



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **96840** (13) **U**

(51) МПК (2015.01)

G01J 1/48 (2006.01)**G01N 1/00****G01N 1/28** (2006.01)**G01N 21/00****G01N 33/20** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2014 07979****(22)** Дата подання заявки: **15.07.2014****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.02.2015****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.02.2015, Бюл.№ 4****(72)** Винахідник(и):**Врублевська Теодозія Ярославівна (UA),
Бонішко Оксана Станіславівна (UA),
Врублевська Катерина Олександрівна
(UA),
Коркуна Ольга Ярославівна (UA)****(73)** Власник(и):**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
(UA)****(54) СПОСІБ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ (IV) У ПРИСУТНОСТІ ПЛАТИНІДІВ****(57)** Реферат:

Спосіб спектрофотометричного визначення осмію (IV) у присутності платинідів, за яким готують розчин безбарвної сполуки осмію(IV) з рутином, додають розчин натрію хлориду, після чого доводять рН розчину до $3,5 \pm 0,05$ розведеними хлоридною кислотою та натрію гідроксидом та через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчину. Розчин сполуки осмію (IV) одержують при послідовному змішуванні аліквот аналіту, $2,0 \pm 0,1$ мл $1,0 \times 10^{-3}$ М розчину реагенту, $1,0 \pm 0,1$ мл 1,0М натрію хлориду, доводять кислотність середовища до рН розчину $3,5 \pm 0,05$ та через 20 хв. вимірюють оптичну густину розчину за довжини хвилі $\lambda = 400$ нм. Як реагент використовують 75 % спиртовий розчин.

UA 96840 U

Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії і може використовуватися при визначенні осмію(IV) у присутності всіх платинових металів як у модельних розчинах різного складу, так і у реальних складних об'єктах: інтерметалідах, сплавах, відходах виробництва, де присутні інші платиніди.

Відомий спосіб фотометричного визначення осмію з тіосечовиною [Гинзбург СИ., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. с. 259], за яким отримують забарвлені сполуки осмію з тіосечовиною після 15 хв нагрівання на киплячій водяній бані у хлоридно- чи сульфатнокислому середовищі.

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

Відомий спосіб визначення осмію з нітросо -R- сіллю [Хомупіку Г.М., Иванова Е.К., Маров И.Н., Беляева В.К., Костылева Е.Г. Исследование взаимодействия осмия(IV) с нитросо -R- солью // Журн. неорг. химии. 1984. Т.29, №4. С. 1005-1009], який 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 СИ., 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., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе / Под ред. З.З. Высоцкого. - М.: Мир, 1979. - С. 752].

Проте спосіб не є високочутливий та неселективний відносно платиноїдів.

Найближчим за технічною суттю - прототипом є спосіб визначення осмію (IV) за допомогою флавоноїду морину [Михалина Г.М., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я. Спосіб фотометричного визначення осмію(IV) // Пат. u201012973; заявник Львівський національний університет імені Івана Франка - №61010, заявл. 01.11.2010, опубл. 11.07.2011, бюлетень №13], за яким готують розчин безбарвної сполуки осмію з реагентом, додають аліквоту $3,0 \times 10^{-4}$ М розчину натрію тетраборату, 1,0 М розчин натрію хлориду, доводять рН = 9,5 розведеними розчинами хлоридної кислоти та натрію гідроксиду, нагрівають на киплячій водяній бані (98 ± 1 °C) упродовж 3 хв, охолоджують його до кімнатної температури, отримують забарвлену сполуку осмію (IV) з морином і проводять вимірювання світлопоглинання при довжині хвилі 315 нм навпроти розчину порівняння на фотоколориметрі з кюветою 1=5 см. При цьому як реагент використовують спиртовий розчин морину з вихідною концентрацією $3,8 \times 10^{-4}$ М.

Проте спосіб, хоча має високу чутливість визначення осмію(IV) (0,004 мкг/мл), не є селективним щодо присутності усіх інших платинідів.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб спектрофотометричного визначення осмію(IV) у присутності платинідів шляхом використання одного з флавоноїдів, а саме рутину як спектрофотометричного реагенту, що дасть змогу без застосування маскувальних агентів селективно його визначати та здешевити процес аналізу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі спектрофотометричного визначення осмію(IV) у присутності платинідів, за яким готують розчин безбарвної сполуки осмію(IV) з рутином, додають розчин натрію хлориду, після чого доводять рН розчину до $3,5 \pm 0,05$ розведеними хлоридною кислотою та натрію гідроксидом та через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчину, де розчин сполуки осмію(IV) одержують при послідовному змішуванні аліквот аналіту, 2 мл $1,0 \times 10^{-3}$ М розчину реагенту, $1,0 \pm 0,1$ мл 1,0М натрію хлориду, доводять кислотність середовища до рН розчину $3,5 \pm 0,05$ та через 20 хв вимірюють оптичну густину розчину за довжини хвилі $\lambda = 400$ нм, при цьому як реагент використовують 75 %-вий спиртовий розчин рутину.

З літературних даних відомо, що вихідні комплекси OsCl_6^{2-} мають значну кінетичну інертність [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]. Автори зауважили, що реакція досить швидко проходить при кімнатній температурі, що підтверджує літературні дані про взаємодію флавонів з іонами металів через стадію утворення проміжної сполуки з наступним окисненням флавона та відновленням металу та подальшим комплексоутворенням між ними. Не виключена взаємодія між окисненим рутином та комплексом відновленого іону осмію з утворенням забарвленої сполуки [Kopacz M. Kompleksy kwercetyny, moryny i ich sulfonowych pochodnych z jonami metali / M. Kopacz, S. Kopacz // Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji "Flavonoidy i ich zastosowanie". Rzeszow, 2004. S. 351-363].

Осмій належить до найдорожчих платинідів і найбільш розсіяних у земній корі елементів. Він має унікальні фізико-хімічні властивості, 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 осмій 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. Більшість поширених спектрофотометричних способів визначення осмію характеризуються невисокою селективністю, особливо серед платинідів, а тому вимагають проведення складних та тривалих процедур відокремлення чи концентрування осмію, що може спричинити значну похибку аналізу. Тому розробка способу селективного визначення осмію є актуальною.

З літературних джерел відомо про використання рутину як реагенту для визначення лише паладію(II) [Malesev D., Kunic V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reagent / Dusan Malesev, Vesna Kunic // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. № 10. S. 921-939]. Автори вперше використали рутин для спектрофотометричного визначення іонів Os(IV), що дозволяє швидко проводити аналіз, незважаючи на значну кінетичну інертність вихідних комплексів OsCl_6^{2-} .

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

На кресленні - електронні спектри світлопоглинання досліджуваних розчинів з різною концентрацією іонів осмію(IV), $C_{\text{рут}} = C_{\text{Os(IV)}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH = 3,5, де 1 - розчин рутину; 2 - розчин рутину з Os(IV) (1:0,5); 3 - розчин рутину з Os(IV) (1:1); 4 - розчин рутину з Os(IV) (1:2); 5 - розчин рутину з Os(IV) (1:5).

Спосіб можна проілюструвати наступними прикладами після таких послідовних операцій: для підвищення аналітичного сигналу додають розчин натрію хлориду, спиртовий розчин флавоноїду, вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить Os(IV), доводять pH розчинів до $3,5 \pm 0,05$. Вимірювання проводять на фотоколориметрі КФК-2 при довжині хвилі $\lambda = 400 \text{ нм}$ чи на спектрофотометрі SPECORD M 40 при 420 нм.

Спосіб фотометричного визначення осмію(IV) з рутином: у мірну колбу місткістю 25,0 мл послідовно вносять $1,0 \pm 0,1 \text{ мл}$ 1,0 M розчину NaCl, додають $2,0 \pm 0,1 \text{ мл}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ розчину рутину і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) у межах 1,5-38,0 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Доводять кислотність середовища отриманого розчину на pH-метрі за допомогою розведених розчинів хлоридної кислоти та натрію гідроксиду до $\text{pH} = 3,5 \pm 0,05$. Доливають у колбу до риски дистильовану воду і розчин перемішують. Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння - "холостої проби" проводять при довжині хвилі $\lambda = 400 \text{ нм}$ через 20 хв на спектрофотометрі, використовуючи кювети $l = 3-5 \text{ см}$. Концентрацію Os(IV) знаходять за попередньо збудованим градуированим графіком або способом добавок.

Встановлено, що величина аналітичного сигналу при визначенні іонів осмію (IV) з рутином лінійно залежить від концентрації аналіту в розчині (кресл.). Метрологічні характеристики способу спектрофотометричного визначення осмію (IV) наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики фотометричного визначення осмію(IV)
з рутином за $C_{\text{рут}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{NaCl}} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; pH=3,5; $\lambda = 400 \text{ нм}$; $l = 3 \text{ см}$; $n = 5$; $P = 0,95$

Система	Лінійність C_{Os} , мкг/мл	Рівняння графіка, C_{Os} , мкг/мл	Нижня межа визначення, мкг/мл	Коефіцієнт кореляції, R
Os(IV)-морин, pH =9,5	0,006-0,036	$\Delta A_{315} = 0,021 + 2,45 \times C_{\text{Os}}$	0,004	0,998
Os(IV)-рутин, pH=3,5	1,5-38,0	$\Delta A_{440} = 0,013 + 0,007 \times C_{\text{Os}}$	0,40	0,994

Дослідження селективності спектрофотометричного визначення осмію (IV) у присутності платинідів за допомогою рутину проведено до зазначених співвідношень (Os:Ion), вищі їх концентрації не вивчалися. Результати експерименту наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Селективність фотометричного визначення осмію(IV) з рутином за
 $C_{Os(IV)}=1,50 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{PVT}=4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{NaCl}=4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $pH=3,5$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $l=1 \text{ cm}$

Іон	$C_{Os}:C_{I_{OH}}$
Ru(IV)	1:100
Rh(III)	1:80
Pd(II)	1:80
Pt(IV)	1:20
Ir(III, IV)	1:80
Au(III)	1:20

Результати підтверджують, що спосіб визначення осмію з рутином є високоселективним по відношенню до платинідів.

- 5 Правильність способу спектрофотометричного визначення осмію (IV) перевіряли за аналізом модельних розчинів різного складу способом "введено-знайдено". Результати наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

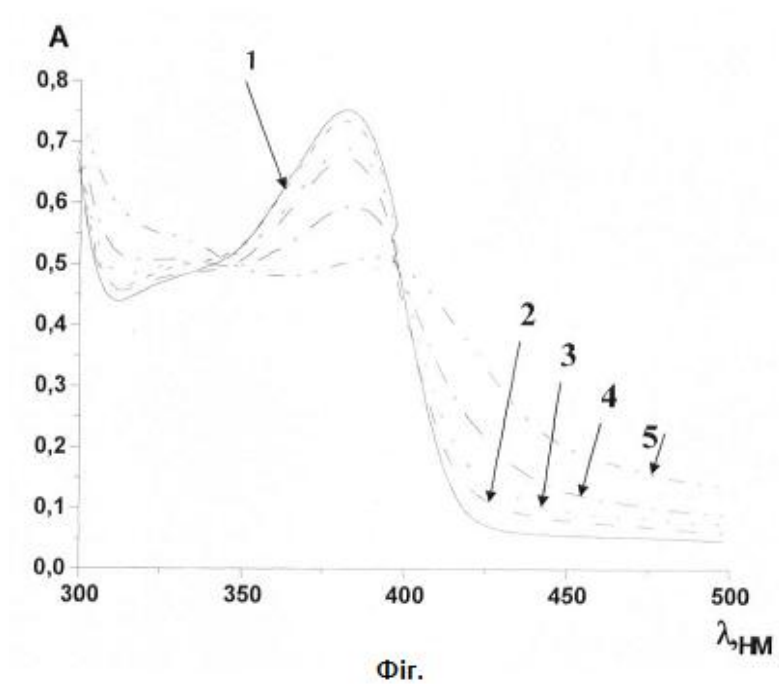
Правильність спектрофотометричного визначення осмію (IV) у модальних розчинах за допомогою рутину ($C_{PVT} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{NaCl}=4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $pH=3,5$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $l=1 \text{ cm}$; $n=3$; $P=0,95$

Система	$C_{Os}:C_{I_{OH}}$	Введено Os, мкг	Знайдено Os, мкг/мл	Sr, %
Os(IV):Ru(IV)	1:50	10,5	11,1±0,07	3,2
Os(IV):Rh(III)	1:30		10,8±0,05	2,6
Os(IV):Pd(II)	1:30		10,2±0,04	2,3
Os(IV):Pt(IV)	1:10		11,0±0,06	3,0
Os(IV):Ir(III, IV)	1:40		10,9±0,04	2,9
Os(IV): Ru(IV): Rh(III): Pd(II): Pt(IV): Ir(III)	1:50:30:30:10:40		11,2±0,08	3,5

- 10 Наведені результати підтверджують отримання передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 Спосіб спектрофотометричного визначення осмію (IV) у присутності платинідів, за яким готують розчин безбарвної сполуки осмію(IV) з рутином, додають розчин натрію хлориду, після чого доводять pH розчину до $3,5 \pm 0,05$ розведеними хлоридною кислотою та натрію гідроксидом та через 20 хв вимірюють світлопоглинання розчину, який **відрізняється** тим, що розчин сполуки осмію(IV) одержують при послідовному змішуванні аліквот аналіту, $2,0 \pm 0,1 \text{ мл}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ розчину реагенту, $1,0 \pm 0,1 \text{ мл}$ $1,0 \text{ M}$ натрію хлориду, доводять кислотність середовища до pH розчину $3,5 \pm 0,05$ та через 20 хв. вимірюють оптичну густину розчину за довжини хвилі $\lambda=400 \text{ nm}$, при цьому як реагент використовують 75 % спиртовий розчин.
- 20



Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601