

УДК 543.552(546.93+546.96)

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ ТА РУТЕНІЮ В СУЛЬФІДНИХ МІДНО-НІКЕЛЕВИХ РУДАХ

Р. Харчук¹, О. Тимошук²

¹Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького,
вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна
e-mail: KharchukRoman@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Розглянуто можливість вольтамперометричного визначення іридію та рутенію під час аналізування мідно-нікелевих сульфідних руд. Визначення цих металів за сумісної наявності можливе лише методом багатьох добавок, а використання органічних реагентів, зокрема трифенілметанових барвників та фураноксимів, дає змогу виконувати визначення в менш агресивному середовищі з ліпшими хіміко-метрологічними характеристиками.

Ключові слова: іридій, рутеній, сульфідні мідно-нікелеві руди, платинові метали.

Визначення малих та слідових кількостей платиноїдів у природних та промислових складних об'єктах досі є найскладнішою проблемою аналітичної хімії. Вміст платинових металів можна визначати в найрізноманітніших матеріалах: рудах різного складу, гірських породах, мінералах, різноманітних технологічних матеріалах, сплавах та ін. [1–6]. Тому залежно від характеру матеріалу та складу матриці його піддають тій чи іншій попередній обробці для видалення основної частини добавок – силіцію, неблагородних металів, селену, телуру та ін. Матеріали і технічні вироби з високими вмістами платинових металів, а також сплави досить часто не потребують спеціальної обробки і можуть бути безпосередньо переведенні у розчин розчиненням у кислотах або їхніх сумішах. У більшості випадків Рутеній та Іридій переводять у стійкі хлоридні комплекси, у яких ці йони містяться у вигляді аквагідроксохлоридних комплексів [1, 2, 4, 6].

Вольтамперометричні дослідження проводили на осцилополярографі ЦЛА моделі 03 у трьохелектродній термостатованій чарунці, де індикаторний електрод – ртутний краплинний електрод (р. к. е.), електрод порівняння – насичений каломелевий електрод (н. к. е.), допоміжний електрод – платиновий. У роботі використовували капіляри з періодом крапання 5–18 с. Значення потенціалів піків вимірювали за допомогою цифрового вольметра В7-21 з точністю ± 1 мВ. Розчинений кисень усували із досліджуваних розчинів барботуванням через них очищеного аргону протягом 10–15 хв залежно від умов експерименту. Температуру розчину підтримували сталою за допомогою термостата.

Попередньо ми розробили методики вольтамперометричного визначення йонів іридію (IV) та рутенію (IV) з використанням трифенілметанових барвників і

фураноксимів, що дають змогу одночасно визначати ці метали за певних умов [7, 8]. З'ясовано, що визначення рутенію(IV) у сумісній присутності з іридієм(IV) за наявності трифенілметанових барвників за каталітичними струмами водню можливе при рН 4,0 [8]. Це зумовлено тим, що в діапазоні кислотності середовища рН 2,5–3,5 простежується співкаталітичний ефект, який унеможливило визначення йонів Ru(IV) (за цих умов іридій не дає КСВ) унаслідок спотворення вигляду вольтамперограми, та відтворюваністю паралельних дослідів. Визначення іридію можливе за сумірних концентрацій іонів рутенію (IV) і лише за допомогою методу багатьох добавок. Використання фураноксимів дало змогу визначати як іридій, так і рутеній у менш агресивному середовищі, де простежено адитивний ефект за сумісної наявності цих металів. Використання способу багатьох добавок дає змогу розширити межі використання цієї методики [9].

Вміст рутенію та іридію визначено в зразках сульфідних мідно-нікелевих руд Талнаського інтрузиву (Норильськ, Росія), який одержали з Всеросійського геологічного інституту (ВСЕГЕИ, м. Санкт-Петербург). Такі руди містять платинові метали на рівні 10^{-2} – 10^{-8} % залежно від родовища [1, 10, 11], і більшість металів у них є у вигляді сульфідів, рідше – оксидів, а платиноїди, зазвичай, – у вигляді твердих розчинів. Типовий середній склад платиновмісних сульфідних мідно-нікелевих руд, згідно з [12], наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні компоненти сульфідних мідно-нікелевих руд

Компонент	Вміст, %	Компонент	Вміст, %
Ni	1,7-5,6	SiO ₂	1,6-32,0
Cu	0,8-2,6	Al ₂ O ₃	0,1-10,0
Fe	24,5-51,6	MgO	1,4-5,5
S	11,5-51,6	CaO	1,2-22,5

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії ми визначили вміст основних компонентів у досліджуваному зразку мідно-нікелевої сульфідної руди, а саме – нікелю, міді та заліза. Результати наведено в табл. 2.

Вміст основних компонентів у відібраних для аналізу мідно-нікелевих сульфідних рудах визначали атомно-абсорбційним методом. З'ясовано, що вміст нікелю становить 3,8 %, купруму – 5,5 %, феруму – 30,6 %, що відповідає типовому складу, згідно з літературними даними.

Методика визначення рутенію та іридію в рудах Наважку руди (2,0–5,0 г) піддавали дії 30 мл суміші кислот HCl + HNO₃ (1:1) об'ємом 30 мл, кип'ятили протягом 30 хв. Після цього охолоджували та фільтрували на беззольному фільтрі "синя стрічка". Отриманий залишок термічно озоляли в корундовому тиглі без доступу повітря і спікали з окисною сумішшю NaOH + NaNO₃ (1:3). Спікання проводили протягом 1 год за температури 650 °С. Отриманий плав охолоджували та розчиняли у HCl концентрації 3,0 моль/л. Розчин повторно фільтрували та кількісно переносили в мірну колбу місткістю 100,0 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Для визначення платинових металів у зазначених рудах використано попередньо розроблені методики, метрологічні характеристики яких наведені в [7–9].

Таблиця 2

Результати вольтамперометричного визначення зонів іридію (IV) та рутенію (IV) в сульфідних мідно-нікелевих рудах

Об'єкт	Органічні реагенти	Визначуваний компонент	$\bar{\omega} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^{-4}, \%$	S_r
Руда №1	фураноксим	Ru(IV)	1,03±0,52	0,21
		Ir(IV)	3,27±0,62	0,25
	ТФМБ	Ru(IV)	1,20±0,25	0,10
		Ir(IV)	4,17±0,38	0,15
Руда №2	фураноксим	Ru(IV)	2,27±0,52	0,21
		Ir(IV)	5,13±0,38	0,15
	ТФМБ	Ru(IV)	2,53±0,62	0,25
		Ir(IV)	6,10±0,65	0,26
Руда №3	фураноксим	Ru(IV)	1,5±0,66	0,26
		Ir(IV)	5,36±0,62	0,25
	ТФ+МБ	Ru(IV)	1,73±0,29	0,11
		Ir(IV)	5,73±0,38	0,15

Для аналізу в колбу місткістю 25,0 мл вносили фоновий електроліт і аліквоту аналізованого розчину з розрахунку, щоб концентрація йонів платиного металу була в межах лінійності використаної методики. До отриманого розчину додавали 5 мл етилового спирту (у випадку використання оксимових похідних) та свіжоприготовлений розчин органічного реагенту з розрахунку 5- 10-кратного молярного надлишку щодо визначуваного елемента. З'ясували відповідне значення кислотності середовища і одержаний розчин доводили до мітки дистильованою водою. Досліджуваний розчин переносили в електролізер, видаляли розчинений кисень продуванням через чарунку очищеного аргону протягом 15 хв і полярографували в межах потенціалів від -0,2 до -1,5 В зі швидкістю накладання напруги поляризації $v = 0,5$ В/с. Точне значення концентрації у зразку визначали методом багатьох добавок ($n = 3$; концентрація добавки \sim концентрації металу у зразку).

Отже, доведено можливість вольтамперометричного визначення іридію та рутенію за сумісної наявності у сульфідних мідно-нікелевих рудах з використанням органічних реагентів різної природи, зокрема барвників трифенілметанового ряду та фураноксимів.

1. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, В.П. Прокофьева и др. М. : Наука, 1972.
2. Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. М. : Едиториал УРСС, 2003.
3. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. и др. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Мн.: Университетское, 1990. 279 с.
4. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М. : Наука, 1965.

5. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон, пер. с англ.; под. ред. Р.Н. Щелокова. М. : Мир, 1978.
6. *Алимарин И.П.* Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы. М. : Наука, 1972.
7. *Kharchuk R., Tymoshuk O.* Voltammetric determination of Iridium in allous using ksilenol orange / Chemistry & Chemical Technology. 2011. Vol. 5. N 3. P. 245–248.
8. *Харчук Р.В., Тимошук О.С.* Вольтамперометричне визначення Ir(IV) та Ru(IV) у сумісній присутності в складних об'єктах // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. №1. С. 111–14.
9. *Харчук Р.В., Тимошук О.С.* Вольтамперометричне визначення Ir(IV) за допомогою 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегід оксиму // Методи та об'єкти хімічного аналізу. 2011. Т. 6. № 4. С. 241–46.
10. *Воробьёва С.В.* Лабораторные методы определения благородных металлов в рудах, продуктах горно-металлургического производства и сплавах: Методическое руководство. Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. 18 с.
11. *Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф.* и др. / Под ред. Л.В. Чугаева. Металлургия благородных металлов. М. : Metallurgia, 1987.
12. *Файнберг С.Ю.* Анализ руд цветных металлов. М. : Metallurgizdat, 1953.

VOLTAMMETRY DETERMINATION OF IRIDIUM AND RUTHENIUM IN COPPER-NICKEL SULFIDE ORES

R. Kharchuk¹, O. Tymoshuk²

¹*Danylo Halytskyi National Medical University of Lviv
Pekarska Str., 69, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: KharchukRoman@ukr.net*

²*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The possibility of voltammetric determination of iridium and ruthenium in the analysis of copper-nickel sulfide ores was considered.

Determination of metals in a compatible presence is possible only using the method of many additions. The use of organic reagents, in particular threephenylmethane dyes and furanoxyme allows to conduct research in a less aggressive environment with the best metrology characteristics.

Key words: iridium, ruthenium, copper-nickel sulfide ores, noble metals.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ И РУТЕНИЯ В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ

Р. Харчук¹, А. Тимошук²

*¹Львовский национальный медицинский университет
имени Данила Галицкого, ул. Пекарская, 69, 79010 Львов, Украина
e-mail: KharchukRoman@ukr.net*

*²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Рассмотрено возможность вольтамперометрического определения иридия и рутения при анализе медно-никелевых сульфидных руд. Определение данных металлов при совместном присутствии возможно только методом многих добавок, а использование органических реагентов, в частности трифенилметановых красителей и фураноксимов, позволяет проводить исследования в менее агрессивной среде с лучшими химико-метрологическими характеристиками.

Ключевые слова: иридий, рутений, сульфидные медно-никелевые руды, платиновые металлы.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012