



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50764 (13) U

(51) МПК (2009)

G01J 1/00

G01N 21/33 (2006.01)

G01N 31/22

G01N 33/20

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) u200912834

(22) 10.12.2009

(24) 25.06.2010

(46) 25.06.2010, Бюл.№ 12, 2010 р.

(72) РИДЧУК МАР'ЯНА ВОЛОДИМИРІВНА, ВРУБ-
ЛЕВСЬКА ТЕОДОЗІЯ ЯРОСЛАВІВНА, БОЙКО
МАРІЯ ЯРОСЛАВІВНА, КОРКУНА ОЛЬГА ЯРЕМІ-
ВНА(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА(57) Спосіб фотометричного визначення осмію
(IV), що містить приготування водного розчину
забарвленої сполуки осмію (IV) з азобарвником з

підведенням рН розведеними розчинами хлорид-
ної кислоти та натрій гідроксиду, який **відрізня-**
ється тим, що додатково вносять $2,5 \pm 0,1$ мл $0,05$ М
натрій тетраборату та розчин маскуючого реаген-
ту, а саме або $2,5 \pm 0,1$ мл $0,001$ М ЕДТА, або
 $1,0 \pm 0,1$ мл $0,01$ М натрій цитрату, або $1,5 \pm 0,1$ мл
 $0,001$ М натрій тартрату, або $3,0 \pm 0,1$ мл $0,02$ М на-
трій фториду, після чого доводять рН розчину до
 $8,0 \pm 0,05$, витримують його 30 ± 1 хв. на киплячій
водяній бані за температури $98 \pm 2^\circ\text{C}$, охолоджують
до $20 \pm 1^\circ\text{C}$ і проводять вимірювання за довжини
хвилі $\lambda = 364$ нм.

Корисна модель відноситься до галузі аналі-
тичної хімії платинових металів і може бути вико-
ристана при визначенні осмію у модельних розчи-
нах різного складу та реальних складних об'єктах,
а саме у рудах, 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 у хлоридно- чи су-
льфатнокислому середовищі після 15хв нагріван-
ня на киплячій водяній бані забарвлених сполук
осмію з тіосечовиною.

Проте цей спосіб не є високочутливим (чутли-
вість 5 мкг/мл) і неселективний відносно платиної-
дів.

Відомий спосіб визначення осмію з нітритно-
R-сіллю [Хомушку Г.М., Иванова Е.К., Маров И.Н.,
Беляева В.К., Костылева Е.Г. Исследование взаи-
модействия осмия (IV) с нитритно-R-солью // Журн.
неорг. химии. 1984. Т.29, №4. С.1005-1009], що
базується 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 описаного способу є значна трива-
лість процедури аналізу.

Відомим є непрямий спосіб визначення осмію
на основі окиснення йодиду та спектрофотометри-
чного детектування виділеного йоду у формі іонно-
го асоціату з 2-(4-діетиламіностирил)-1,3,3-
триметил-6-нітро-3Н-індолу хлоридом (чутливість
 $0,5$ мкг/мл) [Kormosh Zh., Korolchuk S. New reagent
for indirect spectrophotometric red-ox determination
of osmium (VI) // Chin. Chem. Lett. 2008. V.19.
P.716-719].

Проте цей спосіб вимагає використання орга-
нічних розчинників та малодоступних реагентів і не
є селективним відносно платиноїдів.

Найближчим за технічною суттю є спосіб ви-
значення паладію (II) [Saxena K.K., Dey A.K.
Specific colorimetric reagents for the determination of
palladium (II) // Anal. Chem. 1968. Vol.40, No 8.
P.1280-1285; Seth R.L., Dey A.K. Studies on some

(13) U

(11) 50764

(19) UA

soluble palladium (II) chelates in aqueous solution. Part II. Chelate formation between palladium (II) and p-benzylsulphonic acid azoresorcin (sodium salt) (Tropolin O) // Jour. Indian Chem. Soc. 1963. Vol.40, No 9. P.794-796], за яким після змішування водних розчинів азобарвника тропеоліну О і розчину, що містить паладій (II), підведення рН сумішей до 3,5 за допомогою розведених розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду, доведенням до мітки дистильованою водою та 15хв. витримання розчинів за кімнатної температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$ отримують забарвлену сполуку паладію (II) з азобарвником, а потім проводять вимірювання світлопоглинання за довжини хвилі 520нм навпроти дистильованої води на спектрофотометрі, використовуючи кювети $l=1\text{cm}$.

Проте цей азобарвник виявився не досить чутливим при взаємодії з іонами осмію (IV).

В основу корисної моделі поставлено завдання удосконалити спосіб фотометричного визначення осмію (IV) шляхом використання маскуючих агентів, що дозволить підвищити чутливість та селективність способу, спростити та здешевити процес аналізу.

Поставлене завдання вирішується так, що у способі фотометричного визначення осмію (IV), що містить приготування водного розчину забарвленої сполуки осмію (IV) з азобарвником, з підведенням рН розведеними розчинами хлоридної кислоти та натрій гідроксиду, додатково вносять $2,5 \pm 0,1\text{мл}$ $0,05\text{M}$ натрій тетраборату та розчин маскуючого реагента, а саме або $2,5 \pm 0,1\text{мл}$ $0,001\text{M}$ ЕДТА, або $1,0 \pm 0,1\text{мл}$ $0,01\text{M}$ натрій цитрату, або $1,5 \pm 0,1\text{мл}$ $0,001\text{M}$ натрій тартрату, або $3,0 \pm 0,1\text{мл}$ $0,02\text{M}$ натрій фториду, після чого доводять рН розчину до $8,0 \pm 0,05$, витримують його $30 \pm 1\text{хв}$ на киплячій водяній бані за температури $98 \pm 2^\circ\text{C}$, охолоджують до $20 \pm 1^\circ\text{C}$ і проводять вимірювання за довжини хвилі $\lambda=364\text{nm}$.

З літературних даних відомо про 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], а також про використання підвищення температури реакційного середовища з метою активації інертних комплексів платиноїдів при фотометричному визначенні цих елементів [Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. с.311].

Також з літературних джерел [Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. с.143-145] відомо про усунення впливу сторонніх іонів металів хімічними методами без їх відокремлення при фотометричному визначенні елементів, а саме про використання маскування за допомогою аніонів органічних чи неорганічних кислот.

Осмій належить до найдорожчих платиноїдів та найбільш розсіяних у земній корі елементів. Осмій володіє унікальними фізико-хімічними властивостями, завдяки чому він використовується в електротехніці, вимірювальних приладах. Леткий

тетраоксид осмію, що застосовується як каталізатор в органічному синтезі, навіть у мізерних кількостях, подразнює слизові оболонки, вражає шкіру, очі, органи дихання. 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. Перспективними фотометричними реагентами для визначення мікрокількостей осмію є азобарвники. Встановлення вмісту осмію в реальних зразках завжди ускладнюється присутністю сторонніх елементів, зокрема платиноїдів. Більшість поширених спектрофотометричних способів визначення осмію характеризуються невисокою селективністю, а тому вимагають проведення складних та тривалих процедур відокремлення чи концентрування осмію або того чи іншого способу відділення матриці, що може спричинити значну похибку аналізу. Тому для усунення впливу заважаючих елементів при визначенні осмію у складних об'єктах ефективною альтернативою відокремлення є маскування за допомогою типових маскуючих агентів.

Автори вперше використали маскування за фотометричного визначення осмію (IV) за допомогою азобарвника тропеоліну ООО-І, суть якого полягає в отриманні забарвленої сполуки осмію (IV) з використанням азобарвника після таких послідовних операцій: додавання розчину натрій тетраборату для підтримання сталим рН реакційного середовища, додавання розчину азобарвника, внесення аліквотної частини досліджуваного розчину, що містить Os(IV) , додавання розчину маскуючого агента, а саме або ЕДТА, або натрій цитрату, або натрій тартрату, або натрій фториду, підведення рН розчинів до 8,0, витримання суміші на киплячій водяній бані впродовж 30хв. і охолодженні до кімнатної температури. Вимірювання проводили на фотоколориметрі при довжині хвилі $\lambda=364\text{nm}$.

Використання запропонованих операцій дозволить спростити і здешевити процес аналізу та покращити чутливість і правильність визначення осмію.

Спосіб можна проілюструвати наступними прикладами.

Спосіб фотометричного визначення осмію (IV) з тропеоліном ООО-І: у мірну колбу місткістю 25мл послідовно вносять $2,5\text{мл}$ $0,1\text{M}$ розчину натрій тетраборату, додають $2,5\text{мл}$ $7,5 \times 10^{-4}\text{M}$ розчину тропеоліну ООО-І і вносять аліквотну частину досліджуваного розчину Os(IV) у межах до 1мкг/мл у кінцевому об'ємі. Після цього, додають розчин маскуючого агента, а саме або $2,5\text{мл}$ $0,001\text{M}$ розчину ЕДТА, або $1,0\text{мл}$ $0,01\text{M}$ розчину натрій цитрату, або $1,5\text{мл}$ $0,001\text{M}$ розчину натрій тартрату, або $3,0\text{мл}$ $0,02\text{M}$ розчину натрій фториду. Підводять кислотність середовища отриманого розчину на рН-метрі за допомогою розведених розчинів хлоридної кислоти та натрій гідроксиду до $\text{pH}=8,0$. Доливають у колбу до мітки дистильовану воду і розчин перемішують. Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину віднос-

но розчину порівняння (холостої проби) проводять після 30хв. витримання отриманих розчинів на киплячій водяній бані за температури 98°C і охолодження до кімнатної температури 20°C за довжини хвилі $\lambda=364\text{nm}$ на фотоколориметрі КФК-2, використовуючи кювети $l=3\text{cm}$. Концентрацію O_s

(IV) знаходять за попередньо збудованим градуированим графіком або способом добавок.

Метрологічні характеристики вдосконаленого способу фотометричного визначення осмію (IV) наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики фотометричного визначення осмію (IV)
з тропеоліном ООО-I ($C_{\text{ТрООО-I}}=7,5 \times 10^{-5}\text{M}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0,01\text{M}$; $\text{pH}=8,0$; $\lambda=364\text{nm}$; $l=5\text{cm}$; $n=5$; $P=0,95$)

Лінійність C_{O_s} , мкг/мл	Рівняння графіка, C_{O_s} , мкг/мл	Нижня межа ви- значення, мкг/мл	Коефіцієнт Сенде- ла m_s , мкг/см ²	Коефіцієнт кореляції, R
0,005-0,070	$\Delta A=0,044+5,718 \times C_{O_s}$	0,002	0,008	0,9998
0,07-1,15	$\Delta A=0,418+0,240 \times C_{O_s}$			0,9981

Згідно експериментальних досліджень, тропеолін ООО-I виявився найчутливішим стосовно осмію (IV) азобарвником (чутливість 0,002мкг/мл) порівняно з іншими дослідженими азобарвниками, таких як тропеолін О (чутливість 0,3мкг/мл), оранжевий Ж (чутливість 0,07мкг/мл) та тропеолін ООО-II (чутливість 0,1мкг/мл).

Результати дослідження селективності фотометричного визначення осмію (IV) за допомогою тропеоліну ООО-I наведено у таблиці 2. Результати маскування іонів сторонніх металів при фотометричному визначенні осмію (IV) за допомогою тропеоліну ООО-I наведено у таблиці 3.

Таблиця 2

Селективність фотометричного визначення осмію (IV)
з тропеоліном ООО-I ($C_{O_s(\text{IV})}=4,5 \times 10^{-6}\text{M}$; $C_{\text{ТрООО-I}}=5,4 \times 10^{-5}\text{M}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0,01\text{M}$; $\text{pH}=8,0$; $\lambda=364\text{nm}$; $l=3\text{cm}$)

Іон	$C_{O_s}:C_{\text{Іон}}$	Іон	$C_{O_s}:C_{\text{Іон}}$	Іон	$C_{O_s}:C_{\text{Іон}}$
Ru(IV)	1:5	Zn(II)	1:5	Al(III)	1:3
Rh(III)	1:2	Pb(II)	1:1	Ca(II)	1:1000*
Pd(II)	1:5	Gd(III)	1:1	Mg(II)	1:1000*
Pt(IV)	1:1	Tb(III)	1:50		
Ir(IV)	1:3	Ho(III)	1:5	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1:20
Cu(II)	1:3	Sm(III)	1:20	F ⁻	1:500*
Ag(I)	1:20	Ce(IV)	1:2	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	1:100
Au(III)	1:2	Ce(III)	1:2	ЕДТА	1:60
Ni(II)	1:1	Nd(III)	1:40	Cit^{3-}	1:100
Co(III)	1:5	Eu(III)	1:10	Tart^{2-}	1:30
Cd(II)	1:300	Fe(III)	1:3	SiO_3^{2-}	1:100

*- вищі концентрації зазначених іонів не досліджувалися

Таблиця 3

Результати маскування сторонніх іонів при фотометричному визначенні осмію (IV)
з тропеоліном ООО-I ($C_{O_s(\text{IV})}=4,5 \times 10^{-6}\text{M}$; $C_{\text{ТрООО-I}}=5,4 \times 10^{-5}\text{M}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0,01\text{M}$; $\text{pH}=8,0$; $\lambda=364\text{nm}$; $l=3\text{cm}$)

Сторонній іон	Маскуючий агент ($C_{O_s}:C_{\text{Іон}}:C_{\text{Маск.агент}}$)			
	ЕДТА	Cit^{3-}	Tart^{2-}	F ⁻
1	2	3	4	5
Fe(III)	-	1:5:80	-	-
Al(III)	1:50:20	1:50:80	1:20:20	1:10:500
Pb(II)	1:5:20	-	-	-
Zn(II)	1:20:20	1:10:80	-	-
Ni(II)	1:10:20	1:2:80	1:10:20	1:2:500
Cu(II)	1:5:20	1:5:80	1:20:20	-
Au(III)	-	1:3:80	-	-
Ce(IV)	1:1,5:20	-	-	-

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5
Ce(III)	1:5:20	-	-	-
Gd(III)	1:5:20	-	1:2:20	1:5:500
Eu(III)	1:20:20	-	1:10:20	1:10:500
Ru(IV)	1:10*:20	1:10*:80	-	-
Rh(III)	1:15:20	1:5:80	1:5:20	1:5:500
Pt(IV)	1:5:20	1:10*:80	-	1:5:500
Ir(IV)	1:10*:20	1:8:80	1:7:20	1:5:500

* - вищі концентрації зазначених іонів не досліджувалися;
- не маскує

Правильність способу фотометричного визначення осмію (IV) перевіряли за аналізом модель-

них розчинів різного складу способом "введено-знайдено". Результати наведено у таблиці 4.

Таблиця 4

Правильність фотометричного визначення осмію (IV) у модельних розчинах за допомогою тропеоліну
OOO-I ($C_{\text{ТрООО-I}}=5,4 \times 10^{-5}\text{M}$; $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0,01\text{M}$; $\text{pH}=8,0$; $\lambda=364\text{nm}$; $l=3\text{cm}$; $n=5$; $P=0,95$)

Система	$C_{\text{Os}}:C_{\text{Іон}}:C_{\text{Маск.агент}}$	Введено осмію, мкг	Знайдено осмію, - $\bar{x} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
Os(IV)-Rh(III)-EDTA	1:10:20	21,7	22,5±1,0	3,6
Os(IV)-Ru(IV)-EDTA	1:10:20		22,0±0,4	1,5
Os(IV)-Ir(IV)-EDTA	1:10:20		21,4±0,9	3,4
Os(IV)-Ru(IV)-Cit ³⁻	1:10:80		22,2±0,7	2,6
Os(IV)-Pt(IV)-Cit ³⁻	1:10:80		22,2±0,6	2,2
Os(IV)-Pd(II)	1:5		22,1±0,5	1,8

Наведені результати підтверджують отримання передбачуваного технічного результату.