активізації атомних зв'язків на поверхні.

7. Вперше розроблена методика прискороного плазмохімічного розкладу сульфідних мідно-нікелевих руд перед атомно-абсорбційним визначенням платини, паладію та срібла. Сконструйовано та виготовлено лабораторний реактор для обробки плазмою геологічних порошкових зразків. Для отримання максимального ступеня витягу елементів встановлені оптимальні області параметрів обробки: тиск - $(0,5 \div 1,0) \times 10^4$ Па, сила струму - 40÷50 мА. Висока продуктивність і порівняно низька вартість дозволяють ефективно використати цю методику на різноманітних стадіях геологічних робіт. Розроблений метод у порівнянні з відомими методами кислотного розкладу характеризується меншими трудовитратами, скорочує кількість стадій методики та витрати реактивів.

СПИСОК РОБІТ, ЩО ПУБЛІКУВАЛИСЯ

1. Пивоваров А.А., Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Куксенко А.Н., Майструк А.Н. Плазмохимическое обезвреживание цианосодержащих сточных вод // Химия и технология воды. - 1996. - т.18, вып.4. - С.416-419.
2. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А., Куксенко А.Н. Плазмохимическая пробоподготовка в атомно-абсорбционном определении серебра в технологических растворах // Журнал аналитической химии. - 1997. - т.52, вып.4. - С.352-355.
3. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Щеголихина Н.М., Пивоваров А.А. Изменение состояния ионов хрома в растворе при плазмохимической обработке // Химия и технология воды. - 1998. - т.20, вып.3. - С.283-287.
4. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А. О механизме воздействия плазмы на растворы солей // Вісник Дніпропетровського університету. Хімія. - 1998. - вип.2. - С.23-29.
5. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А., Щеголихина Н.М. Изменение состояния марганца при обработке растворов низкотемпературной плазмой // Вісник Дніпропетровського університету. Хімія. - 1998. - вип.2. - С.14-18.
6. Деркач Т.М., Щеголихина Н.М. О действии низкотемпературного неравновесного плазмохимического разряда на растворы электролитов // Вісник Дніпропетровського університету. Хімія. - 1998. - вип.3. - С.74-77.
7. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Щеголихина Н.М., Пивоваров А.А. Использование электрического разряда пониженного давления в анализе щелочного электролита цинкования // Вопросы химии и химической технологии.-1999.-вып.1.-С.363-364.
8. Чмиленко Ф.А., Пивоваров А.А., Каташинский А.С., Деркач Т.М., Куксенко А.Н. Кинетика и механизм разрушения цианидов в промышленных сточных водах неравновесной низкотемпературной плазмой // Плазмотехнология-95: Сб. научн. тр. - Запорожье, 1995. - С.41-44.
9. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А., Щеголихина Н.М. Аналитический контроль соединений марганца в растворах, обработанных неравновесной плазмой // Плазмотехнология-97: Сб. научн. тр. - Запорожье, 1997. - С.77-80.

10. Чмиленко Ф.А., Романенко Г.Н., Носова Л.А., Деркач Т.М. Особенности атомно-абсорбционного определения золота и серебра в геологических объектах месторождений Украины // Вісник Дніпропетровського університету. Геологія. Географія. - 1998. - вип.2. - С.36-41.
11. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Носова Л.А., Щеголихина Н.М., Ковалева Н.А. Влияние вещественного состава на результаты атомно-абсорбционного определения золота и серебра в геологических пробах // Сб. научн. тр. Национальной горной академии Украины. - 1998. - т.2, вып.3. - С.162-166.
12. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Пивоваров А.А. Особенности аналитического обеспечения цианистой переработки золото- и серебросодержащего сырья // Сб. научн. тр. Нац. горной академии Украины. - 1998. - т.2, вып.3. - С.166-169.
13. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Носова Л.А., Ковырева Э.Г. Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и серебра в геологических образцах сульфидно-никелевых руд // Зб. наук. пр. "Актуальні проблеми геології, географії та екології". - 1999. - т.2. - С.149-154.
14. Чмиленко Ф.О., Пивоваров О.А., Деркач Т.М., Куксенко О.М. Спосіб очистки стічних вод та технологічних розчинів від ціанідів // Патент України на винахід UA №24249 -A C 02 F 10/78 від 07.07.98. - Опубл. 30.10.98, бюл.№5.
15. Чмиленко Ф.О., Деркач Т.М., Куксенко О.М., Пивоваров О.А.. Особливості атомно-абсорбційного визначення срібла в технологічних розчинах ціанування // Наук. доповіді Всеукраїнської конф. з аналітичної хімії. - Київ, 1995. - С.70.
16. Chmilenko F.A., Derkach T.M., Pivovarov A.A., Kuksenko A.N., Maistruk A.N. The decontamination of industrial cyanide liquid wastes by plasma-chemical pretreatment // Abstracts and Presented Papers. Symposium on Ecological Chemistry. - Chisinau (Moldova). - 1995. - P.152.
17. Chmilenko F.A., Pivovarov A.A., Derkach T.M., Kuksenko A.N.. Atomic-adsorption control of noble and heavy metals content in technological solutions with toxic cyanide ion // Advanced Research Workshop "Conversion and Ecology". - Dnepropetrovsk (Ukraine). - April 24-27, 1997. - P.69.
18. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Куксенко А.Н., Пивоваров А.А. Особенности применения низкотемпературной неравновесной плазмы в пробоподготовке для атомно-абсорбционного определения благородных металлов // Сб. инф. матер. Второй Международной конференции "Благородные и редкие металлы-97". - Донецк. - 1997. - Ч.4. - С.39.
19. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Щеголихина Н.М., Пивоваров А.А. Неравновесная низкотемпературная плазма в пробоподготовке для анализа сложных объектов // Тез. доп. Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії. Ужгород. - 1998. - С.62.
20. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Смитюк А.В. Интенсификация процесса разложения геологических образцов, содержащих благородные металлы, для атомно-абсорбционного анализа // Друга Міжнародна конференція "Наука і освіта-99". - 1999. - С.23.
21. Chmilenko F.A., Derkach T.M., Tchegolihina N.M. Nonequilibrium Low-Temperature Plasma in the Sample Preparation Stage for Analysis of Complicated Objects // Proc. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon, 99). - Pittsburgh. - 1999. - P.32.

АНОТАЦІЯ

Деркач Т. М. Плазмохімічна пробопідготовка для атомно-абсорбційного аналізу. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук з спеціальності 02.00.02 - аналітична хімія. - Дніпропетровський державний університет, Дніпропетровськ, 2000.

Дисертація присвячена питанням використання нерівноважного низькотемпературного плазмового розряду, що формується між електродом та поверхнею рідини, до якої занурений другий електрод, для інтенсифікації стадії пробопідготовки в аналітичному процесі. У дисертації вивчені реакції, що відбуваються під дією плазми в розчинах різних сполук і винайдені параметри, що дозволяють керувати окислювально-відновними процесами. Такі реакції розглянуті як плазмово-електрохімічні, коли на твердому електроді відбуваються електрохімічні реакції, а в об'ємі рідини має місце хімічна взаємодія продуктів рекомбінації радикалів з компонентами розчину. Запропоновані методики атомно-абсорбційного визначення вмісту золота і срібла в технологічних ціаністих розчинах з застосуванням плазмохімічної пробопідготовки для усунення матричного ефекту ціанідів. Розроблено реактор для обробки плазмою геологічних порошкових зразків. Встановлені істотні зміни, що виникають під дією плазми, в морфології та хімічному складі поверхні часток руди, що дозволило застосувати плазмову обробку для прискорення розчинення благородних металів перед атомно-абсорбційним аналізом.

Ключові слова: нерівноважна низькотемпературна плазма, атомно-абсорбційний аналіз, пробопідготовка, благородні метали, ціаністий електроліт, геологічні матеріали.

АННОТАЦИЯ

Деркач Т. М. Плазмохимическая пробоподготовка для атомно-абсорбционного анализа. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Днепропетровский государственный университет, Днепропетровск, 2000.

Диссертация посвящена вопросам использования неравновесного низкотемпературного плазменного разряда, формирующегося между электродом и поверхностью жидкости, в которую заглублен второй электрод, для интенсификации стадии пробоподготовки в аналитическом процессе.

Обработку плазмой проводили при помощи лабораторной установки, в которой в зависимости от поставленной задачи использовали различные реакторы. Конструкция реактора для обработки порошковых геологических образцов разработана впервые.

Исследовано влияние параметров обработки плазмой на процессы, происходящие под ее действием в растворах различных соединений. Показано, что изменением параметров можно управлять окислительно-восстановительными процессами в растворах. По степени влияния на результат факторы располагаются в следующем порядке: сила тока, давление, концентрация растворенного вещества. Значительную роль в происходящих процессах играет образующийся за счет ионизации молекул воды высокорекреакционный пероксид водорода.

Впервые изучены химические реакции, протекающие в цианистых растворах под действием плазмы. Описана кинетика разрушения цианидов под действием плазмы в модельных и реальных технологических растворах и определены условия, при которых возможно снижение концентрации токсичных цианистых соединений до уровня ПДК и ниже. Установлена зависимость между параметрами обработки плазмой и остаточной концентрацией цианидов.

При атомно-абсорбционном определении содержания золота и серебра в технологических цианистых растворах показано, что завышение результатов определения золота и серебра в присутствии цианидов вызвано неселективным поглощением углерода, образующего в пламени ацетилен-воздух частицы сажи. При обработке плазмой цианистых растворов в условиях, когда катод заглублен в жидкость, происходит разрушение цианистых соединений до CO_2 и N_2 в результате одновременного протекания электрохимических процессов и химической реакции с генерированным в плазме пероксидом водорода. Уменьшение содержания цианидов в растворе позволило проводить прямое атомно-абсорбционное определение содержания золота и серебра. Достоверность результатов подтверждена анализом стандартного образца.

Показана возможность разрушения плазмой полимерного ПАВ полисульфонилпиперидинилметилгидроксида, содержащегося в качестве блескообразующей добавки в щелочном электролите цинкования, что использовано для устранения матричного влияния ПАВ при атомно-абсорбционном определении цинка.

Методами растровой электронной микроскопии и оже-электронной спектроскопии получены данные об изменении морфологии и состава поверхности частиц рудных проб на разных стадиях пробоподготовки. Показано, что плазменная обработка практически не меняет среднего размера частиц, но морфология и состав поверхности частиц изменяются существенно: во-первых, увеличивается удельная поверхность пробы путем фрагментации частиц, образования или вскрытия новых поверхностей внутри частиц; во-вторых, происходит активизация атомных связей на поверхности. Освободившиеся при обработке плазмой (за счет удаления адсорбированных атомов, а также атомов из приповерхностных слоев) атомные связи чрезвычайно реакционно активны и при первой возможности притягивают к себе атомы углерода. Осаждаясь на поверхности, углерод нейтрализует оборванные связи. Вероятно, этот процесс пассивирует поверхность пробы, препятствуя осаждению на ней хлора из кислоты (а образование связей с хлором наблюдается при анализе поверхности проб, подвергнутых простому термическому разложению в кислотах), и, как следствие, препятствует обеднению раствора по хлору.

Исследование эффекта плазменного воздействия на геологические образцы позволило использовать обработку плазмой для интенсификации разложения сульфидных медно-никелевых руд перед атомно-абсорбционным определением платины, палладия и серебра, что существенно сократило трудозатраты, количество реактивов и время пробоподготовки.

Практическое значение полученных результатов связано с решением задач аналитического обеспечения геологоразведочных работ и цианистой переработки благородных металлов.

Ключевые слова: неравновесная низкотемпературная плазма, атомно-абсорбционный анализ, пробоподготовка, благородные металлы, цианистый электролит, геологические материалы.

SUMMARY

Derkach, T.M. Plasma-Chemical Sample Preparation for Atomic Absorption Analysis. – The Manuscript.

The thesis on competition for a scientific degree of Candidate of Science in Chemistry. The speciality: 02.00.02 - Analytical Chemistry. - Dnipropetrovsk State University, Dnipropetrovsk, 2000.

The thesis focuses on the problem of using the non-equilibrium low-temperature plasma discharge which is ignited between the electrode and the surface of the liquid, which the second electrode is dipped in, to intensify the sample preparation stage in an analytical process. Chemical reactions, which are caused by the plasma discharge in solutions of various compounds, have been studied, and parameters, which allow one to control oxidation-reduction processes, have been established. These reactions are considered as combined plasma-electrochemical ones: Those on the solid electrode obey the electrochemical laws while chemical interactions of recombination products of radicals with solution components occur in the electrolyte bulk. The techniques, which are based on the plasma-chemical sample preparation and allow one to eliminate the matrix effect of cyanides, have been developed for determination of gold and silver concentrations in technological cyanide solutions by the atomic absorption method. The reactor for plasma treatment of geological powder samples has been designed. Pronounced changes in the morphology and the surface composition of particles of copper-nickel ores caused by the plasma treatment used have been found. This allowed the author to utilise plasma treatment for acceleration of noble metal dissolution on a stage of sample preparation before the atomic absorption analysis.

Keywords: non-equilibrium low-temperature plasma, atomic absorption analysis, sample preparation, noble metals, cyanide electrolyte, geologic materials.

АВТОРЕФЕРАТ

Підписано до друку 04.02.200р. Формат 60x84/16. Папір офсетний.

Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 1. Умовн. фарб.-відб. 1, 1.

Тираж 100. Замовлення 328. Замовлене.

Друкарня ДДУ. 49050, м. Дніпропетровськ, вул. Казакова, 45.