

УДК 543.422.3:547.556.33:546.94

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ У ПЛАТИНОВІСНИХ МІДНО-НІКЕЛЕВИХ СУЛЬФІДНИХ РУДАХ

М. Ридчук^{1,2}, О. Коркуна¹, Т. Врублевська¹, І. Костюк¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна

²Лабораторія інструментальних методів контролю,
Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів та
кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79019 Львів, Україна
e-mail: marianne_polko@yahoo.com

Розроблено нову експресну, просту спектрофотометричну методику визначення осмію у платиновісних мідно-нікелевих сульфідних рудах за допомогою кислотних моноазобарвників тропеоліну О, тропеоліну ООО-I, тропеоліну ООО-II та оранжевого Ж. Досліджено можливість маскування великих кількостей Fe(III), Cu(II), Ni(II), Al(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(IV), Rh(III) за допомогою сумішей маскувальних агентів та вибрано найефективніші з них у ході визначення осмію в рудах. Для напівкількісної оцінки вмісту осмію в платиновісній руді запропоновано пробопідготовку руди з відокремленням заліза та кольорових металів з подальшим лужним плавленням платиноїдів. Визначення точного вмісту осмію в сульфідних мідно-нікелевих рудах за допомогою моноазобарвників можливе лише після відгонки його у формі тетраоксиду.

Ключові слова: визначення осмію, кислотні моноазобарвники, платиновісні мідно-нікелеві сульфідні руди, спектрофотометрія.

Контроль вмісту осмію в мінеральній сировині, рудах, промислових продуктах, відходах ювелірного виробництва є важливим практичним завданням аналітичної хімії платиноїдів. Осмій належить до найдорожчих платиноїдів та найбільш розсіяних у земній корі елементів і трапляється в природі у мінералах з іридієм, у метеоритах та мідно-нікелевих сульфідних рудах, які містять платиноїди [1, 2]. Важливим інструментом для визначення осмію в промислових і дослідницьких лабораторіях є спектрофотометрія, основні переваги якої – простота, доступність, експресність аналізу та можливість визначати як високі, так і низькі вмісти платиноїдів. Проте визначення вмісту осмію в тому чи іншому зразку завжди ускладнене особливостями сполук осмію, зокрема його схильністю до редокс-процесів і різноманітністю форм існування у водних розчинах, а також наявністю інших платиноїдів з подібними хіміко-аналітичними властивостями, що суттєво знижують селективність визначення. Тому жодна з відомих фотометричних методик не дає змоги визначити осмій за наявності всіх супутніх йому платиноїдів без попереднього розділення та концентрування [1–4].

Кислотні моноазобарвники (КМАБ) є цікавими з погляду аналітичної хімії, адже в хімічній структурі вони містять комплексоутворювальні групи і водночас

мають окисно-відновні властивості. В аналізі їх переважно використовують як кислотно-основні індикатори, які у воді дисоціюють з утворенням забарвленого аніона. Зазначимо, що КМАБ, зокрема оранжевий Ж (ОЖ), тропеолін ООО-I (ТрОООI), тропеолін ООО-II (ТрОООII) та тропеолін О (ТрО), є доступними та недорогими аналітичними реагентами (табл. 1).

Таблиця 1

Деякі характеристики кислотних моноазобарвників та їхніх водних розчинів				
Реагент	Структурна формула	λ_{max} , нм	pK _a	Література
Тропеолін О (ТрО)		387	11,8	[5–7]
Тропеолін ООО-I (ТрОООI)		476	8,2	[5, 7–10]
Тропеолін ООО-II (ТрОООII)		485	11,4	[8–10]
Оранжевий Ж (ОЖ)		478	~11,8	[6, 11]

Оскільки КМАБ є інтенсивно забарвленими речовинами, то в спектрофотометрії вони можуть бути реагентами для кількісного визначення неорганічних та органічних речовин. Хоча в літературі порівняно небагато відомостей про використання ТрО, ТрОООI, ТрОООII та ОЖ для визначення металів. Описано лише взаємодію ТрО і ТрОООII з Pd(II), на підставі чого розроблено чутливі та селективні фотометричні методики його визначення [12, 13].

Взаємодію осмію (IV) з КМАБ уперше досліджено співробітниками кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, з'ясовано оптимальні умови, а також розроблено чутливі та достатньо селективні спектрофотометричні методики визначення осмію [14–18], які успішно апробовано під час визначення осмію в складних об'єктах – інтерметалічних сплавах [19], конденсатах вулканічних газів [20], матеріалах гістохімічних досліджень [21]. Умови отримання аналітичного сигналу в наших дослідженнях та метрологічні характеристики методик наведено, відповідно, в табл. 2, 3.

Платиноїди містяться в гірських породах, рудах та продуктах їхньої переробки сумісно з численними супутніми елементами, співвідношення та концентрації яких змінюються в широких межах [2]. Як наслідок, визначення малих та слідових кількостей платиноїдів у природних та промислових складних об'єктах досі є найскладнішою проблемою аналітичної хімії. Тому наша мета – порівняти різні способи пробопідготовки зразків руди та з'ясувати можливість використання кислотних моноазобарвників для спектрофотометричного визначення осмію в сульфідних мідно-нікелевих платиновмісних рудах.

Таблиця 2

Оптимальні умови отримання та деякі характеристики забарвлених сполук осмію(IV) з кислотними моноазобарвниками

Реагент	ТрО	ОЖ	ТрОООІІ	ТрОООІ
$C_{\text{реаг}} \times 10^4$, моль/л	3,0	1,8	1,5	0,8
λ , нм	540	540	340	364
$\epsilon_{\lambda} \times 10^{-4}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	0,2	1,1	0,4	2,3
pH _{опт}	5,2	5,8	4,8	8,0
Середовище	CH ₃ COOH+CH ₃ COONa			0,03 M Na ₂ B ₄ O ₇
Порядок додавання реагентів	[(Буферний розчин + Реагент + Os(IV)) pH] $t_{\text{нагр}}$			
Тривалість нагрівання, хв	10	30	20	30
Стабільність аналітичного сигналу, год	25	>30	>24	>30
Співвідношення Os:Реагент	3:2	2:1	1:1	1:4

Таблиця 3

Метрологічні характеристики фотометричного визначення Os(IV) за допомогою кислотних моноазобарвників

Реагент	Межі лінійності, мкг/мл	Рівняння графіка, C_{Os} , мкг/мл	C_{min} , мкг/мл	$C_{\text{н}}$, мкг/мл	R
ТрОООІІ	0,2-11,5	$\Delta A = 0,039 + 0,066 \times C_{\text{Os}}$	0,07	0,23	0,9991
ТрО	0,5-22,0	$\Delta A = 0,034 + 0,034 \times C_{\text{Os}}$	0,2	0,5	0,9994
ОЖ	0,03-2,90	$\Delta A = 0,042 + 0,257 \times C_{\text{Os}}$	0,01	0,04	0,9998
ТрОООІ	0,005-0,150	$\Delta A = 0,035 + 2,950 \times C_{\text{Os}}$	0,002	0,006	0,9992

Апаратура. Світлопоглинання вимірювали на фотоколориметрі КФК-2 – УХЛ 4.2 (Україна) та сканувальному спектрофотометрі SPECORD M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина) в кюветах $l = 1-5$ см. Значення pH вимірювали pH-метром pH-150 M (РУП “Гомельський завод измерительных приборов”, Білорусь) з аргентумхлоридним електродом порівняння. Вольтамперометричні дослідження проводили на осцилополярографі ЦЛА модель 03 та комп’ютеризованій установці у трьохелектродній чарунці: індикаторний електрод – ртутний крапельний, допоміжний електрод – платиновий, електрод порівняння – насичений каломелевий. Атомно-абсорбційне визначення виконували на атомно-абсорбційному спектрометрі ААС-1N (Carl Zeiss Jena, Німеччина) з використанням полум’я пропан-бутан – повітря. У роботі користувалися муфельною піччю марки SNOL-7,2/1100 (AB Utenos Elektrotechnika, Литва), аналітичними вагами другого класу точності марки XAS 100/C (RADWAG, Польща).

Реагенти. Усі водні розчини, які використовували в роботі, готували на дистилаті. Робочі розчини хлоридної, нітратної та сульфатної кислот готували розведенням відповідних концентрованих кислот кваліфікації “х.ч.”, а оцтової – з оцтової кислоти (льод.) кваліфікації “ч.д.а.”. Застосовували розчини натрій гідроксиду, які готували розчиненням реактиву кваліфікації “х.ч.”. Розчини солей натрій хлориду, натрій тетраборату, натрій нітрату, натрій сульфіду, натрій цитрату, натрій

тартрату, натрій оксалату, натрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти готували з відповідних реагентів кваліфікації “ч.д.а.”; розчини натрій фосфату, натрій фториду, натрій ацетату, натрій пірофосфату – з реактивів марки “х.ч.”.

Розчини Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III) готували розчиненням точної наважки металу (99,98 %) в HNO₃ (1:1). Хлоридні розчини Rh(III) одержували сплавленням металічних родію та іридію (99,9 %) з окиснювальною сумішшю NaNO₃+NaOH (1:3) за наявності барій пероксиду, а Ru(IV) - сплавленням металічного рутенію (99,9 %) з NaNO₃+NaOH (3:1) та подальшим розчиненням усіх одержаних плавів у HCl [22]. Вміст родію, іридію та рутенію в одержаних розчинах контролювали титриметрично [22]. Нітратні розчини Pd(II) та Pt(IV) готували розчиненням хімічно чистого металу (99,9 %) в HNO₃ (1:1) та у суміші HNO₃ з HCl (1:3), відповідно [22]; стандартний хлоридний розчин Os(IV) (H₂[OsCl₆]) - розчиненням точної наважки OsO₄ (“ч.д.а.”), що зберігався в герметично запаяній скляній ампулі, у концентрованій HCl за модифікованою методикою [23, 24]. Робочі розчини Os(IV) готували розведенням аліквоти вихідного стандартного розчину ~0,5–1,0 М розчином HCl до pH<1. Розчини Pd(II), Pt(IV) та Os(IV) ідентифікували спектрофотометрично [1, 2, 22, 25]. Стандартизацію хлоридного розчину Os(IV) проводили титриметрично [26]. Робочі розчини металів виготовляли розведенням аліквоти вихідних розчинів у дистильованій воді та створенням кислого середовища за допомогою HCl чи HNO₃.

Вихідні розчини КМАБ з концентрацією ~10⁻³ М готували розчиненням точної наважки реактивів кваліфікації “ч.д.а.” тропеоліну ООО-I, тропеоліну ООО-II та оранжевого Ж Шосткінського заводу хімреактивів (Україна), а тропеоліну О – реактиву фірми “Синбіас” (Україна) у дистильованій воді, робочі розчини - розведенням певних аліквот вихідних розчинів у дистильованій воді.

Методика визначення осмію(IV) з КМАБ. У мірну колбу місткістю 25 мл вносять необхідний об’єм відповідного буферного розчину (див. табл. 2), органічного реагенту й аліквоту досліджуваного розчину, що містить осмії. Додають дистильовану воду до загального об’єму ~20 мл, досягають необхідного значення pH додаванням розчинів HCl і NaOH та доводять до мітки дистильованою водою. Оптичну густину досліджуваного розчину за відповідної довжини хвилі (див. табл. 2) відносно розчину порівняння (“холостої” проби) вимірюють після нагрівання на киплячій водяній бані (~98 °C) і охолодження до кімнатної температури. Концентрацію Os(IV) знаходять способом добавок.

Вміст осмію визначали в зразках сульфідних мідно-нікелевих руд Талнахського 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, 27, 28], і більшість металів у них міститься у вигляді сульфідів, рідше – оксидів, а платиноїди, зазвичай, – у вигляді твердих розчинів. Типовий середній склад платиновмісних сульфідних мідно-нікелевих руд, згідно з [29], а також вміст нікелю, міді та заліза у досліджуваному зразку мідно-нікелевої сульфідної руди, визначений методом атомно-абсорбційної спектроскопії, наведено в табл. 4.

Оскільки матричними компонентами досліджуваної руди є ферум, купрум, нікель, алюміній, то ми досліджували можливість маскуванню їхнього впливу, використовуючи різні суміші маскувальних агентів, оскільки використання індивідуальних маскувальних агентів не було достатньо ефективним, як засвідчили попередні дослідження. На відміну від іонів цих металів, дуже великі надлишки

сполук магнію, кальцію, силіцію та сульфуру (100-кратні й більше) не впливають на визначення осмію з КМАБ [30]. Осмію у природних зразках, зазвичай, міститься в сукупності з іншими платиноїдами, тому ми також досліджували можливість маскування деяких елементів платинової групи під час визначення осмію.

Таблиця 4

Основні компоненти сульфідних мідно-нікелевих руд

Компонент	Вміст, %	Компонент	Вміст, %
Ni	1,7–5,6 (3,8)*	SiO ₂	1,6–32,0
Cu	0,8–2,6 (5,5)*	Al ₂ O ₃	0,1–10,0
Fe	24,5–51,6 (30,6)*	MgO	1,4–5,5
S	11,5–28,0	CaO	1,2–22,5

* Вміст у досліджуваному зразку руди визначили ми.

Основним компонентом досліджуваної руди є залізо (див. табл. 4), тому головною проблемою у ході визначення осмію було усунення впливу його великих кількостей. Як засвідчили результати дослідження, хоча Fe(III) заважає в малих та співмірних кількостях, причому залежно від реагенту, і вдалося замаскувати 0,5–40-кратні його надлишки відносно Os [30], однак кількість заліза в об'єкті є значно більшою. Тому ми досліджували маскувальну здатність сумішей різних реагентів, кожен з яких був найефективнішим для усунення впливу Fe(III) окремо, та вивчали залежність ефективності маскувальних агентів від порядку їхнього введення. Для маскування Fe(III) ми дослідили близько п'ятдесяти різних комбінацій маскувальних агентів. Ефективними виявилися системи, наведені в табл. 5.

Як бачимо з табл. 5, найбільшого маскувального ефекту ($C_{Os}:C_{Fe} = 1:200$) вдалося досягти у ході визначення осмію з TrO, який, проте, є найменш чутливим (див. табл. 3), використовуючи суміші EDTA з $P_2O_7^{4-}$ та $Tart^{2-}$ з $P_2O_7^{4-}$. Натомість у системах з TrOOOI та TrOOOII замаскували 20- та 10-кратні кількості заліза відносно осмію, відповідно. Отже, використання маскувальних сумішей для усунення впливу Fe(III) під час визначення осмію з КМАБ є значно ефективнішим, ніж окремих реагентів.

Для з'ясування можливості маскування вищих надлишків сторонніх іонів у ході використання сумішей маскувальних агентів ми обрали TrOOOI та TrOOOII як подібні за структурою реагенти. Попередньо ми дослідили вибірковість взаємодії Os(IV) з TrOOOI та TrOOOII, а також ефективність індивідуальних маскувальних агентів для усунення впливу катіонів, що заважають [16, 18]. На підставі виконаних досліджень ми вибрали такі кількості Ni(II), Cu(II), Al(III), Pd(II), Pt(IV), Ru(IV) та Rh(III), які вдалося замаскувати хоча б одним з маскувальних агентів. Склад маскувальних сумішей формували на підставі поєднання найбільш ефективних агентів щодо згаданих вище матричних компонентів руди. Так було досліджено близько 50 різних комбінацій маскувальних агентів. У табл. 6, 7 наведено системи, що виявилися ефективними.

Таблиця 5

Результати маскування Fe(III) сумішами маскувальних агентів під час визначення Os(IV) з TrO
 ($C_{Os(IV)} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $C_{TrO} = 1,2 \times 10^{-4}$ M; $l = 5$ см); ОЖ ($C_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; $C_{ОЖ} = 6,0 \times 10^{-5}$ M;
 $l = 3$ см); TrOOOI ($C_{Os(IV)} = 4,5 \times 10^{-6}$ M; $C_{TrOOOI} = 5,4 \times 10^{-5}$ M; $l = 3$ см);
 та TrOOOI ($C_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; $C_{TrOOOI} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $l = 3$ см)

Реагент	Допустиме співвідношення без маскування $C_{Os}:C_{Fe}$	Склад маскувальної суміші ($C_{Os}:C_{маск. агенти}$)	Допустиме співвідношення під час маскування $C_{Os}:C_{Fe}$
TrO	1:1	1 : 30(ЕДТА) : 400($P_2O_7^{4-}$)	1:200
		1 : 40(Tart ²⁻) : 400($P_2O_7^{4-}$)	1:200
		1 : 200(Ox ²⁻) : 40(Tart ²⁻)	1:10
ОЖ	1:5	1 : 5(Tart ²⁻) : 20(Cit ³⁻)	1:50
TrOOOI	1:3	1 : 20(Tart ²⁻) : 100($P_2O_7^{4-}$)	1:5
		1 : 80(Cit ³⁻) : 100($P_2O_7^{4-}$) : 500(F ⁻)	1:5
		1 : 100($P_2O_7^{4-}$) : 500(F ⁻)	1:10
		1 : 80(Cit ³⁻) : 100($P_2O_7^{4-}$)*	1:5
TrOOOI	1:<0,1	1 : 100($P_2O_7^{4-}$) : 500(F ⁻)*	1:20
		1 : 100(Ox ²⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$) : 200(F ⁻)	1:1
		1 : 100(PO_4^{3-}) : 200(F ⁻)	1:1
		1 : 100(Ox ²⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$)	1:5
		1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻)	1:1
		1 : 100(Ox ²⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$)*	1:10
TrOOOI	1:<0,1	1 : 100(PO_4^{3-}) : 200(F ⁻)*	1:1
		1 : 5(Tart ²⁻) : 5(Cit ³⁻)	1:10

* Маскувальну суміш вводили перед додаванням реагенту.

Таблиця 6

Результати усунення впливу металів, що заважають, за допомогою сумішей маскувальних агентів під час визначення Os(IV) з TrOOOI
 ($C_{Os(IV)} = 7,5 \times 10^{-4}$ M; $C_{TrOOOI} = 7,5 \times 10^{-4}$ M; $l = 3$ см)

Метал	Склад маскувальної суміші, ($C_{Os}:C_{маск. агент}$)	$C_{Os}:C_{Me}$ без маскування	$C_{Os}:C_{Me}$ з маскуванням
Al(III)	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻) : 5(Cit ³⁻)	1 : 15	1 : 20 (не замаск.) *
	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻) : (PO_4^{3-})		
	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Cit ³⁻) : 200(F ⁻)		
	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻) : (PO_4^{3-}) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
	1 : 5(Cit ³⁻) : 200(F ⁻) : (PO_4^{3-}) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
Cu(II)	1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻)	1 : 1	1 : 20 (1 : 2)*
	1 : 5(Tart ²⁻) : 200(F ⁻)		
	1 : 5(Cit ³⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
	1 : 100(Ox ²⁻) : 100(PO_4^{3-}) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
	1 : 5(Tart ²⁻) : 5(Cit ³⁻) : 200(F ⁻)		
	1 : 5(Tart ²⁻) : 5(Cit ³⁻) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
	1 : 200(F ⁻) : 100(PO_4^{3-}) : 150($P_2O_7^{4-}$)		
1 : 100(Ox ²⁻) : 5(Tart ²⁻) : 5(Cit ³⁻) : (PO_4^{3-})			

* Найбільші надлишки, які замаскували індивідуальними маскувальними агентами.

У системі Os(IV)–ТрОООІІ вдалося замаскувати 20-кратні відносно Os надлишки Al(III) і Cu(II). Для всіх інших компонентів, що заважають, маскувальні суміші різних реагентів виявилися неефективними. Отже, великі надлишки цих металів неможливо замаскувати дослідженими сумішами. Як бачимо з даних табл. 6, серед досліджених сумішей ефективними виявилися лише 15. Однак іони Ni(II), Ru(IV), Rh(III), Pt(IV), Pd(II) зовсім не вдалося замаскувати цими сумішами. Що стосується Cu(II) і Al(III), то маскувальні суміші набагато ефективніші, ніж індивідуальні, тому ці суміші є перспективними для нівелювання матричних ефектів у ході визначення осмію в складних об'єктах.

Жодна з досліджуваних сумішей не була ефективною під час маскування алюмінію(III) та паладію(II) в системі Os(IV)–ТрОООІ. У табл. 7 наведено результати усунення впливу Cu(II), що заважає, за допомогою маскувальних сумішей. Так вдалося замаскувати 60-кратні кількості Cu(II) відносно осмію.

Таблиця 7

Результати усунення впливу купруму за допомогою сумішей маскувальних агентів під час визначення Os(IV) з ТрОООІ
($C_{Os(IV)} = 7,5 \times 10^{-5}$ М; $C_{ТрОООІ} = 7,5 \times 10^{-4}$ М; $l = 3$ см)

Метал	Склад маскувальної суміші, ($C_{Os}:C_{маск. агентів}$)	$C_{Os}:C_{Me}$ без маскування	$C_{Os}:C_{Me}$ з маскуванням
Cu(II)	1 : 100(Cit ³⁻) : 100(PO ₄ ³⁻) 1 : 100(Cit ³⁻) : 100(P ₂ O ₇ ⁴⁻)	1 : 3	1 : 60 (1 : 50)*

* Найбільший надлишок компонента, що заважає, який вдалося замаскувати індивідуальним маскувальним агентом.

Осмій у зразку руди визначали, використовуючи різні способи пробопідготовки руди [29, 31, 32]. Класична пробопідготовка таких об'єктів полягає в селективному відокремленні осмію у формі тетраоксиду відгонкою за наявності 5 М нітратної кислоти з розчину плаву руди (рис. 1) [1].



Рис. 1. Схема класичної пробопідготовки руди для визначення осмію

Методика відокремлення осмію у формі OsO₄. Наважку руди масою 3,0 г спікали з 12 г Na₂O₂ і 6 г NaOH (зверху засипали 2 г суміші Na₂CO₃ і NaOH) в корундовому тиглі. Впродовж 2 год підвищували температуру до 400 °С, спікали 45 хв. Сплав розчиняли у ~200 мл H₂SO₄ (1:1) і перенесли в перегонну колбу (рис. 2). Через увідну трубку додавали концентровану HNO₃ в такій кількості, щоб її концентрація була не менше ~5 М. Повну відгонку OsO₄ проводили впродовж 1 год. Тетраоксид осмію поглинали в три послідовно з'єднані приймачі, що містили 20, 10 і 10 мл суміші хлоридної кислоти (1:1) і 5% етилового спирту, де Os(VIII) відновлювався до Os(IV) (одержували хлоридні комплекси осмію(IV)). Отриманий

дистилат переносили в мірну колбу місткістю 50,0 мл і доводили до мітки HCl (2:1). Для аналізу відбирали аліквоти 2–5 мл.



Рис. 2. Прилад для відгонки OsO_4

Оскільки в такий дистилат могла потрапити деяка кількість рутенію, наявного в руді, а також Fe(III) із концентрованими кислотами, які були використані під час обробки плаву зразка руди та поглинання OsO_4 , то ми провели відповідні якісні реакції на Ru(IV) та Fe(III) з амоній тіоціанатом [1]. Рутенію не виявлено в дистилаті, а тіоціанатна проба на Fe(III) , як ми і припускали, виявилась позитивною. Ферум заважає спектрофотометричному визначенню осмію з азореагентами, тому ми також визначали осмію у дистилаті, застосовуючи відповідні маскувальні агенти. Правильність результатів визначення осмію в сульфідних мідно-нікелевих рудах перевіряли за допомогою вольтамперометричної методики визначення осмію за кінетичною хвилиною відновлення Os(VIII) (отримували за допомогою дії на розчині аналітів концентрованої HNO_3 [1]) на ртутному крапельному електроді за наявності H_2O_2 [1, 33]. Результати фотометричного визначення осмію за допомогою КМАБ та вольтамперометричного визначення наведено в табл. 8.

На підставі порівняння результатів, отриманих обома способами, можна зробити висновок, що без усунення впливу Fe(III) визначений вміст осмію в руді є завищеним приблизно на 10 %. Як бачимо з табл. 8, результати, отримані за допомогою КМАБ та методом вольтамперометрії, добре корелюють між собою. Отримані вмісти осмію в аналізованих рудах відповідають межах вмісту осмію в подібних рудах [27].

Операція відгонки OsO_4 є дуже трудомною, тому ми спробували спростити методики, замінивши операцію відгонки на розчинення зразка руди в концентрованих кислотах без нагрівання, оскільки за таких умов не має бути втрат осмію внаслідок леткості OsO_4 . Матричні компоненти у формі розчинних аміачних комплексів (купрум, паладію і нікелю) відокремлювали за допомогою співосадження гідроксидів платиноїдів на Fe(OH)_3 з використанням аміаку. Під час такої обробки зразка руди залишався нерозчинний сірий залишок (очевидно, платиноїди). Вміст осмію, визначений з розчину, отриманого після розчинення

колектора $\text{Fe}(\text{OH})_3$, більш ніж на порядок перевищував вміст його в руді, отриманий після дистиляції OsO_4 , що може бути пов'язано з накладанням сигналу від $\text{Fe}(\text{III})$ та інших неідентифікованих нами компонентів. Отже, запропонована схема вилучення осмію з руди виявилась неефективною.

Таблиця 8

Результати спектрофотометричного визначення осмію у сульфідних мідно-нікелевих рудах з TrOOOI ($C_{\text{TrOOOI}} = 5,4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $l = 3 \text{ см}$); TrOOOI ($C_{\text{TrOOOI}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $l = 3 \text{ см}$); ОЖ ($C_{\text{ОЖ}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $l = 3 \text{ см}$) та TrO ($C_{\text{TrO}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $l = 5 \text{ см}$) після відгонки у вигляді OsO_4 ; $n = 5$, $P = 0,95$

Реагент	Умови визначення	$\frac{-\text{пр.}}{\text{Os}} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^3, \%$	$S_r, \%$
TrOOOI	Без маскування	$3,3 \pm 0,2$	5,2
	$8,0 \times 10^{-4} \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $2,0 \times 10^{-3} \text{ M NaF}$	$3,0 \pm 0,1$	3,2
TrOOOI	Без маскування	$3,2 \pm 0,2$	5,6
	$4,0 \times 10^{-3} \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $2,7 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2,8 \pm 0,1$	3,5
ОЖ	Без маскування	$3,3 \pm 0,2$	4,9
	$1,2 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{Tart}$; $6,0 \times 10^{-4} \text{ M Na}_3\text{Cit}$	$2,9 \pm 0,1$	2,8
TrO	Без маскування	$3,1 \pm 0,2$	4,2
	$2,0 \times 10^{-4} \text{ M EDTA}$; $2,7 \times 10^{-3} \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$2,7 \pm 0,1$	2,4
Вольтамперометрично	Без маскування	$3,1 \pm 0,1$	3,1

Тому було запропоновано інший спосіб вирішення цієї проблеми, який полягав у отриманні нерозчинного залишку платинових металів після розчинення зразка руди в розведених хлоридній та нітратній кислотах з подальшим лужним плавленням платиноїдів, розчиненням та аналізом плаву (рис. 3).

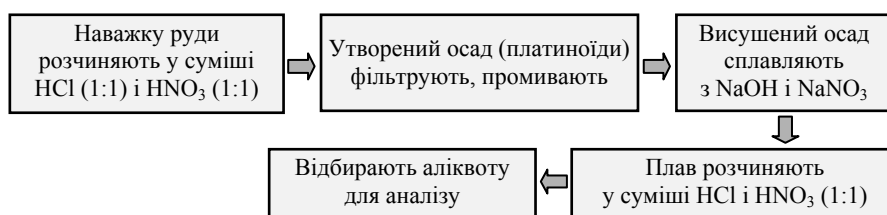


Рис. 3. Схема відокремлення платиноїдів від заліза і кольорових металів у ході пробопідготовки руди для визначення осмію

Методика відокремлення платиноїдів від заліза і кольорових металів. Наважку руди масою 5,5 г розчиняли в суміші розведених хлоридної (1:1) та нітратної (1:1) кислот за температури $<50 \text{ }^\circ\text{C}$ для того, щоб відокремити залізо і кольорові метали від платинових. Платиноїди залишалися у вигляді сірого порошкоподібного осаду на дні хімічної склянки. Осад відфільтровували на щільному скляному фільтрі та кілька разів промивали дистильованою водою, а фільтрат відкидали. Нерозчинний залишок платиноїдів переводили у розчин за допомогою лужного плавлення згідно з методикою, описаною нижче. Для аналізу відбирали аліквоти об'ємом 1–2 мл.

Методика отримання розчину плаву платиноїдів. Сірий порошокподібний осад переносили у корундовий тигель і змішували з 10 г суміші NaOH та NaNO₃ (1:3) [1, 31]. Сплавлення проводили при 600 °С упродовж 1 год. Отриманий плав розчиняли в суміші хлоридної (1:1) та нітратної (1:1) кислот і переносили в мірну колбу на 250,0 мл. Для аналізу відбирали аліквоти об'ємом 1–2 мл.

Результати визначення осмію за такою схемою наведено в табл. 9. Отримані результати у ~1,5 раза перевищують дані, отримані після відгонки OsO₄ (див. табл. 8), що, очевидно, пов'язане з наявністю у плаві інших платиноїдів та деякої кількості заліза, впливу яких не вдалося повністю усунути маскуваням. Проте такі дані порівняно близькі до результатів з класичною пробопідготовкою руди (відгонка тетраоксиду). З порівняння результатів визначення осмію за допомогою всіх досліджуваних КМАБ у таких концентратах після лужного плавлення платиноїдів видно, що застосування TrOOOII і TrO є найперспективнішими.

Таблиця 9

Результати визначення осмію в сульфідних мідно-нікелевих рудах (після відокремлення заліза і кольорових металів та сплавлення платиноїдів) з TrOOOI ($C_{\text{TrOOOI}} = 5,4 \times 10^{-5}$ М; $l = 3$ см); TrOOOII ($C_{\text{TrOOOII}} = 6,0 \times 10^{-5}$ М; $l = 3$ см); ОЖ ($C_{\text{ОЖ}} = 6,0 \times 10^{-5}$ М; $l = 3$ см) та TrO ($C_{\text{TrO}} = 1,2 \times 10^{-4}$ М; $l = 5$ см); $n = 5$, $P = 0,95$

Реагент	Умови визначення	$\omega_{\text{Os}}^{\text{пр.}} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^3, \%$	$S_r, \%$
TrOOOI	Центрифугування; 5×10^{-4} М ЕДТА; 3×10^{-3} М Na ₃ Cit	5,2±0,4	5,6
TrOOOII	4×10^{-2} М NaF	4,0±0,2	4,1
TrO	$1,4 \times 10^{-3}$ М ЕДТА; $1,8 \times 10^{-2}$ М Na ₄ P ₂ O ₇	4,4±0,1	2,6
ОЖ	$6,0 \times 10^{-4}$ М Na ₃ Cit; $1,5 \times 10^{-4}$ М Na ₂ Tart	5,1±0,3	4,3

Отже, пробопідготовку платиновмісної руди з відокремленням заліза та кольорових металів з подальшим лужним плавленням платиноїдів можемо пропонувати для напівкількісної оцінки вмісту осмію в такому складному об'єкті, а розроблені нами методики визначення осмію з КМАБ придатні для визначення точного вмісту осмію в сульфідних мідно-нікелевих рудах після відгонки його у формі тетраоксиду.

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева В.П. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
2. Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей. М.: Едиториал УРСС, 2003.
3. Радушев А.В., Аккерманн Г. Спектрофотометрические методы определения осмия, рутения и золота (Обзор) // Зав. лаб. 1978. № 12. С. 1431–1458.
4. Gur'eva R.F., Savvin S.B. Spectrophotometric Methods for Determining Noble Metals // J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 11. P. 980–996.
5. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе / Под ред. З.З. Высоцкого. М.: Мир, 1979.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
7. Бишоп Э. Индикаторы. М.: Мир, 1976. Т. 1.

8. Чернова Р.К., Петрова И.К., Гурьев К.И. Изучение электронного строения и таутомерных превращений некоторых рН-индикаторов // Журн. орган. химии. 1973. Т. 44. № 12. С. 2753–2758.
9. Pérez-Urquiza M., Beltrán J.L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods // J. Chromatography A. 2001. Vol. 917. P. 331–336.
10. Берштейн И.Я., Гинзбург О.Ф. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 2. С. 177–202.
11. Shaw J.M., Macke M., Haddad R.P. Sensitive indirect photometric detection of inorganic and small organic anions by capillary electrophoresis using Orange G as a probe ion // Electrophoresis. 2003. Vol. 24. P. 557–566.
12. Saxena K.K., Dey A.K. Specific colorimetric reagents for the determination of palladium(II) // Anal. Chem. 1968. Vol. 40. N 8. P. 1280–1285.
13. Seth R.L., Dey A.K. Studies on some soluble palladium(II) chelates in aqueous solution. Part II. Chelate formation between palladium(II) and *p*-benzylsulphonic acid azoresorcein (sodium salt) (Tropeolin O) // J. Indian Chem. Soc. 1963. Vol. 40. N 9. P. 794–796.
14. Бонішко О.С., Полько М.В., Коркуна О.Я., Врублевська Т.Я. Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів осмію(IV) з тропеоліном О // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. 2007. Вип. 15(38). № 770. С. 70–75.
15. Полько М., Врублевська Т., Коркуна О., Бойко М. Спектрофотометричне дослідження взаємодії тропеоліну ООО з іонами осмію (IV) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 144–151.
16. Rydchuk M., Vrublevska T., Boiko M., Korkuna O. Masking is the Effective Alternative to the Separation during Osmium Determination by Means of Azo Dyes in Complex Samples // Chem. Chem. Techn. 2010. Vol. 4. N 2. P. 115–124.
17. Rydchuk M., Vrublevska T., Korkuna O., Volchak M. Application of Orange G as a Complexing Reagent in Spectrophotometric Determination of Osmium(IV) // Chem. Anal. (Wars.). 2009. Vol. 54. N 5. P. 1051–1063.
18. Ридчук М.В., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я. Тропеолін ООО-II – аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Os(IV) // Вопр. химии и хим. технологии. 2009. № 5. С. 75–81.
19. Rydchuk M.V., Mykhalyna G.M., Bonishko O.S. et al. Spectrophotometric methods for osmium determination using organic reagents: application to intermetallides // Chem. Met. Alloys. 2009. N 2. P. 89–93.
20. Rydchuk M., Vrublevska T., Korkuna O., Dobryanska O. Spektrofotometryczne oznaczenie osmu w próbkach naturalnych i przemysłowych za pomocą wybranych barwników azowych // Streszczenia VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej “Analitika dla społeczeństwa XXI wieku”. Kraków, 2010. S. 434.
21. Rydchuk M., Myhalyna G., Dobryanska O., et al. Osmium assay in fixatives and stained rat tissues by means of acidic and *o,o'*-dihydroxy substituted monoazo dyes and some flavonoids // Centr. Eur. J. Chem. 2011. Vol. 9. N 5. P. 886–895.
22. Тимошук О.С. Вольтамперометрія сполук рутенію в присутності металів платинові групи: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2002.
23. Turner A.G., Clifford A.F., Ramachandra Rao C.N. Crystallographic Data. Potassium Hexachloro-osmate, K₂OsCl₆, and Potassium Hexabromo-osmate, K₂OsBr₆ // Anal.

- Chem. 1958. Vol. 30. N 10. P. 1708–1709.
24. *Balcerzak M., Świecicka E.* Determination of ruthenium and osmium in each other's presence in chloride solutions by direct and third-order derivative spectrophotometry // *Talanta*. 1996. Vol. 43. N 3. P. 471–478.
 25. *Алимарин И.П., Хвостова В.П., Кадырова Г.И.* Поведение и состояние соединений осмия (VIII), (VI) и (IV) в водных растворах, используемых в аналитической химии // *Журн. аналит. химии*. 1975. Т. 30. № 10. С. 2007–2018.
 26. *Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O., Mykhalyna G.* Simple Titrimetric Method for the Determination of Osmium(IV) in Chloride Standard Solutions and Intermetallic Alloys // *Mater. Sci.* 2010. Vol. 46. N 3. P. 108–115.
 27. *Воробьёва С.В.* Лабораторные методы определения благородных металлов в рудах, продуктах горно-металлургического производства и сплавах: Методическое руководство. Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004.
 28. *Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф.* и др. *Металлургия благородных металлов* / Под ред. Л.В. Чугаева. М. : *Металлургия*, 1987.
 29. *Файнберг С.Ю.* *Анализ руд цветных металлов* М.: *Металлургиздат*, 1953.
 30. *Ридчук М.В.* Кислотні моноазобарвники як реагенти для спектрофотометричного визначення осмію(IV) в присутності платиноїдів: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2010.
 31. *Бок Р.* *Методы разложения в аналитической химии* / Под ред. А.И. Бусева, Н.В. Трофимова. М. : *Химия*, 1984.
 32. *Balcerzak M.* Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques // *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18. P. 737–750.
 33. *Kolthoff I.M., Parry E.P.* Determination of osmium. Application of polarographic kinetic hydrogen peroxide current // *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. N 1. P. 188–189.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF OSMIUM IN PLATINUM COPPER-NICKEL SULPHIDE ORES

M. Rydchuk^{1,2}, O. Korkuna¹, T. Vrublevska¹, I. Kostyuk¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *Laboratory of Instrumental Methods of Control,
State Scientific Research Control Institute of Veterinary Preparations and Fodder
Additives, Donetska Str., 11, 79019 Lviv, Ukraine
e-mail: marianne_polko@yahoo.com*

New simple, rapid spectrophotometric techniques for osmium assay in platinum copper-nickel sulphide ores have been elaborated using acid monoazo dyes Tropaeolin O, Tropaeolin OOO-I, Tropaeolin OOO-II and Orange G. The possibility of masking the of large amounts of Fe(III), Cu(II), Ni(II), Al(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(IV), Rh(III) by means of masking agents mixtures has been investigated as well as the most effective of them at osmium assay in ores have been chosen. The technique for the semiquantitative estimation of osmium amount in platinum ore has been offered, which includes iron and nonferrous metals separation with the following alkaline melting of platinum

metals. Ascertainment of exact osmium content in platinum copper-nickel sulphide ores by means of acid monoazo dyes is possible only after osmium distillation as tetraoxide.

Key words: osmium determination, acid monoazo dyes, platinum copper-nickel sulphide ores, spectrophotometry.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ

М. Ридчук^{1,2}, О. Коркуна¹, Т. Врублевская¹, И. Костюк¹

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

²*Лаборатория инструментальных методов контроля,
Государственный научно-исследовательский контрольный институт ветеринарных
препаратов и кормовых добавок, ул. Донецкая, 11, 79019 Львов, Украина
e-mail: marianne_polko@yahoo.com*

Разработано новую экспрессную, простую спектрофотометрическую методику определения осмия в платиносодержащих медно-никелевых сульфидных рудах с помощью кислотных моноазокрасителей тропеолина О, тропеолина ООО-I, тропеолина ООО-I и оранжевого Ж. Исследовано возможность маскирования больших количеств Fe(III), Cu(II), Ni(II), Al(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(IV), Rh(III) с помощью смесей маскирующих агентов и выбрано наиболее эффективные из них при определении осмия в рудах. Для полуколичественной оценки содержания осмия в платиносодержащей руде предложено пробоподготовку руды с отделением железа и цветных металлов со следующей щелочной плавкой платиноидов. Установление точного содержания осмия в сульфидных медно-никелевых рудах с помощью моноазокрасителей возможно только после отгонки его в форме тетраоксида.

Ключевые слова: определение осмия, кислотные моноазокрасители, платиносодержащие медно-никелевые сульфидные руды, спектрофотометрия.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2012

Прийнята до друку 26.10.2012