



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61010 (13) U

(51) МПК (2011.01)

G01J 1/48 (2006.01)

G01N 1/00

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 21/00

G01N 21/33 (2006.01)

G01N 33/20 (2006.01)

G01N 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ (IV)

1

2

(21) u201012973

(22) 01.11.2010

(24) 11.07.2011

(46) 11.07.2011, Бюл.№ 13, 2011 р.

(72) МИХАЛИНА ГАЛИНА МИРОСЛАВІВНА, ВРУ-
БЛЕВСЬКА ТЕОДОЗІЯ ЯРОСЛАВІВНА, КОРКУНА
ОЛЬГА ЯРЕМІВНА(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА(57) Спосіб фотометричного визначення осмію
(IV), за яким готують розчин безбарвної сполуки
осмію (IV) зі спектрофотометричним реагентом,

доводять рН розведеними розчинами хлоридної кислоти та натрію гідроксиду, нагрівають на киплячій водяній бані, охолоджують і вимірюють світлопоглинання, який **відрізняється** тим, що розчин сполуки осмію (IV) одержують при змішуванні аліквот 3×10^{-4} М розчину натрію тетраборату, 1 М розчину NaCl з реагентом, доводять кислотність середовища до рН=9,5, нагрівають 3 хв. і вимірюють світлопоглинання при $\lambda=315$ нм за l=5 см, при цьому як реагент використовують спиртовий розчин морину з вихідною концентрацією $3,8 \times 10^{-4}$ М.

Корисна модель відноситься до галузі аналітичної хімії і може використовуватися при визначенні платиноїдів, зокрема осмію у модельних розчинах різного складу та реальних складних об'єктах, а саме у рудах, конденсаті вулканічних газів, сплавах, відходах виробництва.

Відомий спосіб фотометричного визначення осмію з тіосечовиною [Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. с. 259], суть якого полягає в отриманні забарвлених сполук осмію з тіосечовиною після 15 хв нагрівання на киплячій водяній бані у хлоридно- чи сульфатно-кислому середовищі.

Проте, цей спосіб не є високочутливий (чутливість 5 мкг/мл) і неселективний відносно платиноїдів.

Відомий спосіб визначення осмію з нітрузо-R-сіллю [Хомушку Г. М., Иванова Е. К., Маров И. Н., Беяева В. К., Костылева Е. Г. Исследование взаимодействия осмия (IV) с нитрузо-R-солью // Журн. неорг. химии. 1984. Т.29, №4. С. 1005-1009], що ґрунтується на отриманні забарвлених сполук

осмію з реагентом у середовищі 1 М хлоридної кислоти після 1,5 год нагрівання на киплячій водяній бані (чутливість 0,8 мкг/мл).

Недоліком цього способу є значна тривалість процедури аналізу.

Відомий спосіб спектрофотометричного визначення осмію за допомогою тіокарбаміду при рН 2-4 у середовищі 10 %-ного розчину SnCl_2 (чутливість 5 мкг/мл) [Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. с. 259; Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шука Л., Влчил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе / Под ред. З.З. Высоцкого. М.: Мир, 1979. с. 752].

Проте цей спосіб не є високочутливий та неселективний відносно платиноїдів.

Найближчим за технічною суттю є спосіб визначення осмію (IV) за допомогою азобарвника – тропеоліну О [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. № 770. Вип. 15(38). С. 70-75], за яким після змішування

(13) U

(11) 61010

(19) UA

ацетатного буферного розчину з $\text{pH}=5,25$, розчину тропеоліну О і водного розчину, що містить осмію (IV), перевіряють pH сумішей, доводять до мітки вибраного об'єму дистильованою водою, 10 хв нагрівають розчини на киплячій водяній бані (98 ± 1 °C) та охолоджують їх до кімнатної температури, отримують забарвлену сполуку осмію (IV) з тропеоліном О і проводять вимірювання світлопоглинання при довжині хвилі 540 нм навпроти розчину порівняння на фотоколориметрі, використовуючи кювети $l=5$ см.

Проте цей азобарвник виявився не достатньо чутливим реагентом при визначенні іонів осмію (IV), чутливість 0,29 мкг/мл).

В основу корисної моделі поставлено завдання удосконалити спосіб фотометричного визначення осмію (IV) шляхом використання одного з представників групи флавоноїдів як спектрофотометричного реагента, що дасть змогу спростити та здешевити процес.

Спосіб фотометричного визначення осмію (IV), за яким готують розчин безбарвної сполуки осмію (IV) зі спектрофотометричним реагентом, доводять pH розведеними розчинами хлоридної кислоти та натрій гідроксиду, нагрівають на киплячій водяній бані, охолоджують і вимірюють світлопоглинання, де розчин сполуки осмію (IV) одержують при змішуванні аліквот 3×10^{-4} М розчину натрій тетраборату, 1 М розчину NaCl з реагентом, доводять кислотність середовища до $\text{pH}=9,5$, нагрівають 3 хв і вимірюють світлопоглинання при $\lambda=315$ нм за $l=5$ см, при цьому як реагент використовують спиртовий розчин морину з вихідною концентрацією $3,8 \times 10^{-4}$ М.

Серед платиноїдів осмії є найдорожчим металом, який міститься у незначних кількостях в земній корі. Він володіє унікальними фізико-хімічними властивостями, завдяки чому й знаходить широке практичне застосування у сучасній техніці. Сплави осмію є перспективним матеріалом в умовах розвитку гістологічних досліджень, органічного синтезу, у новій техніці з довговічними і працюючими катодами. Проте осмії є надзвичайно токсичний, а, особливо, його сполука - леткий тетраоксид, який, навіть у мізерних кількостях, подразнює слизові оболонки та органи дихання, вражає шкіру та очі. Контроль вмісту осмію у мінеральній сировині, промислових продуктах та відходах виробництва є важливим практичним завданням аналітичної хімії. Важливим інструментом для визначення елементів платинової групи є спектрофотометрія, основними перевагами якої є простота, доступність, експресність аналізу.

З літературних джерел відомо про використання у спектрофотометрії морину як реагента для визначення деяких платиноїдів [Balcerzak M., Kosiorek A., Swiecicka E. Morin as a

spectrophotometric reagent for gold // J. Anal.Chem. 2006. Vol. 61. No 2. P.119-123; D. Malesev and V. Kuntic. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol.72. No 10. P.921-939]. Автори вперше використали морин для фотометричного визначення іонів осмію (IV), що дозволяє швидко проводити аналіз, незважаючи на значну кінетичну інертність вихідних комплексів OsCl_6^{2-} [Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. с. 39].

Використання запропонованих операцій дозволить спростити і здешевити процес аналізу та підвищити чутливість і точність визначення осмію.

Спосіб можна проілюструвати наступними прикладами після таких послідовних операцій: для підвищення аналітичного сигналу додають розчин натрій тетраборату, спиртовий розчин флавоноїда, вносять аліквотну частину досліджуваного розчину, що містить Os(IV), доводять pH розчинів до $9,5 \pm 0,05$, витримують суміші на киплячій водяній бані за температури 98 ± 2 °C впродовж 3 хв і охолоджують до кімнатної температури 20 ± 1 °C. Вимірювання проводять на фотоколориметрі КФК-2 при довжині хвилі $\lambda=315$ чи на спектрофотометрі SPECORD M 40 при 330 нм.

Спосіб фотометричного визначення осмію(IV) з морином: у мірну колбу місткістю 25 мл послідовно вносять 10,0 мл 3×10^{-4} М розчину натрій тетраборату, 2 мл 1 М розчину NaCl, додають 1,25 мл $3,8 \times 10^{-4}$ М розчину морину і вносять аліквотну частину досліджуваного розчину Os(IV) у межах 0,006-0,04 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Доводять кислотність середовища отриманого розчину на pH -метрі за допомогою розведених розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду до $\text{pH}=9,5$. Доливають у колбу до мітки дистильовану воду і розчин перемішують. Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння - «холостої проби» проводять після 3 хв витримання отриманих розчинів на киплячій водяній бані при температурі 98 °C і охолодження до кімнатної температури 20 °C при довжині хвилі $\lambda=315$ нм на фотоколориметрі, використовуючи кювети $l=5$ см. Концентрацію Os(IV) знаходять за попередньо збудованим градуированим графіком або способом порівняння.

Отримані результати досліджень наведені у таблицях підтверджують переваги запропонованого способу. Метрологічні характеристики способу фотометричного визначення осмію (IV) наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики фотометричного визначення осмію(IV) з морином за $C_{\text{Мор}} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ М}$, $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 3 \times 10^{-4} \text{ М}$; $\text{pH} = 9,5$; $\lambda = 315 \text{ нм}$; $l = 5 \text{ см}$; $n = 5$; $P = 0,95$.

Система	Лінійність C_{Os} , мкг/мл	Рівняння графіка, C_{Os} , мкг/мл	Нижня межа визначення, мкг/мл	Коефіцієнт кореляції, R
Os(IV)-морин	0,006-0,036	$\Delta A_{315} = 0,021 + 2,45x C_{\text{Os}}$	0,004	0,9982
Os(IV)-морин	0,07-0,72 0,85-4,30	$\Delta A_{485} = 0,005 + 0,309x C_{\text{Os}}$ $\Delta A_{485} = 0,197 + 0,075x C_{\text{Os}}$	0,070	0,9991 0,9999
Os(IV)-кверцетин	0,18-1,45	$\Delta A_{440} = -0,031 + 0,358x C_{\text{Os}}$	0,120	0,9992
Os(IV)-лютеолін	0,45-11,50	$\Delta A_{400} = 0,035 + 0,062x C_{\text{Os}}$	0,350	0,9984

Отже, морин виявився найчутливішим для осмію(IV) (чутливість 0,004 мкг/мл) порівняно з іншими дослідженими флавоноїдами, такими як кверцетин (чутливість 0,12 мкг/мл) та лютеолін

(чутливість 0,35 мкг/мл).

Результати дослідження селективності фотометричного визначення осмію(IV) за допомогою морину наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Селективність фотометричного визначення осмію(IV) з морином за $C_{\text{Os(IV)}} = 1,51 \times 10^{-6} \text{ М}$, $C_{\text{Мор}} = 1,51 \times 10^{-5} \text{ М}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ М}$; $\text{pH} = 9,5$; $\lambda = 315 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$

Іон	$C_{\text{Os}}:C_{\text{Іон}}$	Іон	$C_{\text{Os}}:C_{\text{Іон}}$	Іон	$C_{\text{Os}}:C_{\text{Іон}}$
Ru(IV)	1:9	Mg(II)	1:10	Al(III)	1:20
Rh(III)	1:10	Ca(II)	1:10	Fe(III)	1:10
Pd(II)	1:10	Zn(II)	1:5	Gd(III)	1:0,5
Pt(IV)	1:20*	Cu(II)	1:3	Ho(III)	1:0,5
Au(III)	1:8	Ni(II)	1:2	Sm(III)	1:1
Ag(I)	1:0,5	Co(III)	1:0,5	Nd(III)	1:1

* - вищі концентрації і зазначених іонів не досліджувалися

Достовірність способу фотометричного визначення осмію(IV) перевіряли за аналізом вулканічного конденсату з його малим вмістом. Проаналі-

зовано зразок конденсату газу, відібраний поблизу вулкану Тятя (Південно-Сахалінська експедиція). Результати наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Достовірність фотометричного визначення осмію (IV) у вулканічному газі з морином за $C_{\text{Мор}} = 5,4 \times 10^{-5} \text{ М}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaCl}) = 0,1 \text{ М}$; $\text{pH} = 9,5$; $\lambda = 315 \text{ нм}$; $l = 3 \text{ см}$; $n = 3$; $P = 0,95$.

$C_{\text{Os}}^{\text{теор}}$, мкг/мл	Знайдено Os, мкг/мл	Відносна похибка, %
0,33±0,02	0,32±0,02	3,0
	0,34±0,02	3,0
	0,33±0,03	-

Наведені результати підтверджують отримання передбачуваного технічного результату.