Міністерство освіти і науки України Львівський національний університет імені Івана Франка

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Монографія

За загальною редакцією Т. Я. Врублевської

Львів ЛНУ імені Івана Франка 2020

Авторський колектив:

О. С. Бонішко, О. І. Соловей-Вандерстен Модюї Ларів, М. В. Ридчук, Г. М. Михалина, О. Я. Коркуна

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. Блажеєвський М. Є. (Національний фармацевтичний університет, м. Харків); канд. хім. наук, проф. Кормош Ж. О.
(Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк); канд. хім. наук, проф. Скоробагатий Я. П. (Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів)

Рекомендовано до друку Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 15 від 15 червня 2019 р.; протокол № 5 від 27 травня 2019 р.)

С 71 Спектрофотометрія платинідів : монографія / О. С. Бонішко, О. І. Соловей-Вандерстен Модюї Ларів, М. В. Ридчук, Г. М. Михалина, О. Я. Коркуна ; за заг. ред. Т. Я. Врублевської. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. – 398 с.

ISBN 978-617-10-0592-1.

Монографія ґрунтується на наукових дослідженнях дисертаційних робіт, в якій описано перспективність використання в аналітичній хімії платинідів органічних реагентів різної природи як нових реагентів для спектрофотометричного їх визначення в інтерметалідах, конденсатах, концентратах, матеріалах для гістохімічних досліджень. Вивчено особливості взаємодії іонів Ru(II,III,IV), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) з трифенілметановими і азобарвниками, тироном та флавоноїдів у присутності платинідів (Os(IV), Rh(IV), Pt(IV)). Уперше визначено існування відповідних комплексних сполук, досліджено особливості комплексоутворення, а розроблені методики оцінено за їх селективністю та правильністю їх визначення. Окремий розділ присвячений стану іонів платинідів у водних розчинах, можливість їх вилучення, стабілізації та реєстрації спектрів світлопоглинання їхніх комплексів за спектральними характеристиками. Особливу увагу приділено механізму реакцій осмію та рутенію з реагентами, який вивчений методами спектрофотометрії, IЧ-спектроскопії, вольтамперометрії, потенціометрії, електрофорезу.

Дана монографія може бути корисною для наукових співробітників, дослідників та студентів хімічної спеціальності.

УДК 543.42:546.9

- © Бонішко О. С., Соловей-Вандерстен Модюї Ларів О. І., Ридчук М. В. та ін., 2020
- © Львівський національний університет імені Івана Франка, 2020

ISBN 978-617-10-0592-1

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

3MICT

ПЕРЕДМОВА (Ридчук М. В.)	7
ВСТУП (Врублевська Т. Я.)	9
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	10
РОЗЛИЛ 1 . Іонний стан платинілів у волних розчинах	
Соловей-Вандерстен Модюї Ларів О.І., Бонішко О.С., Ридчук М.В.,	
Тихалина ГМ., Коркуна ОЯ.	11
1.1. Стан іонів <i>Ru(II). (IV)</i> у хлорилних	
та перхлоратних волних розчинах	11
1.2. Стан іонів <i>Rh(III)</i> у хлоридних водних розчинах	21
1.3. Стан іонів <i>Pd(IV)</i> у водних розчинах	24
1.3.1. Стан іонів <i>Pd(II). Pd(IV)</i> у хлорилних розчинах	24
1.3.2. Стан іонів <i>Pd(II)</i> у нітратних розчинах	26
1.4. Стан іонів <i>Os(III),(IV),(VI)</i> у хлоридних водних розчинах	27
1.4.1. Стан іонів <i>Os(III)</i> у хлоридних розчинах	28
1.4.2. Стан іонів <i>Os(IV)</i> у хлоридних розчинах	29
1.4.3. Стан іонів <i>Os(VI)</i> у хлоридних розчинах	34
1.5. Стан іонів іридію у хлоридних і перхлоратних водних розчинах	35
1.5.1. Стан іонів <i>Іг(III)</i> у хлоридних розчинах	35
1.5.2. Стан іонів <i>Ir(IV)</i> в хлоридних розчинах	38
1.6. Стан іонів <i>Pt(II),(IV)</i> у водних розчинах	40
Література до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. Методи визначення платинідів	
Соловей-Вандерстен Модюї Ларів О.І., Бонішко О.С.,	
Ридчук М.В., Михалина Г.М., Коркуна О.Я	57
2.1. Характеристика аналітичних методів визначення платинідів	57
2.1.1. Методи визначення рутенію	59
2.1.2. Методи визначення родію	60
2.1.3. Методи визначення паладію	62
2.1.4. Методи визначення осмію	65
2.1.5. Методи визначення іридію	72
2.1.6. Методи визначення платини	73
Література до розділу 2	110
PO37117 3 Chermodorometria chonyc hustulijip	
2 трифенілметановими барвниками	
Соловей-Вандерстви Модюї Паріє ОІ Бонішко ОС	140
3.1. Загальна характеристика трифенілметанових барвників	140
3.1.1. Аналітична характеристика ксиленолового оранжевого	141
3.1.2 Аналітична характеристика метилтимолового синього	143
3.1.2. Аналіти на характеристика метылимолового синвого	145
314 Аналітична характеристика еріохромијаніну R	146
contraction in a superior interesting option point and in the second sec	1.0

	3.2.1. Застосування ксиленолового оранжевого
	в спектрофотометрії платинідів
	3.2.2. Застосування хромазуролу S в спектрофотометрії платинілів
	3.2.3. Застосування еріохромціаніну R
	в спектрофотометрії платинідів
	3.2.4. Застосування метилтимолового
	синього у спектрофотометрії платинідів
3.3.	Спектрофотометрія платинідів
	з трифенілметановими барвниками
	3.3.1. Спектрофотометрія взаємодії платинідів
	з еріохромціаніном R
	3.3.2. Спектрофотометрія взаємодії платинідів з хромазуролом S
	3.3.3. Спектрофотометрія взаємодії платинідів
	з ксиленоловим оранжевим
	3.3.4. Спектрофотометрія взаємодії платинідів
	з метилтимоловим синім
3.4.	Дослідження механізму взаємодії платинідів
	з трифенілметановими барвниками
	3.4.1. Імовірні структурні формули продуктів взаємодії Ru(II)
	з ксиленоловим оранжевим
	3.4.2. Імовірні структурні формули продуктів взаємодії Os(IV)
	з трифенілметановими барвниками
3.5.	Метрологічні характеристики спектрофотометричного
	визначення платинідів
	3.5.1. Визначення рутенію, іридію, платини і осмію
	з ксиленоловим оранжевим
	3.5.2. Визначення рутенію, іридію, платини,
	осмію з хромазуролом S
	3.5.3. Визначення рутенію, іридію, платини
	з еріохромціаніном R
	3.5.4. Визначення іонів осмію(IV) з метилтимоловим синім
3.6.	Методики визначення платинідів
	з трифенілметановими барвниками
	3.6.1. Методики визначення рутенію
	3.6.2. Методики визначення платини
	3.6.3. Методики визначення іридію
	3.6.4. Методики визначення осмію
Літе	ратура до розділу 3

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

4.1.	Аналітична характеристика кислотних моноазобарвників	
	та їх використання при визначенні платинідів	222
4.2.	Спектрофотометрія сполук Os(IV) з азобарвниками	227
	4.2.1. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном О	227
	4.2.2. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ	231
	4.2.3. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з оранжевим Ж	232
	4.2.4. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-І	235
	4.2.5. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з конго червоним	237
4.3.	Імовірні структурні формули продуктів взаємодії	
	осмію(IV) з азобарвниками	239
4.4.	Метрологічні характеристики спектрофотометричного	
	визначення <i>Os(IV</i>)	245
	4.4.1. Метрологія комплексоутворення Os(IV) з азобарвниками	245
4.5.	Методики визначення іонів Os(IV) з азобарвниками	247
4.6.	Аналітична характеристика тирону	249
	4.6.1. Спектрофотометрія Os(IV) з тироном	250
	4.6.2. Імовірна структурна формула продуктів	
	взаємодії <i>Os(IV)</i> з тироном	254
Літе	ратура до розділу 4	255
РОЗДІ Л	15. Спектрофотометрія сполук флавоноїдів морину,	
кверцет	ину та лютеоліну з деякими платинідами	
Михали	ча Г.М.	264
5.1.	Загальна характеристика флавоноїдів	264
5.2.	Аналітична характеристика флавоноїдів	
	та їх застосування у спектрофотометрії	266
	5.2.1. Застосування морину в спектрофотометрії	267
	5.2.2. Застосування кверцетину в спектрофотометрії	269
	5.2.3. Застосування лютеоліну в спектрофотометрії	270
5.3.	Особливості взаємодії іонів платинідів з флавоноїдами	271
	5.3.1. Взаємодія морину з іонами платинідів	272
	5.3.2. Спектрофотометрія кверцетину з іонами Os(IV),	
	Rh(III) Ta $Ir(IV)$	274
	5.3.3. Спектрофотометрія лютеоліну з іонами Os(IV),	
	<i>Rh(III)</i> та <i>Ir(IV</i>)	277
5.4.	Імовірна схема механізму взаємодії морину, кверцетину	
	та лютеоліну з досліджуваними платинідами	280
5.5.	Метрологічні характеристики спектрофотометричного	
	визначення платинідів з флавоноїдами	284
5.6.	Метолики визначення платинілів з флавоноїлами	286
	5.6.1. Методики визначення Os (IV) з флавоноїдами	286
	5.6.2. Методики визначення <i>Rh(III)</i> з флавоноїдами	287
	5.6.3. Методика визначення <i>Ir(IV)</i> з флавоноїлами	288
Літе	ратура до розділу 5	289

гозділ	6. Спектро	фотометричне визначення платинідів
Соловей	-Вандерсте	н Модюї Ларів О.І., Бонішко О.С.,
Ридчук 1	М.В., Михал	ина Г.М
6.1.	Селективн	ість спектрофотометричного
	визначення	а платинідів
	6.1.1. Сел	ективність визначення платинідів
	з трі	ифенілметановими барвниками
	6.1.2. Сел	ективність визначення Os (IV) з азобарвниками
	6.1.3. Сел	ективність визначення осмію з тироном
6.2.	Правильні	сть спектрофотометричного визначення платинідів
	6.2.1. Пра	вильність спектрофотометричного
	ВИЗН	ачення платинідів у модельних розчинах
	6.2.1.1.	Правильність визначення платинідів з трифенілметановими
		барвниками в модельних розчинах
	6.2.1.2.	Правильність спектрофотометричного
		визначення осмію з азобарвниками в модельних розчинах
	6.2.1.3.	Правильність спектрофотометричного визначення
		осмію з тироном в модельних розчинах
	6.2.1.4.	Визначення платинідів у присутності
		флавоноїдів у модельних розчинах
	6.2.2. Визи	начення платинідів у присутності флавоноїдів
	у мс	дельних розчинах
	6.2.2.1.	Визначення рутенію в солях
	6.2.2.2.	Спектрофотометричне визначення рутенію у комплексі
		(2-дипіридин)– <i>RuCl</i> . 2 <i>H</i> .О
	6.2.2.3.	Спектрофотометричне визначення рутенію у сажах
	6.2.2.4	Спектрофотометричне визначення платинілів
		в інтерметалілах
	6225	Спектрофотометричне визначення платинілів
	0.2.2.0	у сульфілно-мілних рудах
	6226	Спектрофотометричне визначення осмію у конленсатах
	0.2.2.0.	вулканічних газів
	6227	Спектрофотометричне визначення платинілів
	0.2.2.7.	в матеріалах пля гістохімічних послілжень
	6228	Спектрофотометричне визначения ролію
	0.2.2.0.	у летанах резистора СП5-35Б
62	Спектрофа	
0.5.		0.00000000000000000000000000000000000

ПЕРЕДМОВА

Монографія «Спектрофотометрія платинідів» укладена за матеріалами дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук Ольги Модюї Ларів Соловей-Вандерстен, Оксани Бонішко, Мар'яни Ридчук, Галини Михалини, Ольги Коркуни, виконаних на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка під керівництвом кандидата хіиічних наук, доцента Теодозії Ярославівни Врублевської. Ця праця є узагальненням здобутків кафедри зі спектрофотометричного дослідження платинідів та водночас продовженням традицій львівської школи аналітичної хімії, одна з нечисленних україномовних книг, що стосується цієї галузі аналітики.

Платиніди привертають до себе увагу передусім своїми унікальними фізико-хімічними властивостями, а саме – каталітичними, електромагнітними, тугоплавкістю у поєднанні з високою корозійною стійкістю та високою електропровідністю. Можливості прикладного застосування платинідів невичерпні. Важливою галуззю їх застосування є виробництво паливних елементів та використання їх як каталізаторів для промислових процесів, в хімії наноматеріалів і матеріалів електронної та лабораторної техніки. Гіпоалергенність дає змогу використовувати їх у медицині, зокрема платину, як компонент електростимуляторів, катетерів та іншого медичного обладнання для кардіохірургії.

Широке застосування платинідів зумовлює необхідність проводити їх ефективне добування, вилучення і визначення, оскільки ці елементи належать до рідкісних, тобто їх вміст у природних об'єктах дуже низький та нерівномірний. З погляду аналітичного контролю платинідів, а також зважаючи на високу токсичність сполук рутенію та осмію, важливим об'єктом є і вторинна сировина, зокрема, відходи виробництва електротехнічної та ювелірної промисловості, різні відпрацьовані каталізатори.

Для визначення платинідів у промислових та дослідницьких лабораторіях одним із поширених методів є спектрофотометрія, головні переваги якої – простота, доступність, експресність аналізу та можливість визначати високі та низькі вмісти цих металів. Особливо важливими в аналітичній хімії Ru, Os, Rh, Ir, Pt і Pd є методи їхнього визначення у сумісній присутності даним методом. Основними напрямами у розвитку спектрофотометричних методів аналізу платинідів залишаються підвищення їх чутливості та селективності, забезпечення високої відтворюваності та правильності результатів, а також розроблення нових методик.

Труднощі аналітичних досліджень платинідів передусім пов'язані з одержанням та збергіанням їх певної форми, здатністю до утворення поліядерних комплексів, склад та стійкість яких важко визначити; часто мало відомо і про механізм взаємодії платинідів з аналітичними реагентами. Певна особливість цих елементів пов'язана з їх схильністю до окисно-відновних процесів, дипропорціювання, наявністю багатьох ступенів окиснення, різноманітністю їх форм існування у водних розчинах, кінетичною інертністю їх комплексних сполук.

До монографії увійшли підсумки досліджень, зокрема вивчено особливості взаємодії платинідів з органічними реагентами різної природи (трифенілметановими, азобарвниками, флавоноїдами), вперше визначено існування відповідних комплексних сполук, досліджено особливості комплексоутворення, а також розроблено нові конкурентні спектрофотометричні методики, що характеризуються високою чутливістю, селективністю, простотою у виконанні, експресністю, доступністю. Запропоновані методики успішно апробовано при аналізі різнопланових реальних об'єктів: сульфідних мідно-нікелевих руд, конденсатів, вулканічних газів, інтерметалічних сплавів, резисторах, відпрацьованих матеріалах гістохімічних досліджень біологічних тканин. За матеріалами досліджень отримано чотири патенти на корисну модель.

Автори монографії висловлюють вдячність доктору хімічних наук, проф. Ткачу Володимиру Івановичу (Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро), кандидату хімічних наук, доц. Воронич Ользі Гаврилівні (Ужгородський національний університет), доктору хімічних наук, проф. Логіновій Надії Павлівні (Харківський національний університет імені В. Каразіна), кандидату хімічних наук, доц. Худяковій Світлані Миколаївні (Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара), доктору хімічних наук, старшому науковому співробітнику Трохимчуку Анатолію Костянтиновичу (Київський національний університет імені Т.Шевченка), доктору хімічних наук, доц. Блажеєвському Миколі Євстахійовичу (Національний фармацевтичний університет, м. Харків), доктору хімічних наук, проф. Циганок Людмилі Павлівні (Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара) та кандидату хімічних наук, доц. Решетняк Олені Олександрівні (Харківський національний університет імені В. Каразіна), що офіційно опанували дисертаційні роботи, за матеріалами яких укладено монографію, тим, хто сприяв авторам у проведенні досліджень в напрямку аналітичної хімії платинідів, а також усім небайдужим до нашої праці.

> Т.Я. Врублевська, О.С. Бонішко, М.В. Ридчук, О.І. Модюї Ларів Соловей-Вандерстен, Г.М. Михалина, О.Я. Коркуна

ВСТУП

До групи платинідів належать рутеній, родій, паладій, осмій, іридій та платина. У природних умовах елементи утворють рідкісні мінерали, тому спершу їх стали використовувати як попутні сполуки. Нині обсяг використання платинових елементів збільшився в різних напрямах: у провідних наукових лабораторіях, підприємствах, органічному синтезі, медичних закладах, ювелірному виробництві.

Метали платинової групи – це типові перехідні елементи, в яких частково заповнені d-орбіталі, внаслідок чого виявляють велику схильність до комплексоутворення і проявляють при цьому різні ступені окиснення. Ця властивість металів використовується для розроблення нових спектрофотометричних методик визначення платинідів, яким властива простота, дешевизна обладнання, експресність, точність, відтворюваність результатів, невибагливість до попередньої пробопідготовки.

Незважаючи на велику кількість відомих спектрофотометричних методик визначення платинідів, багатьом з них властива низка недоліків: 1) не досліджений вплив іонів металів платинової групи; 2) невисока чутливість і селективність відомих методик; 3) вузькі концентраційні межі визначення; 4) складна пробопідготовка та методика експерименту (потребує попереднього відокремлення через що зростає тривалість аналізу); 5) неможливість визначення іонів платинідів у сумісній присутності та у розчині деяких кислот, окисників; 6) використання важкодоступних та рідкісних реагентів, які часто необхідно синтезувати. Саме тому ця монографія присвячена актуальним питанням аналітичної хімії платинових металів: пошуку нових органічних реагентів, з метою їх використання для розробки нових спектрофотометричних методик визначення платинідів із кращими аналітичними характеристиками: селективністю, чутливістю, точністю, простотою виконання експерименту тощо.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ΜΠΓ	_	метали платинової групи
СФМ	_	спектрофотометричний метод
ІЧ	_	інфрачервона смуга спектра
УΦ	_	ультрафіолетова смуга спектра
ЕСП	_	електронний спектр поглинання
ΔA	_	різниця оптичних густин
λ	_	довжина хвилі, нм
E	_	молярний коефіцієнт світлопоглинання, л·моль- ¹ ·см-1
ε,	_	ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання, л·моль-1·см-1
pH	_	оптимальне значення рН розчину
τ	_	тривалість стояння розчинів після змішування реагентів, хв
$\tau_{\rm uarp}$	_	тривалість нагрівання, хв
T T	_	температура, °С
В	_	константа стійкості комплексу
L	_	ліганд
R	_	коефіцієнт кореляції
m	_	коефіцієнт Сендела, мкг/см ²
C _{min}	_	межа виявлення, мкг/мл
C	_	мінімальна визначувана концентрація, мкг/мл
C _i	_	молярна концентрація і-го компонента, М
M	_	іон металу
BAM	_	вольтамперометричний метод
р.к.е.	_	ртутний крапаючий електрод
КСВ	_	каталітичний струм водню
Ι	_	сила струму, мкА
E	_	потенціал, В
\widetilde{V}	_	ХВИЛЬОВЕ ЧИСЛО, СМ ⁻¹
λ	_	хвиля збудження, нм
λ	_	хвиля емісії, нм
ДМФА	_	диметилформамід
ПАР	_	поверхнево-активні речовини
ПАН	_	1-(2-піридилазо)-2-нафтол
ПАР	_	4-(2-піридилазо)-резорцин
TAP	_	1-(2-тіазолілазо)-резорцин
TAH	_	1-(2-тіазолілазо)-нафтол
Х.Ч.	_	хімічно чистий
ч.д.а.	_	чистий для аналізу
н. у.	_	нормальні умови
-		· ·



Спектрофотометричне визначення платинідів базується на реєстрації спектрів поглинання їх комплексів через врахування світлопоглинання різних форм існування платинідів і реагентів, що взаємодіють. Це потребує детального вивчення умов існування різних іонних станів платинідів у водних розчинах, можливості їх вилучення і стабілізації, оскільки величина аналітичного сигналу залежить не стільки від загальної концентрації визначуваного елемента, скільки від концентрації його активної форми. Тому стан іону в розчині має значний і деколи визначальний вплив на правильність аналізу. Цьому питанню присвячено багато наукових праць [1–120], що підтверджує його актуальність.

1.1. Стан іонів Ru(II),(III),(IV) у хлоридних та перхлоратних водних розчинах

У хлоридних розчинах рутеній може існувати у ступенях окиснення +2, +3, +4, +6. У кристалічному стані виділено такі хлорокомплекси Ru(III): $M_3[RuCl_6] \times H_2O$, $M_2[Ru(H_2O)Cl_5]$, $\partial e M = Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ [2, 4, 5], а також димерний комплекс $K_4[Ru_2Cl_{10}]$ [6]; хлорокомплекси Ru(IV): $M_2[RuCl_6]$, де M = = NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ [5, 7], біядерні комплекси $M_2[Ru_2OCl_8]$, $K_4[Ru_2OCl_{10}] \times H_2O$ [2, 5], оксохлоридні комплекси Ru(IV): $H_2[RuO_2Cl_4] \times 3H_2O$, $M_2[RuO_2Cl_4] \times nH_2O$, $\partial e M = Rb^+$, Cs^+ [2, 8]. Комплекси рутенію у вищих ступенях окиснення здатні відновлюватися у хлориднокислих розчинах Cl^- -іонами, у нижчих ступенях окиснення – окиснюватися киснем повітря у присутності іонів гідроксонію. 3 ясовано [9], що у 4–6 М HCl під дією постійного струму при E_a <0,95 В металічний рутеній переходить у розчин у вигляді Ru(III), а при E_a >0,95 В – у вигляді Ru(IV). Електрохімічні перетворення у хлоридних водних розчинах Ru(III), (IV)описано в працях [10–21].

Іонні форми Ru(II). Відомості про хлоридні комплекси Ru(II) є малочислені. Сполуки Ru(II) одержують внаслідок відновлення Ru(III) та Ru(IV) відновниками середньої сили за pH = 1,5 з можливим подальшим окисненням повітрям [2, 22–30]. Хлоридні комплекси Ru(II) утворюються у разі взаємодії RuO_4 з розчинами 0,5–2,0 М *HCl* під час кип'ятіння на водяній бані впродовж 30–60 хв у присутності етанолу [2, 8, 32, 33].

У 0,1 М хлоридних розчинах Ru(II) (темно-синього забарвлення) припускаємо існування частинок Ru^{2+} та $[RuCl]^+$; за концентрації HCl менше 0,2 М визначено існування аквакомплексу $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ [25]. Під час збільшення концентрації Cl-іонів до 1,0 М зберігається темно-синє забарвлення, проте простежуємо невеликий зсув максимуму світлопоглинання у довгохвильову ділянку, а подальше збільшення концентрації HCl до 3,0, 6,0 та 12,0 М призводить до суттєвого багатохромного зсуву смуги поглинання. У 2–10 М розчинах HCl припускаємо існування іонів $[RuCl_4]^2$ - та $[RuCl_4]^2$ [22–25, 27–30].

Автори [16] вказують на існування аніонних хлорокомплексів $[RuCl_{\delta}]^{4-}$ та $[Ru(H_2O)Cl_5]^{3-}$ у 12 М розчинах *HCl*, одержаних відновленням відповідних хлорокомплексів Ru(III) та Ru(IV). Спектральні характеристики комплексів Ru(II) у водних хлоридних розчинах наведено у табл. 1.1 [23].

Таблиця 1.1

C_{HCl} , M	0	0,2	1	3	6	12
λ	529	604	629	672	715	741
З	21	120	390	1050	1100	970

Оптичні характеристики комплексів Ru(II) у водних хлоридних розчинах

Електрохімічно одержано аква- та аквахлоридні комплекси *Ru(II)*, які швидко окиснюються повітрям до аквахлоридних комплексів *Ru(III)* [31]:

$$[Ru(H_2O)_6]^{3+} + \bar{e} \to [Ru(H_2O)_6]^{2+}$$
(1.1)

$$[Ru(H_2O)_5Cl]^{2+} + \bar{e} \to [Ru(H_2O)_5Cl]^+$$
(1.2)

$$[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+ + \bar{e} \to [Ru(H_2O)_4Cl_2]^0$$
(1.3)

$$[Ru(H_2O)_3Cl_3]^0 + \bar{e} \to [Ru(H_2O)_3Cl_3]^-$$
(1.4)

Іонні форми Ru(III). Гексахлорорутенат(III) $[RuCl_6]^{3-}$ є домінуючою формою у 6–12 М HCl [33–35]. Проте навіть у концентрованій хлоридній кислоті не виключається існування іону $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ [36]. Ця форма домінує у 2–6 М HCl [33, 34], а при концентрації HCl менше 6,0 М, окрім $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$, у розчині співіснують іони $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^{-}$, $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$, цис і транс- $[Ru(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ та $[Ru(H_2O)_5Cl_2]^{2+}$ [34, 36].

Спектрофотометричним (СФМ) і вольтамперометричним (ВАМ) методами досліджено взаємні перетворення комплексів $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^2$, $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$, $[Ru(H_2O)_4Cl_2]^4$, $[Ru(H_2O)_5Cl_2^{2+}$ при pH = 0,4-2,0 та постійній іонній силі µ=0,02–0,2 (KCl) за 25–55°С [39, 40]. Для різних аквахлорокомплексів Ru(III) відомі наближені значення констант стійкості, а також константа рівноваги між *цис*- і *транс*-формами [24, 34, 39, 40, 44]. Простежено високу швидкість акватації комплексів $[RuCl_6]^{3-}$ і $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ за н.у. (c_{HC1} <3 М) [34, 44]. Однак, зі зменшенням кількості координованих Cl—іонів, константа швидкості акватації зменшується: період півобміну Cl—іона на воду збільшується від кількох секунд для $[RuCl_6]^{3-}$ до року для $[Ru(H_2O)_5Cl]^{2+}$ [34, 44]. Єдиної думки щодо процесів утворення гідроксоформ та гідролітичної полімеризації [34, 43] немає. Оптичні характеристики хлорокомплексів Ru(III) наведено у табл. 1.2.

Комплекс $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$ є найбільш стійким при pH<4, що, відповідно до [39], пов'язано з утворенням асоціатів $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^--[H^+-Ru(H_2O)_2Cl_4]_n^--H^+$. Методом електронного парамагнітного резонансу оцінено відносний склад хлоро- та аквахлорокомплексів $[RuCl_6]^{3-}$, $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ і $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$ у рівноважних хлориднокислих розчинах [41, 42] і показано, що рівновага за кімнатної температури встановлюється впродовж декількох десятків хвилин. З'ясовано, що розчинення гідроксиду Ru(III) у концентрованій HCl спричинює до утворення $mpahc-[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$, який швидко переходить у $[RuCl_6]^{3-}$ [41, 42]. Загальна константа стійкості комплексу $[RuCl_6]^{3-}$ становить β=18,7 [34]. За авторами [34], термодинамічна стійкість комплексів *Ru(III)* є вищою порівняно з аналогічними комплексами *Ru(IV)*, тоді як у роботі [43] висловлено протилежний погляд.

З'ясовано, що хлоридні комплекси Ru(III) у середовищі хлорної кислоти нестійкі [49–51]. У межах концентрацій HCl 2,8–3,9 М при $\mu = 4,0$ у присутності хлоридної кислоти і, навіть за низьких концентрацій $HClO_4$ (5×10⁻³ M), комплекс $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ (с_{ви} = 2,5×10⁻³ М) окиснюється до $[RuCl_6]^{2-}$ [49]:

$$8Ru^{3+} + 8H^+ + ClO_4^- \to 8Ru^{4+} + 8Cl^- + 4H_2O.$$
(1.5)

Таблиця 1.2

Оптичні характери	астики хл	оридних	комплекс1в	Ru(III)
	у водних ј	розчинах		

Комплекс	cHCl (cHClO ₄), M	λ	3	Література	
		307	2300		
		317	2300		
[RuCl ₆] ³⁻	10-11	348	3000	[22, 35, 44]	
5		388	800		
		521	43		
		332			
$[P_{11}(H, \Omega)Cl, l^2]$	2	360	2086	[22 25 44]	
$[IKu(II_2O)Ci_5]$		390		[22, 33, 44]	
		478			
цис-,транс-[Ru(H,O),Cl ₄] ⁻	2	320-290	—	[22, 35, 44–46]	
цис-, транс-[$Ru(H_O)_{a}Cl_{2}$] ⁺	2	320	—	[22, 35, 44–46]	
$[Ru(H_{2}O)_{5}Cl]^{2+}$	2	300		[22, 35, 44–46]	
$[P_{\rm ev}(II,Q)]^{3+}$	0,05	225	-	[47]	
$[Ru(H_2O)_6]^2$	0,005	290		[4/]	
[RuCl] ²⁺	0,05*	315	700	[48]	
$amo [BuCl]^+$	0.05*	310	1100	FAC 401	
<i>uuc-[KuCi₂]</i>	0,05*	350 плече		[40, 48]	
транс-[RuCl ₂] ⁺	0,05*	320	800	[46, 48]	

Перхлоратні розчини Ru(III) є нестійкими навіть за низьких температур і в атмосфері інертного газу. Припускають, що Ru(III) існує у розчинах $HClO_4$ у вигляді декількох гідролізованих форм, між якими настає рівновага за 10–15 год; електронний спектр поглинання (ЕСП) такого розчину в стані рівноваги характеризується $\lambda_{max} = 300$ нм, $\varepsilon \sim 2500$ [52].

Іонний стан Ru(IV) у водних розчинах. Дані про поведінку хлорокомплексів *Ru(IV)* у хлоридних водних розчинах є суперечливими через різниці в умовах проведення експериментів та відсутності даних про досягнення рівноваг у системах [5, 6, 12–18, 21, 23, 24, 32, 53–71]. Зазвичай хлоридний комплекс Ru(IV) одержують під час взаємодії RuO_4 чи перхлорату рутенію з HCl [2, 3, 34, 53, 54], а також сплавлянням порошкоподібного рутенію з окиснювальними сумішами ($KClO_4$, BaO_2 , $NaNO_3+NaOH$) з подальшою обробкою HCl [2, 3, 34, 56, 66–68]. Відомий також метод одержання комплексу [$RuCl_6$]²⁻ окисненням пентахлороакварутенату(III) гідроген пероксидом.

До складу хлорокомплексів входять аква-, гідроксо- та оксо-групи, а самі сполуки мають мономерну та полімерну будову. Комплекс $[RuCl_6]^2$ - утворюється під час поглинання газоподібного RuO_4 розчинами 6,0 М HCl [33]. Свідчиться, що форма $[RuCl_6]^2$ - у хлоридних розчинах є стабільною [53, 56]. Згідно з [58], при с_{Ru} = 10⁻⁵-10⁻⁶ М у 1–6 М HCl співіснують дві рівноважні форми зі співвідношенням Ru : Cl = 1 : 3 та 1 : 4: $[(RuOH)_2(OH)_2Cl_6]^2$ - та $[(RuOH)_2Cl_8]^2$, проте існування інших іонів є імовірним. Згідно з [23], у хлориднокислих розчинах є наявні також $[Ru(H_2O)Cl_5]^2$, $[Ru(H_2O)_2Cl_4]$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^2$ - та інші комплекси. У 0,1 М HCl утворюються аніонні гідроксоформи і катіонні комплекси Ru(IV)[34, 57].

У працях [23, 55] висловлено думку про те, що кінцевими продуктами гідролізу комплексу $[RuCl_{o}]^{2-}$ при с_{нс1}<5 М є димерні комплекси $[Ru_{2}OCl_{10}]^{4-}$ *i* [Ru₂O₂Cl₈]⁴. Автори [33] вважають, що у розчинах з с_{нс1}<4 М співіснують комплексні іони [Ru,O(H,O),Cl_s]²⁻ і [Ru,O,(H,O),Cl_s]²⁻. Димерний комплекс $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ є стійкішим до реакцій акватації та гідролізу порівняно з $[RuCl_2]^2$. Автори [57, 58] вважають, що у 6-11 М *HCl* домінує форма [Ru₂OCl₁₀]⁴⁻. Однак у [5] зазначено, що навіть у 11 М *HCl* можливе існування продуктів її акватації $[Ru_2O(H_2O)Cl_9]^{3-}$ і $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$. У хлоридних розчинах, які містять іон $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ (c_{ви} = 10⁻⁴ M, t = 25°С, c_{нсі} = 2-6 M), простежується постійна зміна ЕСП в часі, а рівновагу встановлюють роками [59]. Згідно з [60], комплекс $[Ru_0OCl_{10}]^{4-}$ існує у розчинах 3,4 М *HCl* та 3,8 М *LiCl*. Комплекс [Ru,O(H,O),Cl_s]²⁻ домінує у розчинах 1,7-3,4 М HCl, 2,5-3,8 М LiCl, 3,0-4,5 M NaCl [53, 60, 62]. У дуже розведених розчинах [Ru₂OCl₁₀]⁴⁻ (с_{ви} = 4,85×10⁻⁴ M), що містять 1 М HCl і 1 М HClO₄, залежно від концентрації Cl-ioнa утворюються комплекси зі співвідношенням Ru:Cl = 1:1 та 1:2, яким приписують склад ${[Ru_2(OH)_4Cl_2]^{2+}}_{m}$ і [Ru₂(OH)₄Cl₄] [62, 63]. Спробу узагальнити суперечливі дані про процеси акватації та гідролізу хлорокомплексів Ru(IV) проведено у праці [57]: запропоновано схему акватації та гідролізу солей $K_{a}[RuCl_{a}]$ і $K_{a}[Ru_{a}OCl_{a}]$ з утворенням біядерних частинок (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Рівноваги між формами існування *Ru(IV)* у розчинах *HCl* [57]

Автори [57] схиляються до думки, що при $c_{HCl} = 0,1-6,0$ М у розчинах домінують біядерні (а, можливо, і поліядерні) форми Ru(IV), що містять групи з оксо- та гідроксомістками:



Вважається, що утворення іона $[(RuOH)_2Cl_8]^{2-}$ відбувається за $c_{\rm HCl} > 5$ M, а іона $[(RuOH)_2(OH)_2Cl_6]^{2-}$ – в інтервалі $c_{\rm HCl}$ 1–5 М. Імовірним є існування у розчинах інших мономерних та полімерних аквагідроксохлороформ Ru(IV) [57]. Важливо зазначити, що у хлориднокислих розчинах $[RuCl_6]^{2-}$ та $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ зафіксовані ідентичні продукти гідролізу [34, 57, 64]. Зворотній перехід гідролізованих форм у вищі хлорокомплекси йде лише у бік утворення $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ [5]. За спектрами комбінаційного розсіювання розчинів $[RuCl_6]^{2-}$ та $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ автори [65] роблять висновки, що при $c_{\rm Ru} = 10^{-3}, c_{H}^{-+} = 0,5-12$ і $c_{Cl}^{--} = 0,1-11$ М у розчинах наявні сполуки $[Ru_2O(H_2O)Cl_9]^{3-}, [RuO(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$ та $[Ru(OH),Cl_4]^{2-}$.

СФМ досліджено комплексоутворення у системах $[RuO(H_2O)_4]^{2+}$ -HCl (LiCl, NaCl)-HClO₄ [60]. Показано, що час досягнення рівноваги у розчинах змінюється від 4 год (у 10 М HCl) до 12 місяців (у 0,1 М HCl), а у розчинах з c_{HCl} <0,1 М HCl стан рівноваги при 20°С не встановлюється протягом трьох років. Під час застосування фонового електроліту в ряду Na⁺-Li⁺-H⁺

рівновага реакцій утворення хлорокомплексів Ru(IV) зміщується у бік більш координаційно насичених Cl-іонами хімічних форм [60]. Однак, більш коректним є погляд про те, що вихідною формою у розчинах 1–4 М $HClO_4$ є не мономерний комплекс $[RuO(H_2O)_4]^{2+}$, а тетрамер $[Ru_4(OH)_4]^{4+}$ [72]. Під час збільшення рН таких розчинів збільшується частка нейтральних форм, простежується поліконденсація та формування осаду $RuO_2 \times nH_2O$ [73]. Згідно з даними авторів [43, 62, 63], уведення Cl-іонів у розчин веде до руйнування полімеру та включення Cl-іона у внутрішню координаційну сферу рутенію з утворенням нейтральних і аніонних аквагідроксокомплексів.

Методом зсуву рівноваг доведено існування комплексів $[Ru(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$, $[Ru(OH)CI_3]^{2-}$, $[Ru(OH)_2CI_4]^{2-}$, $[Ru(H_2O)_2(OH)_2CI_2]$ у суміші $HCI-HCIO_4$ (µ=4,0; c_{Ru} =7,35×10⁻⁵ М) при концентраціях HCl0,04; 0,05–0,17; 0,2–2,0 і 2,0–7,5 М, відповідно [74]. Константи стійкості останніх трьох комплексів, відповідно, мають значення: 24,0; 6,0 та 0,59 [74].

Результати дослідження "старіння" розчинів $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ у 0,1 М *HCl* дають підстави зробити висновки: з підвищенням часу витримування розчинів відбувається утворення катіонних комплексів полімерної будови, можливо, складу $\{[(RuOH)_2(H_2O)_4(OH)_2]^{4+}\}$. Під час додавання *HCl* у розчини таких катіонних полімерних комплексів з'являється фіолетове забарвлення. Проте, у процесі гідролізу $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ "фіолетова" форма з $\lambda_{max} = 560$ нм не утворюється [55, 57]. А під час додавання розчину *HCl* до гідроксиду Ru(IV) простежується виникнення фіолетового забарвлення ($\varepsilon_{\lambda} = 16000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \lambda_{max} = 560$ нм), яке зумовлене утворенням сполуки зі співвідношенням $Ru(IV) : Cl^{-} = 1 : 2$ [57]. Гідролітичні перетворення іона $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ у водних розчинах та розчинах кисневмісних кислот обговорюють також у працях [43, 75].

Електрохімічне відновлення димерів Ru(IV) в інтервалі концентрацій HCl 0,5-2,0 М (для 1 М HCl $E^{\circ}Ru_{2}(IV)/Ru(III) = 0,65$ В) веде до утворення різновалентної сполуки Ru(III,IV) невідомого складу, що, імовірно, містить фрагмент (.. $Cl_{n}Ru^{IV}...Ru^{III}Cl_{n}...$) [13]. Ця сполука характеризується смугою поглинання із максимумом при $\lambda_{max} = 525$ нм та раніше була визначена шляхом відновлення $K_{4}[Ru_{2}OCl_{10}]$ у 0,5 М HCl титан(III) хлоридом [76]. Є погляд [14], що цей змішановалентний комплекс являє собою асиметричну молекулу, яка містить акватований іон Ru(III) та ще більш акватований, а можливо й гідролізований іон Ru(IV), які зв'язані між собою нелінійним оксомістком. Вказаний комплекс достатньо стійкий у розчині: за кімнатної температури його ЕСП є постійним протягом доби, а в атмосфері аргону – до 96 год. Більш тривале витримування розчинів або їх нагрівання при T>40°C супроводжується окисненням іону Ru(III) з утворенням суміші комплексів $[Ru_{2}O(H_{2}O)_{2}Cl_{3}]^{2-}$ та $[Ru_{2}O_{2}(H_{2}O)_{2}Cl_{6}]^{2-}$ [13].

Константа рівноваги процесу (1.6) розрахована зі спектрофотометричних даних становить 2,3 [49]:

$$[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_2]^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow [Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$$
(1.6)

Хлоридні комплекси Ru(IV) одержують також окисненням сполук з нижчим ступенем окиснення. Можливі продукти окиснення аквахлорокомплексів у середовищі HC1- $HClO_4$ залежно від c_{HCI} наведено у табл. 1.3 [49]. Характеристики ЕСП хлорокомплексів Ru(IV) наведені у табл. 1.4 [6, 24, 49, 53, 59, 61, 77, 79–82].

Хлорокомплекси Ru(IV) у розчинах хлоридної кислоти та хлоридних водних розчинах піддаються не лише реакціям акватації, гідролізу та полімеризації, але й реакціям відновлення до сполук Ru(III). Стійкість до відновлення визначається складом розчину, концентрацією комплексу і температурою. Є припущення [34, 45], що відновленню біядерного комплексу передує його перетворення у мономер за реакцією:

$$Ru_{,O^{6+}} + 2 H^{+} \rightarrow 2 Ru^{4+} + H_{,O}.$$
 (1.7)

Таблиця 1.3

Продукти окиснення аквахлоридних комплексів Ru(III) у середовищі $HCl-HClO_4$ ($\mu = 4,0$) [49]

Комплексні форми	$c_{_{HCl}}, \mathrm{M}$
$[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_6]^{2-2}$	0,1
$[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_{g}]^{2-}$, $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_{g}]^{2-}$	0,1–1,2
$[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_{g}]^{2-}$, $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_{g}]^{2-}$, $[RuCl_{g}]^{2-}$	1,2–2,8
$[RuCl_{o}]^{2}$	2,8–3,9

Тенденція до деполімеризації комплексу $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ підвищується зі зростанням c_{C1} та зменшується зі збільшенням c_{Ru} . У концентрованій *HCl* при 20°C відновлення Ru(IV) у $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ до Ru(III) супроводжується повною деполімеризацією протягом семи днів при $c_{Ru} = 6$ мг/л, та через кілька днів за $c_{Ru} = 18$ мг/л [77, 78]:

$$[Ru_2OCl_{10}]^{4-} + 2H^+ + 4Cl^- \rightarrow 2[RuCl_6]^{3-} + Cl_2 + H_2O.$$
(1.8)

Рівноваги між формами Ru(III) та Ru(IV) у хлоридних розчинах дискутуються у праці [79] та наведено на рис. 1.2.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ



Рис. 1.2. Рівноваги між формами існування *Ru(III), Ru(IV)* у розчинах *HCl*.

Таблиця 1.4

Комплекс	c_{HCP} , M	λ_{max} , HM	ε _λ , л моль ⁻¹ см ⁻¹	Література
$[RuCl_{a}]^{2}$	> 3	357	5250	[49,79]
- 0		487	500	_
$[Ru(OH)Cl_{s}]^{2}$		457–458		[49, 79]
$[Ru(OH),Cl_{4}]^{2}$		252	1840	[53, 80]
2 ,		360-385	8140	
		460-480	4500	
$[Ru(H_2O)(OH)_2Cl_3]^-$		270, 450		[6, 77]
[Ru(H,O),(OH),Cl,]		420-430		[79]
		560-565		
$[Ru(H,O),(OH),Cl]^+$		360-370		[79]
		440-445		
$[Ru_{,OCl_{10}}]^{4-}$	6	370-395	8900–9000	[53, 59, 61, 79]
2 10		480	4500	
$[Ru,O(H,O),Cl_{s}]^{2}$	2,3-3,9	255	16900	[24, 79–81]
2 2 2 0		390-400	6600-7100	
		470-475	5100	
$[Ru_{,O},(H_{,O})_{n}Cl_{s,n}]^{n-4}$	0,25-1,0	340-390	2900	[79, 81, 82]
2 2 2		450	5700	
$[Ru,O,(H,O),Cl_{d}]^{2}$		450	5700	[49, 79, 80]
$[Ru,O,(H,O),Cl_{d}]$		450	5700	[49, 79, 80]

-	、 ·			· .	/ T T 1	- \	
(Intuuui vana	WTENUCTURI	VIONOVOM	$\pi\pi e v c r p R$	11/1V) 1	noouuuav
Ľ	линани лара	ктеристики	ллороком	IIJICKCID A	u(1)	JΥ	posiminar

Значення констант стійкості комплексів $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ і $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$ при $\mu>4$ у хлоридній кислоті становлять, відповідно, 0,21±0,03 і 2,20±0,23 [60]. Константа швидкості акватації $[RuCl_6]^{2-}$ у 0,25 М *HC1* при 20°С згідно з [5] становить $8,2 \times 10^{-4}$ с⁻¹. Константи першого ступеня гідролізу хлорокомплексів Ru(IV) у 1 М *HCl* за різних температур наведено у працях [5, 57, 58].

Існування рівноваги між хлоридними та перхлоратними розчинами *Ru(IV)* показана у праці [81] (µ = 1,0):

$$[Ru(OH)_2]^{2+} + 2Cl^- \to [Ru(OH)_2Cl_2]^0 (c_{\rm HCl} = 0.07 \text{ M})$$
(1.8)

 $[Ru(OH)_2Cl_2]^0 + 2Cl^- \rightarrow [Ru(OH)_2Cl_4]^{2-} (0,07\text{M} \le c_{\text{HCl}} \le 0,17\text{M}). (1.9)$

При концентрації хлоридної кислоти $c_{HCl} > 0,6$ М:

$$[Ru(OH)_2Cl_2]^0 + 4Cl^- \to [Ru(OH)_2Cl_6]^{4-}$$
(1.10)

$$[Ru(OH)_2Cl_2]^0 + 4Cl^- \to [RuCl_6]^{2-} + 2OH^-.$$
(1.11)

Дослідження стану іонів Ru(IV) у середовищі HClO₄ проводило багато дослідників, проте одностайної думки немає. Згідно з [83–86], у перхлоратних розчинах з c_{Ru} =10⁻³-10⁻⁵ M є рутеніл-іон [$RuO(H_2O)_4$]²⁺, а автори [81, 82] вказують про існування у HClO₄ частково гідролізованого іону [$Ru(OH)_2(H_2O)_4$]²⁺. Для підтвердження існування RuO^{2+} у HClO₄ автори [85] проводять аналогію з існуванням у водних розчинах іонів інших металів (Ir, Os, V, Nb, Ta, Cr i Re). Оскільки у кристалічному стані аквакомплекс рутенію(IV) виділено не було, всі узагальнення щодо існування іонів рутенію були зроблені на основі полярографічних [51, 87, 88] і спектрофотометричних досліджень зміни форм існування іонів у розчинах [83, 84] та іонообмінного визначення заряду домінуючих частинок і їх ступеня полімеризації [84–86, 89]. СФМ характеристики перхлоратних розчинів Ru(IV) наведені у табл. 1.5.

За допомогою різних варіантів методу іонного обміну було з'ясовано, що ступінь полімеризації Ru(IV) у 0,1–4,0 М $HClO_4$ за концентрації металу 10^{-3} – 10^{-5} М дорівнює одиниці [50]. Ступінь полімеризації зростає зі збільшенням c_{Ru} : у 3–4 М розчинах $HClO_4$ при $c_{Ru} = 1,0 \times 10^{-2}$ М було виявлено димерну форму, вміст якої становить 10–15% від загальної концентрації металу [50]. Полімерні форми Ru(IV) деполімеризуються на іонообміннику, після чого перхлоратні розчини Ru(IV) мають спектри, аналогічні свіжовиготовленим розчинам з мономерними формами Ru(IV). Автори [90] не відкидають можливості існування рутеніл-іону в перхлоратних розчинах Ru(IV) ($c_{HCIO4} = 0,1-1,0$ M, $c_{Ru(IV)} = 5 \times 10^{-3}$ M), проте вважають, що мономерні форми Ru(IV) є тетрамерами постійного складу із зарядом комплексних частинок +1 і ступенем полімеризації, що дорівнює 4.

Таблиця 1.5

Комплекс	Середовище	λ _{max} , нм	Література
$[RuO(H_2O)_4]^{2+}$	1 M HClO ₄	290–300 480 плече	[52, 83]
полімеризована форма	12 M HClO ₄	300 плече 480 плече	[52]
голубий аквабромокомплекс	HClO ₄ +HBr	470–490 600	[4, 92]
темно-червоний аквабромокомплекс	HClO ₄ +HBr	460 плече 550	[4, 92]
червоно-коричневий аквабромокомплекс	HClO ₄ +HBr	440 535	[4, 92]

Характеристики ЕСП *Ru(III),(IV)* у водних середовищах

У праці [91] показано, що Ru(IV) у перхлоратних розчинах за pH<1,05 існує у формі $Ru(OH)_2^{2+}$ (c_{Ru} = 1,0×10⁻⁴ M), за pH = 1,05–3,93 – у формі $Ru_4(OH)_{12}^{4+}$, за pH = 3,93–14,0 – у формі $RuO_2^{-2}H_2O_2^{-2}$.

Значення ε_{λ} перхлоратних розчинів Ru(IV) зростає зі збільшенням концентрації полімерних його форм (для мономерного аквагідроксокомплексу $\varepsilon_{480} = 600-735 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, для полімерних форм $\varepsilon_{480} = 800-1300 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), тому ε_{λ} була критерієм визначення домінування мономерних чи полімерних форм Ru(IV) у водних розчинах [52, 87, 86].

1.2. Стан іонів *Rh(III)* у хлоридних водних розчинах

Після проведення пробопідготовки різних об'єктів, у яких міститься родій, розчинення продуктів хлорування металу, а також після розчинення його гідроксиду найчастіше він перебуває у хлоридних розчинах у стані Rh(III). Відновлення Rh(III) відбувається відразу до металу і для цього потрібні жорсткі умови. Реакція відновлення відбувається до ступеня окиснення Rh(II) лише в тих випадках, якщо у розчині наявні сполуки, які утворюють нерозчинні осади з родієм нижчого ступеня окиснення. Здатність Rh(II) утворювати нерозчинні сполуки використовують для його відокремлення від іридію [2, 114].

Родій у лужному середовищі є у вигляді жовтого гідроксиду Rh(III). Проте сильними окисниками (броматом, хлоратом та ін.), а також анодним окисненням вдається його окиснити до зеленого гідроксиду Rh(IV), який розчинний у

надлишку лугу і навіть до $[RhO_4]^{2^-}$. Наближений редокс-потенціал Rh_2O_3/RhO_2 перевищує +0,9 В. Хвилю окиснення лужного розчину Rh(III) до Rh(IV) на Ptелектроді використовують для полярографічного визначення родію. Деякі автори вказують на існування Rh(V), проте ці дані не отримали вагомого підтвердження. В ході каталітичних окисно-відновних процесів у хлоридних розчинах можуть існувати одночасно Rh(IV) і Rh(VI), сполуки якого не стійкі і розкладаються з виділенням кисню. У твердому стані виділені малиново-червоні кристали $RhCl_3$. Під час випаровування трихлориду родію з хлоридною кислотою отримують гідратовану форму гексахлорородієвої кислоти $H_3[RhCl_6]$. В аналітичній хімії переважно використовують комплексні хлориди Rh(III) загальної формули $M_3[RhCl_6] \times nH_2O$, $M=NH_4^+$, Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , або з органічними катіонами [114].

У водних розчинах за н.у. комплексні хлориди Rh(III) залежно від концентраційних та інших умов, у процесі акватації, гідролізу, ізомеризації та полімеризації утворюють різні за складом аквахлоридні, гідроксоаквахлоридні комплекси. Комплексний аніон $[RhCl_6]^{3-}$, загальна константа стійкості якого за 25°C $lg\beta$ =18,7, піддається акватації при концентрації хлорид-іонів менше 6 М. Автори у праці [96] вказують, що при pH>2 у вихідних розчинах родій існує вже у двох різних формах і чим менша кислотність середовища – тим більше форм його існування, і тим складніше їх дослідити. Проте зміни складу аква- та гідроксокомплексів родію відбуваються без зміни ступеня окиснення центрального іона. Стандартний окисно-відновний потенціал пари $RhCl_6^{3-}/Rh$ дорівнює +0,43 В, для пари $RhCl_6^{2-}/RhCl_6^{3-}-+1,2$ В [113].

Вивчено кінетику акватації комплексів $[RhCl_6]^{3-}$ та $[RhH_2OCl_5]^{2-}$ за $\mu = 4,0 \text{ M} (H^+) (ClO_4^-, Cl^-)$. Кінетичне рівняння процесів:

$$[RhCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftharpoons_{K_6} [Rh(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^-$$
(1.12)

$$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons_{K_5} [Rh(H_2O)Cl_4]^- + Cl^-, \quad (1.13)$$

де $K_6 = 1,1\cdot10^{-2}$ хв⁻¹ (25°С), $K_5 = 4,8\cdot10^{-3}$ хв⁻¹ (30°С) – константи швидкості акватації; $K_6 = 1,3\cdot10^{-2}$ М⁻¹ хв⁻¹ (25°С), $K_5 = 3,84\cdot10^{-2}$ М⁻¹ хв⁻¹ (30 °С) – константи швидкості аніонування [113, 114]. Якщо у систему замість *HCl* увести *NaCl*, то швидкість акватації значно зменшується. Зазначено [97], що у системі $[Rh(H_2O)_6]^{3+} - HClO_4 - HCl$ за 90°С у рівноважному стані при $C_{Cl} = 11$ М міститься ~85% $[RhCl_6]^{3-}$. Для іона $[Rh(H_2O)Cl_4]^{-}$ характерна цис-транс-ізомерія, причому, найменшою реакційною здатністю володіють транс-ізомери. Всі аквахлорокомплекси родію, виділені хроматографічно та спектрально, охарактеризовані (табл. 1.6) [2, 97–99]. Також деякі форми родію ідентифіковано та досліджено методом капілярного електрофорезу [100].

Таблиця 1.6

Комплекс	λ, нм	ε _λ ,	λ, нм	ε _λ ,	λ, нм	c _{HCL} M
$[RhCl_{o}]^{3-}$	518	110	412	90	250	2,0-11,0
$[Rh(H,O)Cl_{s}]^{2}$	503-507	73	400	70	242	0,5–6,0
цис-[<i>Rh</i> (<i>H</i> ,O), <i>Cl</i> _] ⁻	484	99,6	384	78,2	223	0,25–2,0
транс- $[Rh(H,O),Cl_{J}]^{-}$	492	101	393	113	223	0,25–2,0
фац- $[Rh(H_2O)_3Cl_3]^0$	474	68 (78,4)	367	99,6 (93,5)	223	0,1–0,25
мер-[<i>Rh</i> (<i>H</i> ,O), <i>Cl</i> , <i>]</i> ⁰	471	77 (85,2)	370	71,6	223	0,1–0,25
цис- $[Rh(H_0)_4Cl_2]^+$	448	66	349	55	220	0,0–0,1
транс- $[Rh(H_2O)_4Cl_2]^+$	450	76	357	73	220	0,0–0,1
$[Rh(H,O),Cl]^{2+}$	420	_	327		_	< 0,1
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	392, 396	_	303-311		_	< 0,1

Оптичні характеристики хлоро- та аквахлорокомплексів Rh(III)та умови їх утворення ($c_{pb}=5\times10^{-4}$ M) [97-100]

«-» відсутні дані

Аквагідроксохлорокомплекси в нейтральних і кислих середовищах утворюються з невеликими швидкостями і характеризуються високими енергіями активації. Кислотну дисоціацію аквахлорокомплексів *Rh(III)* описують рівнянням:

$$[Rh(H_2O)_nCl_{6-n}]^{3-n} \Leftrightarrow [Rh(H_2O)_{n-1}(OH)Cl_{6-n}]^{3-} + nH^+.$$
(1.14)

При концентрації родію у розчині $5 \cdot 10^{-3} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ М гідроліз починається за pH = 3,3–4,5. Допускають, що в області досить низьких значень pH = 1,5–2,5 при 20–25°С утворюється тільки перший продукт гідролізу:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} \Leftrightarrow [Rh(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+.$$
(1.15)

Константа кислотної дисоціації, знайдена спектрофотометричним та потенціометричним методами, є у межах $pK_a = 2,92 - 3,43$ [98, 50, 101] залежно від умов експерименту.

У лужних розчинах відбувається швидке заміщення хлорид-іонів на ОН групи і утворюються поліядерні гідроксокомплекси з високим ступенем полімеризації з утворенням поліядерних макромолекул, які складаються зі сполучених по грані мономерних октаедрів [5]:

$$2[RhCl_6]^{3-} \longleftarrow [Rh_2Cl_9]^{3-} + 3Cl^-.$$
(1.16)

У лужному середовищі родій проявляє значні каталітичні властивості за рахунок його здатності змінювати форми існування і це дає змогу використовувати

родій як ефективний маловитратний каталізатор в органічному синтезі [102–104] та в медицині [105].

1.3. Стан іонів паладію у водних розчинах

В аналітичній хімії паладію практичне значення мають галогенокомплекси, які використовують як вихідні сполуки для синтезу комплексних сполук і під час розділення платинідів. У промисловому органічному синтезі кращими є каталітичні безхлоридні системи, оскільки у цьому випадку неможливе утворення екологічно шкідливих побічних хлоровмісних речовин. У зв'язку з цим очевидна перевага каталітичної системи на основі тетрааквакомплексу Pd(II) [107]. Дослідження стану паладію в нітратнокислому середовищі досить обмежені, але відновлення паладію з вторинних матеріалів (наприклад, електронного брухту та відпрацьованого ядерного палива) потребує його виділення з нітратних розчинів [108, 109, 101]. Тому основну увагу присвячено іонному стану паладію в хлоридних та нітратних розчинах.

1.3.1. Стан іонів Pd(II), Pd(IV) у хлоридних розчинах

У водних розчинах паладій виявляє ступені окиснення +2 та +4. Іони Pd(IV) менш стійкі порівняно з іонами Pd(II) та стабільні лише за наявності окисника. Четвертий ступінь іонізації паладію зі значенням 10560 кДж/моль є вищим, ніж у Pt(IV), що свідчить про малочисельність сполук Pd(IV). Іони Pd(II) утворюють моноядерні комплекси аніонного типу $[PdX_4]^{2-}$ (X – Cl⁻, Br, I⁻) плоско-квадратної будови [110]. Комплекси Pd(IV) типу $[PdX_6]^{2-}$ (X – Cl⁻, Br, I⁻) мають октаедричну центросиметричну будову [111]. Такі галогенідні комплекси паладію вступають у реакції з органічними і неорганічними сполуками за ступінчастого внутрішньо-лігандного заміщення та утворюють змішані комплекси.

Хлорокомплекси Pd(II) у водних розчинах акватуються та гідролізують швидше, ніж аналогічні комлекси інших платинідів. Залежно від концентрації іонів H^+ і Cl^- у кислих розчинах (pH<3, $cPd = 10^{-6}-10^{-2} M$) утворюються комплекси складу $[Pd(H,O)_n Cl_{4n}]^{n-2}$ (n = 0-3) [111, 112, 116]. В області концентрації хлорид-іонів більше 1 М в розчині домінують моноядерні сполуки Pd(II)типу $M_2[PdCl_4]^{2^-}$ $(M - Na^+, K^+, Rb^+, NH_4^{+-})$, а для 0,1–0,5 М розчинів HClвідповідають комплекси $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ і $[PdCl_4]^{2^-}$. При співвідношенні $Pd:Cl^- = 1:1$ у хлоридному розчині переважає комплексний катіон $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$, а за співвідношення $Pd:Cl^- = 1:10$ у розчині перебуває суміш комплексів $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$, $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ і $[PdCl_4]^{-2}$. Отже, зі збільшенням хлорид-іонів рівновага зміщується в бік утворення тетрахлоропаладату.

У праці [112] вивчено кінетику реакцій акватації хлоридних та аквахлоридних комплексів Pd(II) та визначено константи швидкості акватацій. Хлоридний комплекс Pd(II) акватується з високою швидкістю, при цьому швидкість заміщення хлорид-іона в комплексі Pd(II) перевищує швидкість заміщення хлорид-іона аналогічно в комплексах Pt(II) в 1,5–105 разів. Константи стійкості (β_n , n = 1, 2, 3, 4) для хлоридних комплексів Pd(II) в середовищі 1,0 М хлоридної кислоти і температури 25°С розраховані спектрофотометрично та потенціометрично (табл. 1.7). Стійкість хлоридних комплексів паладію підвищується зі зменшенням діелектричної сталої середовища, зокрема, під час переходу до водно-діоксанового середовища [114].

Таблиця 1.7

lgK,	lgK,	lgK,	lgK_	μ	t, °C
4,47	3,29	2,41	1,37	1,0	25
4,34	3,54	2,68	1,68	0,8	20
4,00	3,45	2,28	1,40	1,0	25
		lgβ			
λ=222 нм	λ=234,5 нм	λ=279 нм	λ=279 нм	μ	t, °C
$4,47 \pm 0,01$	$7,76 \pm 0,04$	$10,17 \pm 0,07$	$11,54 \pm 0,09$	1,0	25

Ступеневі, загальні константи стійкості хлоридних комплексів *Pd(II)* [112, 114]

Малорозчинні продукти гідролізу хлоропаладату починають утворюватися за pH = 3 [10]. У розчинах за pH = 6–9 при 25°С (μ = 0,5–3,0) утворюються комплекси [PdOH]⁺ і [Pd₄(OH)₄]⁴⁺. Гідролітичну рівновагу в розчині тетрахлоропаладату описують константою K₁ = 5·10⁵ та залишають сталою в інтервалі іонних сил μ = 0,1–1,0, температури T = 19–50°С, але це істотно залежить від концентрації хлорид-іонів. За концентрації 0,1 М натрій хлориду константа дорівнює K₁ = 5,8·10⁵, за 1,0 М розчину натрій хлориду – K₁ = 5·10⁶. Такі зміни констант пов'язують з проходженням побічних процесів полімеризації гідролізованих форм [115].

За допомогою рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії з'ясовано, що зі зростанням концентрації паладію зменшується

відносний вміст моноядерних і збільшується вміст поліядерних сполук [111– 116]. Електронні спектри поглинання біядерних та моноядерних компексів паладію відрізняються. Утворення октаедричних кластерів $[Pd_6Cl_{12}]$ і $[Pd_6Cl_{14}]^2$ простежується за pH = 0 в розчинах з $c_{Pd} > 5 \cdot 10^{-3}$ M, $c_{Cl} = 1,1$ M [115]. Іони $PdCl_6^{2-}$ утворюються при розчинності паладію в царській горілці або у разі дії хлору на гарячий розчин хлориду Pd(II). Хлоропаладати(IV) – окисники з $E(PdCl_6^{2-}/PdCl_4^{-2-}, 2Cl) = 1,29B$ і на відміну від однотипних похідних платини хлоропаладати(IV) при незначному нагріванні або дії гарячої води розкладаються з утворенням сполук Pd(II) [116]:

$$PdCl_6^{2-} \to PdCl_4^{2-} + Cl_2. \tag{1.17}$$

1.3.2. Стан іонів Pd(II) у нітратних розчинах

Сьогодні відомо, що $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ утворюється після розчинення металічного паладію в концентрованій нітратній кислоті за реакцією:

$$3Pd + 8HNO_3 \rightarrow 3Pd(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O. \tag{1.18}$$

Також визначено [117], що аквакомплекс паладію(II) $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ та їх мононітратні комплекси $[Pd(NO_3)]^+$ є у розчині за с_{нмоз} >1M. Зі збільшенням концентрації нітратної кислоти зростає кількість різних нітратно-катіонних і аніонних комплексів, а також нейтральних іонів [118–119]: $[Pd(H_2O)_3(NO_3)]^+$, $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]^0$, $[Pd(H_2O)(NO_3)_3]^-$, $[Pd(NO_3)_4]^{-2}$. При концентрації нітратної кислоти від 1 М до 0,01–0,001 М зменшується утворення гідроксокомплексів $[Pd(OH)_{4,n}]^{2+n}$ у розчині [117, 120]. Це відбувається за рахунок так званого «старіння» розчину, що має місце в слабких кислих середовищах, і особливо після зберігання таких розчинів довше ніж 24 год. Таке явище характерне для розчині в платинової групи [113, 114, 117, 120]. За концентрації с_{нмоз}<0,001 М розчин не містить аква- і нітрат-іонів, тому домінують гідроксокомплекси різного складу [117].

Максимум світлопоглинання в спектрі Pd(II) в 0,01 М та 1 М розчинах HNO_3 знаходиться за 390 нм (рис. 1.3) і свідчить про наявність аніонного комплексу $[Pd(H_2O)(NO_3)_3]^2$ як переважаючої форми [117, 120–122]. Формуванню аніонного нітратного комплексу Pd(II) сприяє висока концентрація нітратних іонів, незважаючи на кислотність розчинів (pH = 2).



Рис. 1.3. Електронний спектр світлопоглинання розчинів *Pd(II)* в 1М *HNO*₃ (крива 1) та в системі 0,01 М *KNO*₃ +1,0 М *KNO*₃ (2, 3): $c_{pd} = 2,0\cdot10^{-3}$ М (крива 1, крива 2), $c_{pd} = 1,0\cdot10^{-3}$ М (крива 3) [117].

Це означає, що за обраних умов гідроліз в системі не відбувається у свіжовиготовлених розчинах, однак цей ефект явно виражений під час зберігання розчинів паладію більше ніж 8 год або у свіжовиготовленому розчині з pH = 4 [123].

1.4. Стан іонів *Os(III, IV, VI)* у хлоридних водних розчинах

З-поміж усіх досліджень іонного стану платинідів у розчинах, форми існування іонів осмію вивчено найменше. Це пов'язано зі складністю дослідження сполук осмію, які залежно від умов отримання та зберігання розчинів, кислотності середовища, наявності окисників чи відновників можуть вступати не лише в реакції обміну при переході від однієї форми до іншої, а також і в реакції окиснення-відновлення, в тому числі реакції диспропорціювання, які призводять до концентраційних втрат за рахунок утворення леткого тетраоксиду OsO_4 . Хлоридні комплекси осмію посідають особливе місце в хімічному аналізі та технології цього платиніду, бо саме ці сполуки, зазвичай, є вихідними реагентами при синтезі різних комплексів з органічними та неорганічними лігандами. Способи переведення зразків, що містять осмій, у розчинний стан пов'язані з утворенням його хлоридних комплексів. Крім цього відомі методики кількісного його визначення також розроблені для аналізу хлоридних водних розчинів.

У цьому огляді узагальнено наукові дані щодо стану та форм існування іонів Os(III, IV, VI), які найчастіше використовуються у технологічній, препаративній і аналітичній практиці. У хлоридних водних розчинах ступінь окиснення +2 для осмію малохарактерний, а іони Os(VIII) в такому середовищі досить швидко відновлюються до Os(IV).

1.4.1. Стан іонів Os(III) у хлоридних розчинах

Комплексні сполуки Os(III) вивчені значно менше, ніж Os(IV) та Os(VI). Гексахлорокомплекс $K_3[OsCl_6]$ отримують за допомогою тривалої обробки $K_2[OsCl_6]$ хлоридною кислотою при нагріванні [113, 114], при дії хлору на суміш металічного осмію і калій хлориду за температури вище 600°С, при обробці $K[OsO_3N]$ хлоридною кислотою [2], при відновленні комплексів Os(IV)у середовищі концентрованої HCl порошкоподібним аргентумом [153, 154]. Гексахлорокомплекс – кристали червоного кольору, розчинні у воді та спирті. У твердому стані виділено його тригідрат $K_3[OsCl_6] \times 3H_2O$, а також комплекси лужних металів та амонію $M_3[OsCl_6] \times nH_2O$, де $M - K^+$, Na^+ , NH_4^+ [2, 114].

У водних розчинах хлорокомплекси Os(III) нестійкі та при зберіганні легко розкладаються з виділенням гідратованого діоксиду осмію $OsO_2 \times nH_2O$ [2, 113–114, 155–156]. Хлоридний комплекс $[OsCl_6]^{3-}$ в розведеній HClгідролізує, причому рівновага в розчинах з $C_{Os} = 0,01-0,05$ М за кімнатної температури досягається впродовж кількох тижнів [113, 157]. Методом електронного парамагнітного резонансу в середовищі 0,3 М HCl зафіксовано такі форми хлорокомплексів $Os(III) - [OsCl_6]^{3-}$, $[Os(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Os(H_2O)_2Cl_4]^{-}$. Тетрахлородиаквакомплекс Os(III) володіє досить високою кінетичною інертністю в реакціях анації. Припускають, що утворення комплексу $[Os(H_2O)_2Cl_4]^{-}$ при гідролізі гексахлорокомплексу відбувається за участі димерних оксохлорокомплексів *Os(IV)*, незначні кількості яких завжди наявні у розчинах та ідентифікуються за елекронними спектрами світлопоглинання [113, 157].

Гідроліз пентахлороаква-комплексу Os(III) відбувається за такою схемою:

$$[Os_{2}OCl_{8}(H_{2}O)_{2}]^{2^{-}} + [Os(H_{2}O)Cl_{3}]^{2^{-}} = [Os_{3}OCl_{13}(OH)(H_{2}O)]^{5^{-}} + H_{3}O^{+} = [Os(H_{2}O)_{2}Cl_{4}]^{-} + [Os_{2}OCl_{9}(H_{2}O)]^{3^{-}}.$$
(1.19)

Комплекс $[OsCl_6]^{3-}$ у хлоридних водних розчинах характеризується максимумами світлопоглинання за 210–213 нм ($\varepsilon = 4,0 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та 235 нм ($\varepsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [113, 158–160]. У літературі немає відомостей щодо констант стійкості хлорокомплексів Os(III) [113].

1.4.2. Стан іонів Os(IV) у хлоридних розчинах

Комплексні хлориди осмію є найпоширенішою формою існування Os(IV) у розчинах, що використовуються в аналітичній хімії, оскільки переважно саме ці сполуки застосовують для приготування відносно стійких стандартних розчинів [114, 161]. У літературі описано кілька способів одержання хлоридних комплексів Os(IV) загальної формули $M_2^{I}[OsCl_6]$: а) хлорування суміші стружки металу з калій хлоридом; б) відновлення OsO_4 концентрованою хлоридною кислотою; в) відновлення OsO_4 у розчині хлоридної кислоти етиловим спиртом чи солями Fe(II); г) взаємодія надлишку хлоридної кислоти з осматами чи нітритами осмілу під час нагрівання [113, 114, 161].

У твердому стані отримано гексахлороосмати(IV) K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , а також вільну кислоту у вигляді гексагідрату $H_2[OsCl_6] \times 6H_2O$ [2, 114, 162–164]. Залежно від природи зовнішньосферного катіона солі $M_2^{\ I}[OsCl_6]$ мають різне забарвлення: від червоного для K^+ $i \ NH_4^+$, до оливкового для Tl^+ , а іон $[OsCl_d]^{2-}$ у розчині має жовтий колір [2, 165–166].

У водних розчинах хлоридних комплексів Os(IV), залежно від способу приготування, концентрацій Cl^{-} і H^{+} -іонів, температури та часу проходження процесу, співіснує низка хлороаквакомплексів Os(IV) загальної формули $[Os(H_2O)_nCl_{6-n}]^{2-n}$. Спектрофотометричним та хроматографічним методами доведено наявність у водних розчинах комплексів $[OsCl_6]^{2-}$, $[Os(H_2O)Cl_5]^{-}$, $[Os(H_2O)_2Cl_4]^{0}$, що утворюються внаслідок процесу гідролізу:

$$[OsCl_{6}]^{2-} + H_{2}O \implies [Os(H_{2}O)Cl_{5}]^{-} + Cl^{-}$$
(1.20)

$$[Os(H_2O)Cl_5]^2 + H_2O \iff [Os(H_2O)_2Cl_4]^0 + Cl^2.$$
(1.21)

Останній комплекс може представляти собою і відновлену форму $[Os(H,O),Cl_{a}]^{0}$ і двоядерний комплекс $[Os,OCl_{a}(H,O),J^{2}]^{2}$.

Гідроксохлоридний комплекс осмію $[Os(OH)Cl_5]^{2-}$ теж може мати двоядерну будову: $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ [114, 161, 167].

Димер $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ одержують дією $FeSO_4$ на суміш OsO_4 і NH_4Cl у водному розчині, а також обробкою $Os(OH)Cl_3$ розчином калій хлориду [161]. Дослідження структури цього комплексу в твердій та розчинній фазах за їхніми УФ-, ІЧ- та ЕПР спектрами показали, що у твердому стані комплекс має димерну будову, тоді як у розчині перебуває в мономерній формі. У двоядерних комплексних сполуках складу $M_4^{-1}[Os_2OCl_{10}]$ кисневий зв'язок Os-O-Os досить слабкий, тому при розчиненні солі у воді відбувається його розрив, який спричинений деполімеризацією з утворенням моноядерних комплексів Os(IV): $[Os(OH)Cl_3]^2$, $[Os(OH)_2Cl_4]^2$, $[Os(OH)_3Cl_3]^2$, $[Os(H_2O)(OH)_2Cl_3]^2$ і $[Os(H_2O)_2(OH)Cl_3]^0$ [113, 155, 167–168]. Спектральні характеристики хлоридних комплексів Os(IV) наведені у табл. 1.8 [113, 161, 169, 170].

Таблиця 1.8

Комплекс	λ, нм	ε×10 ⁻⁴ , л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹
	209	2,52
	255	0,22
$[OsCl_{d}]^{2}$	333	0,95
-	370	0,9
	418	0,11
$[Os(H,O)Cl_s]^-$	344	0,71
	303	2,17
$[Os(OH)Cl_{s}]^{2-}$	325	1,16
	400	2,54
$[Os(H,O)Cl_{a}]^{0}$	375	0,11
$(\lambda H) \int O_{T} C \lambda \times H O$	300	1,80
$(IVII_4)_2(OSCI_6/ \wedge H_2O)$	397	2,30

Спектральні характеристики хлоридних комплексів *Os(IV)* [113, 161, 169, 170]

Електронні спектри світлопоглинання розчинів гексахлороосмату амонію, хлоридних та аквахлоридних комплексних форм Os(IV), отриманих після їх кількісного хроматографічного розділення [170], показано на рис. 1.4, в табл. 1.8. Спектр комплексу $[OsCl_{b}]^{2^{-}}$ характеризується чіткими максимумами світлопоглинання за довжин хвиль 330 та 370 нм.



Хлорокомплекси Os(IV) вирізняються серед комплексів решти платинідів найбільшою кінетичною інертністю. Стандартний окисно-відновний потенціал системи [OsCl_]²/[OsCl_]³⁻ дорівнює +0,85 В [2, 113]. Саме через кінетичну інертність трьох співіснуючих комплексних форм Os(IV), а саме – $[OsCl_s]^2$, $[Os(H,O)Cl_{J}]^{-}$, $[Os(H,O),Cl_{J}]^{0}$ – ускладнюється дослідження стану Os(IV) в хлоридних середовищах, оскільки при роботі з хлоридними розчинами осмію, зазвичай, мають справу з нерівноважними системами. Реакції заміщення та обміну лігандів у комплексі [OsCl_]²⁻ відбуваються із помітною швидкістю лише за підвищеної температури чи освітлення [113, 114, 161, 167, 169–170], а час визначення рівноваги залежить від концентрації *HCl* у розчині (25°C) та зростає від двох тижнів (с_{нсі}=9–11 М) до 9–10 місяців (с_{нсі}=0,1–0,5 М) [171]. Залежно від концентрації НСІ, одночасно відбуваються процеси акватації, анації, гідролізу, а можливо, і часткового відновлення Os(IV) до Os(III), що також дуже ускладнює розрахунок рівноваги у системі Os(IV)-HCl-H,O за даними спектрофотометричних вимірювань без попереднього розділення та ідентифікації комплексних форм осмію [167]. Очевидно, цими причинами можна пояснити той факт, що досі не вивчено стан хлоридних комплексів Os(IV) у розчинах рівноважними методами, немає даних про розподіл форм існування Os(IV) залежно від кислотності середовища та майже немає достовірних відомостей щодо величин констант стійкості різних комплексних форм Os(IV) у хлориднокислих розчинах [161, 171].

Серед гексахлороплатинідів комплекс $[OsCl_{6}]^{2-}$ є найбільш інертною сполукою. Акватація $[OsCl_{6}]^{2-}$ за кімнатної температури відбувається повільно, як і лігандний обмін; процес пришвидшується лише під час нагрівання. Константа швидкості процесу акватації $[OsCl_{6}]^{2-}$ за $\mu = 0,5-1,32$ у середовищі хлоридної кислоти (T = 80°C) становить $K_{6} = 3,3 \times 10^{-6}$ с⁻¹ [113, 114, 161, 167, 169–170]:

$$[OsCl_{6}]^{2-} + H_{2}O \implies [Os(H_{2}O)Cl_{5}]^{2-} + Cl^{2}.$$
 (1.22)

Константа швидкості заміщення молекули води в сполуці [Os(H₂O)Cl₂]на хлорид-іон із розчину в середовищі 3,3–3,8 М HCl дорівнює 2×10⁻⁵ M⁻¹·c⁻¹ (T = 80°C) [113, 167, 172]. Вивчена кінетика реакцій акватації [OsCl_s]²⁻ та анації [Os(H,O)Cl,]⁻ в 0,1–3,0 М розчинах HCl за 40–80°С в темряві з використанням екстракційно-хроматографічного розділення комплексних форм Os(IV) [167]. Оскільки константа швидкості обміну хлорид-іонів у 8,8 М HCl за 80-100 °C дорівнює 3,1×10⁻⁶ с⁻¹, то швидкість лігандного обміну визначається швидкістю реакції акватації [155]. Вміст комплексів [OsCl_]²⁻, [Os(H,O)Cl_]⁻ і [Os(H,O),Cl_]⁰ у розчинах хлоридної кислоти за підвищеної температури змінюється від тривалості їх зберігання [167]. Акватація посилюється в розчині зі зменшенням концентрації *HCl*, при цьому частка аквакомплексів осмію досягає 15% швидше в 0,1 М HCl через 10 год зберігання, а в 1 М HCl – через 120 год зберігання (рис. 1.5). Процес акватації моноаквапентахлорокомплексу Os(IV) протікає повільніше, ніж схожий процес для гексахлорокомплексу, оскільки електрондонорна молекула води частково дезактивує решту лігандів, таким чином знижуючи швидкість акватації. У разі зменшення кислотності середовища внесок у швидкість акватації іона [Os(H₂O)Cl₂]⁻ починає вносити також гідроксокомплекс [Os(OH)Cl,]²⁻, мольна частка якого в 0,3 М HCl становить близько 2 % від кількості комплексу [Os(H,O)Cl₅]⁻ [167].



Рис. 1.5. Залежність відносного вмісту мольної частки (α_i , %) комплексних форм Os(IV)від часу зберігання в 0,1М HCl за 81,7°С (a), 1М HCl за 63,5°С (δ), де $I - \alpha([OsCl_o]^{2-}), 2 - \alpha([Os(H,O)Cl_o]^{-}), 3 - \alpha([Os(H,O),Cl_o]^{0})$ [167].

Автори [171] спектрофотометрично досліджували стан Os(IV) в середовищі хлоридної кислоти ($c_{HCl} = 0,01-11,04$ М) за температури 90°С в темряві. За таких умов електронні спектри поглинання розчинів тим значніше змінюються в часі, чим меншою є концентрація кислоти. Так, за $c_{HCl} = 0,12$ М утворення гідратованого OsO_2 простежується вже після 34 год нагрівання, тоді як при $c_{HCl} = 0,22-1,92$ М смуги, що відповідають комплексним хлоридним формам Os(IV), спостерігаються на електронних спектрах поглинання розчинів навіть після 50 год нагрівання. У праці [173] стверджують, що під час випаровування хлороосматів з розчинів хлоридної кислоти при контакті з повітрям не спостерігали втрат осмію внаслідок утворення леткого OsO_4 , а за відносно низьких концентрацій HCl також утворювався молорозчинний осад гідратованого діоксиду осмію. З'ясовано, що під час нагрівання $[OsCl_6]^{2-}$ у воді за 100°С упродовж 1 год усі хлорид-іони видаляються з внутрішньої сфери комплексу, проте склад продуктів гідролізу в цьому випадку не досліджено [113, 161].

Реакція акватації $[OsCl_d]^{2-}$ є оборотною, про що свідчить аналогічний характер спектру поглинання вихідного розчину $[OsCl_d]^{2-}$ і розчину з переважним вмістом $[Os(H_2O)_2Cl_d]^0$, отриманого після додавання *HCl* до концентрації 10 М (ділянка домінування комплексного іона $[OsCl_d]^{2-}$) та визначення рівноваги [171].

Хлорокомплекси Os(IV) володіють високою фотохімічною активністю. Тому хлорокомплекси Os(IV) легко розкладаються в розчинах під дією світла із виділенням чорного осаду діоксиду осмію $OsO_2 \times 2H_2O$. Перетворення під дією світла притаманні для комплексів всіх платинідів, але у випадку осмію вони відбуваються особливо швидко [113, 167]. Під дією розсіяного сонячного світла реакція акватації іона $[OsCl_6]^{2^{-}}$ простежується навіть у 10 М HCl. За цих умов у розчинах 3,3–10,9 М HCl співіснують два комплексні іони $[OsCl_6]^{2^{-}}$ та $[Os(H_2O)Cl_5]^{-}$. Останній є домінантною формою у розчинах 1,14–3,36 М HCl. За нижчої концентрації HCl (за 1,14 М) виявлено комплекси $[Os(H_2O)Cl_5]^{-}$ та $[Os(H_2O)_2Cl_4]^0$ [171]. Якщо $c_{HCl} < 0,12$ М, то під час нагрівання та освітлення утворюється $OsO_3 \times 2H_2O$.

Методами стаціонарного та лазерного імпульсного фотолізу визначено, що першою стадією фотолізу комплексу $[OsCl_6]^{2-}$ є фотосольватація із утворенням комплексів $[Os(H_2O)Cl_5]^{-}$ та $[Os(H_2O)_2Cl_4]^0$ [113]. Під дією β-випромінювання швидкість гідролізу $[OsCl_6]^{2-}$ зростає пропорційно до дози опромінення, а проміжний продукт може утворюватися $[OsCl_6]^{3-}$. Кінцевим продуктом гідролізу також є $OsO_2 \times 2H_2O$ [174]. У середовищі 1,5 М *NaCl* без освітлення такий осад з'являється вже через 10 хв після підведення розчину $[OsCl_6]^{2-}$ до pH = 6,6–7,2. Повільніше гідроліз відбувається за нижчих pH: поява $OsO_2 \times 2H_2O$ простежується через тиждень за pH = 3,2, а за pH = 2,2; 1,0; 0,25 не простежується навіть упродовж місяця за кімнатної температури [174]. Отже, гексахлороосмати найстійкіші у хлориднокислих розчинах. Для умовної ступінчастої константи стійкості комплексу $[OsCl_6]^{2-}$ при 35°С та денному світлі наводиться значення $K_6 = 0.22\pm0.03$ [171], тоді як розрахована за даними [167] у відсутності денного світла вона становить 200±40, тобто на три порядки більше. Процеси гідролізу відсутні в розчинах солей $M_2[OsCl_6]$ ($M - K^+$, Na^+ , NH_4^+ , Cs^+) та вільної кислоти $H_2[OsCl_6]$ при с_{*HCl*} ≥ 6 M [155, 161]. Про стійкість розчинів $K_2[OsCl_6]$ свідчать і автори робіт [175–176]. У табл. 1.9 наведено умови домінування та співіснування хлоридних комплексів Os(IV) [156, 171] у хлориднокислих розчинах.

Таблиця 1.9

УN	иови домінування хлоридних комплексів Os(IV) у розчинах
	$(c_{Os}=5\times10^{-5} \text{ M}; \text{T}=20-25^{\circ}\text{C})$ [156, 171]

Склад комплексу	c _{HCl} , M	Дія світла
$[OsCl_{d}]^{2}$	0,01–11,04	У темряві
$[OsCl_{s}]^{2} + [Os(H_{2}O)Cl_{s}]^{2}$	3,30–10,88	
$[Os(H,O)Cl_s]^-$	1,14-3,30	Розсіяне сонячне світло
$[Os(H_2O)Cl_5]^{-} + [Os(H_2O)_2Cl_4]^{0}$	<1,14	

За двомісячного термостатування хлориднокислих розчинів Os(IV) в середовищі З М НСІ мольні частки форм $[OsCl_6]^{2-}$ та $[Os(H_2O)Cl_5]^-$ становлять 92,5 % та 7,3 %, а за $c_{HCl} = 0,1$ М – 92,3% та 1,0%, відповідно [167]. Автори праці [171] зазначають, що під час зберігання розчинів $K_2[OsCl_6]$ ($c_{Os} = 5 \times 10^{-5}$ М) в НСІ у темряві (20–25°С) останні є стійкими в інтервалі концентрацій *HCl* від 0,01 до 11,04 М упродовж 6–7 місяців, а домінуючою формою існування Os(IV) в них є $[OsCl_6]^{2-}$, тобто зберігання розчинів $[OsCl_6]^{2-}$ в *HCl* у темному місці гарантує сталість їх складу впродовж тривалого часу.

1.4.3. Стан іонів Os(VI) у хлоридних розчинах

Для Os(VI) характерними сполуками є хлориди осмілу складу $M_2[OsO_2Cl_4]$, де $M - K^+$, NH_4^+ , Cs^+ . Сполуку $K_2[OsO_2Cl_4]$ (кристали червоно-коричневого кольору) отримують за допомогою обережної обробки OsO_4 хлоридною кислотою у присутності KCl або при дії концентрованої хлоридної кислоти на осмат калію K_2OsO_4 або нітритну сіль оксоосмілу $K_2[OsO_2O(NO_2)_4]$. Реакція відбувається за 50–60°С, а за вищої температури, наприклад, під час кип'ятінні, утворюється $K_2[OsCl_6]$. Ця сіль досить стійка в сухому стані, вона легко розчиняється у воді, але руйнується під час зберігання [114, 162].

Методами екстракції та електронної спектроскопії визначено, що оксохлоридний комплекс $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ утворюється поряд з OsO_4 в розчинах, отриманих після гідрохлорування металічного осмію, і вміст Os(VI) визначається складом реакційного середовища, а саме – зростає з підвищенням концентрації HCl [155]. Якщо для 0,5 М HCl частка $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ становить 5%, то в 3 М HCl – вже 36,8%, а в 6 М HCl досягає 87,2%. Це, на думку авторів, пов'язано зі зростанням лігандів та відновних властивостей середовища. Відновленню OsO_4 до $[OsO_2Cl_4]^{2-}$, а далі – і до $[OsCl_6]^{2-}$ сприяє підвищення температури та концентрації HCl [113, 155].

Осмій(VI) володіє значною спорідненістю до атома оксигену, а тому його оксохлоридні комплекси $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ в розчинах відносно стійкі: ЕСП розчину цього комплексу в 6 М *HCl* за кімнатної температури не змінюється, меншою мірою впродовж 20 днів [113, 155]. У воді комплекс $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ швидко гідролізує [113, 162, 177-178]:

$$[OsO_2Cl_4]^{2-} + H_2O \implies [OsO_2(H_2O)Cl_3]^{-} + Cl^{-}.$$
 (1.23)

Відомо, що при недостачі HCl у розчинах можуть утворюватися і комплекси $[OsO_2(OH)_2Cl_2]^{2-}$ [155], а тому необхідно додавати HCl для стабілізації водних розчинів $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ [162].

ЕСП комплексу $[OsO_2Cl_4]^{2^-}$ в 2 М *HCl* характеризується смугами світлопоглинання з λ_{max} за 260 ($\varepsilon = 3,0 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), 277 ($\varepsilon = 8,3 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та 350 нм ($\varepsilon = 600 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [113, 155, 161].

1.5. Стан іонів іридію у хлоридних і перхлоратних водних розчинах

1.5.1. Стан іонів Ir(III) у хлоридних розчинах

У хлоридних водних розчинах іридій існує у вигляді комплексів зі ступенями окиснення +3 та +4. Для Ir(III) у кристалічному стані одержано солі $IrCl_3$, $IrCl_3 \times 3H_2O$, $M_3[IrCl_6]$, $M_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ ($M = Na^+$, K^+ , Rb^+) [1, 34, 124] та димерні комплекси складу $M_3[Ir_2Cl_6]$ ($M = K^+$, Cs^+ , NH_4^+) і $K_4[Ir_2Cl_{10}]$ [125–127].

Наявні у літературі дані відносно стану іонів Ir(III) у хлоридних розчинах є суперечливими. У водних розчинах утворюються аквахлорокомплекси $[Ir(H_2O)_nCl_{6-n}]^{n-3}$, гідроксохлорокомплекси $[Ir(OH)_nCl_{6-n}]^{3-}$, біядерні комплекси $[Ir_2(H_2O)_mCl_7]^2$, де m = 2, 3, 4; $[Ir_2(H_2O)_pCl_{10}]^{4-}$, де p = 0,1; $[Ir_2(H_2O)_qCl_g]^{3-}$, де q = 0, 1, 2, а також поліядерних гідроксокомплексів Ir(III) [128–135]. Димерний комплекс $[Ir_2Cl_g]^{3-}$ є нестійким і під час розчинення розпадається на іони з утворенням аквакомплексів Ir(III) [$Ir(H_2O)_2Cl_4$]⁻ і [$Ir(H_2O)Cl_5$]²⁻ [127].

Щодо механізмів реакцій акватації хлорокомплексів *Ir(III)*, то, згідно з авторами [134], заміщення *Cl*-іонів відбувається за дисоціативним механізмом. Константи швидкості реакцій акватації та анації визначили автори [128–130]. Найдетальніше досліджено перші дві стадії процесу за 25°С та 50°С:

$$[IrCl_6]^{3-} + H_20 \leftrightarrow [Ir(H_20)Cl_5]^{2-} + Cl^-$$
 (1.24)

$$[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-} + H_2O \leftrightarrow [Ir(H_2O)_2Cl_4]^{-} + Cl^{-}.$$
(1.25)

Швидкість реакції акватації хлоридних комплексів *Ir(III)* зменшується зі зменшенням кількості *Cl*–іонів у внутрішній координаційній сфері комплексу та збільшується під час зростання концентрації катіонів лужних металів, а при їх постійній концентрації зменшується у ряду $Li^+>Na^+>K^+$. Це пояснюють асоціацією [*IrCl*₆]³⁻ з гідратованими катіонами з утворенням іонних пар типу $M(H_2O)_n^+...IrCl_6^{-3-}$, які знижують реакційну здатність комплексного аніону до реакцій акватації [128, 136]. Деякі аквахлоридні комплекси *Ir(III)*, виділені методами іонообмінної хроматографії та електрофорезу, досліджено спектральними методами (табл. 1.10) [129, 132–134,138–140].

Гідролітичні перетворення простежують під час витримування розчину [$IrCl_6J^{3-}$ в 1 М H_2SO_4 за 170°С [137]: нагрівання розчину впродовж 1,5–2 год спричинює до утворення осаду $Ir_2O_3 \times H_2O_5$.

Згідно з цими авторами [128, 131, 132] іон $[IrCl_{b}]^{3-}$ домінує у розчинах з с_{HCl} > 3M, а дослідники [140] вказують на існування цього іона як домінуючої форми лише у 8–12 М *HCl*. Аквахлорокомплекси є нестійкими до дії окисників, у тому числі й до кисню повітря, та здатні окиснюватися до відповідних комплексів *Ir(IV)* [131–133, 139]. Окиснення $[IrCl_{b}]^{3-}$ до $[IrCl_{b}]^{2-}$ у концентрованій *HCl* під дією УФ-випромінення відбувається за участю *H*⁺-іонів та супроводжується виділенням атомарного водню [5].
Таблиця 1.10

Комплекс	λ_{max} , нм	ε _λ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Комплекс	λ_{max} , нм	ε _λ , л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹
$[IrCl_{a}]^{3-}$	350	73	$[IrCl_{J}]^{2}$	232	
- 0	420	90	- 0	300	
				412-414	2480
				431–438	2540
				459–494	3200
				575-587	460
$[Ir(H_{0}O)Cl_{0}]^{2}$	340	96	$[Ir(H_{2}O)Cl_{2}]^{-1}$	361	910
2 5	410	100	2 5	450-460	2712
Транс-	333	115	Транс -[Ir(H,O),Cl]	350	1090
$[Ir(H,O),Cl]^{-}$	392	103	2 2 7	445	2900
2 2 7	530	11		535	1310
Цис-[Ir(H,O), <i>Cl_]</i> -	332	120	Цис -[Ir(H,O),Cl]	390 плато	700
- 2 2 4	393	92,8	2 . 2 4	445	2790
	505-545	10		535	1290
$Mep-[Ir(H,O)_3Cl_3]$	320	118	Mep-[Ir(H,O), Cl_{3}] ⁺	375	1900
*** U - 2 · 2 · -	380	95,5	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	512	1750
Фац-[Ir(H,O), <i>Cl</i> ,/	320	99	Фац-[Ir(H,O), <i>Cl</i> , <i>]</i> +	375	1700
- 2 / 3 3	378	92	- 2 / 3 5	510	1400

Оптичні характеристики хлоро- та аквахлорокомплексів *Ir(III),(IV)* [129, 132–134,138–140]

Імовірні форми існування хлорокомплексів *Ir(III)* у водних розчинах наведено у табл. 1.11.

Таблиця 1.11

Компл	Склад розчину	
Ir(III)	Ir(IV)	
[IrCl_] ³⁻	[IrCl_] ²⁻	> 3 M <i>HCl</i>
$[Ir(H_2O)C1_5]^{2-}, [Ir(OH)C1_5]^{3-},$	$[IrCl_{6}]^{2}$, $[Ir(H_{2}O)Cl_{5}]^{2}$,	0,1-3,0 M HCl
$[Ir(H_2O)_2Cl_d]^{-}, [Ir(OH)_2Cl_d]^{3-}$	$[Ir(OH)_2Cl_4]^2$	
$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-, \qquad [Ir(OH)_2Cl_4]^{3-},$	$[IrCl_{6}]^{2}$, $[Ir(H_{2}O)Cl_{5}]^{2}$,	0,01-0,05 M HCl
$[Ir(H_2O)_4Cl_2]^+$	$[Ir(OH)_{2}Cl_{4}]^{2}$	
	$[Ir(OH)_2Cl_4]^2$	$pH \sim 7$
$[Ir(H_2O)_4Cl_2]^+, [Ir(OH)_4Cl_2]^{3-}$	$[Ir(H_2O)_4Cl_2]^{2+}, [Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$	$pH \sim 7-14$
$Ir_{O_3} \times H_{O_3}$	$IrO_2 \times nH_2O$	>0,1M NaOH

Можливі форми існування *Ir(III),(IV)* у хлоридних водних розчинах [5, 131, 139]

1.5.2. Стан іонів Ir(IV) у хлоридних розчинах

Для іонів Ir(IV) синтезованими є хлоридні солі $IrCl_{a}$, $M_{2}[IrCl_{b}]$ ($M = Na^{+}$, K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+}) [2, 5, 34], а також кислота $H_{2}[IrCl_{b}] \times 6H_{2}O$. Розчини Ir(IV) одержують декількома методами: а) хлоруванням металічного іридію за 625°С, з подальшою обробкою отриманого плаву гарячою водою, а згодом киплячою царською горілкою для того, щоб повністю окиснити іон $[IrCl_{b}]^{3-}$ [2, 125–127]; б) під час плавляння металічного іридію з пероксидом натрію чи пероксидом барію; в) водним розчиненням відповідних солей іридію, найпоширенішою з яких є $M_{2}IrCl_{b}$, де $M - Na^{+}$, K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} [113].

Існування рухомої редокс-рівноваги між хлорокомплексами Ir(III) та $Ir(IV) \in$ найімовірнішим для гідролізованих хлоридних комплексів [130, 132]. $E^{0}(Ir(IV)/Ir(III)) = E^{0}(IrCl_{6}^{2-}/IrCl_{6}^{3-})$ становить від 0,87 В до 1,02 В [113, 114].

У водних розчинах комплексний іон $[IrCl_6]^{2-}$ за н. у. є досить стійким та кінетично інертним [3, 5]. Достовірні дані про реакції акватації та гідролізу іона $[IrCl_6]^{2-}$ фактично відсутні, що пов'язано з повільним протіканням реакцій акватації, гідролізу і додатковим протіканням окисно-відновних реакцій [3, 131]. Внаслідок реакцій акватації та гідролізу хлорокомплексів Ir(IV) залежно від концентрації Cl, H^+ -іонів, температури та часу витримки таких розчинів, відбувається утворення комплексів складу $[Ir(H_2O)_n Cl_{6-n}]^{n-2}$ і $[Ir(H_2O)_n Cl_{6-n}]^{2-}$, а також аквагідроксиполярних сполук складу $[Ir_2Cl_6(OH)_3]^-$, $[Ir_nO_2(OH)_y(H_2O)_mCl_3]^{4n-y-x-2z}$.

За концентрації *HCl* більше 3 M домінує $[IrCl_6]^{2-}$. У водних, слабкокислих і слабколужних розчинах поряд з акватацією, гідролізом, полімеризацією відбувається відновлення за реакціями (1.23) та (1.24) [106, 132, 134, 146].

$$4[IrCl_{6}]^{2-} + 2H_{2}O \implies 4[IrCl_{6}]^{3-} + O_{2} + 4H^{+} \qquad (1.26)$$

$$4[IrCl_6]^{2-} + 4OH^{-} \implies 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + 2H_2O.$$
(1.27)

У концентрованих розчинах хлоридної кислоти і хлориду калію навіть в присутності газоподібного хлору частина іридію знаходиться в тривалентному стані в ході відновлення за реакцією (1.25) [1]

$$2[IrCl_{6}]^{2} + 2Cl^{2} \iff 2[IrCl_{6}]^{3} + Cl_{2}.$$
(1.28)

Усі розглянуті реакції є оборотними та відбуваються без змін у внутрішній координаційній сфері, а процес відновлення [*IrCl*_]²⁻ пришвидшується під дією

УФ-випромінення та сповільнюється у присутності $HClO_4$ та $NaClO_4$ [106, 128, 146]. На існування комплексів $[Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$, $[Ir(H_2O)_2Cl_4]$, $[Ir(H_2O)Cl_5]^-$, $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$ і $[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$ вказано у роботі [132], проте у твердому стані жоден з цих комплексів не виділено. Можливі форми існування Ir(IV) наведені в табл. 1.12 [131, 135].

Таблиця 1.12

Комплекс Ir(IV)	Склад розчину
$[IrCl_{a}]^{2}$, $[Ir(H_{O})Cl_{a}]^{2}$, $[Ir(OH)_{2}Cl_{a}]^{2}$	> 3 M HCl
$[IrCl_{a}]^{2}$, $[Ir(H_{2}O)Cl_{a}]^{2}$, $[Ir(OH)_{2}Cl_{a}]^{2}$	0,1–3,0 M HCl
$[Ir(OH)_2 Cl_4]^2$	0,01–0,05 M HCl
$[Ir(H_2O)_4Cl_2]^{2+}, [Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$	$pH \sim 7$
$IrO_2 \times nH_2O$	pH ~ 7-14
$[IrCl_{b}]^{2}, [Ir(H_{2}O)Cl_{b}]^{2}, [Ir(OH)_{2}Cl_{b}]^{2}$	> 0,1 M NaOH

Форми існування Ir(IV) у хлоридних водних розчинах [131, 135]

Кінетичним методом досліджені рівноваги у розчинах $[IrCl_6]^{2^-}$ (pH = 2,5–6,6): визначено утворення іонів $[Ir(OH)Cl_5]^{2^-}$, $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2^-}$, $[Ir(OH)_3Cl_3]^{2^-}$, $[Ir(OH)_4Cl_2]^{2^-}$ і оцінено їх ступеневі константи стійкості при 25°С [139]. Аквахлорокомплекси Ir(IV) загальної формули $[Ir(H_2O)_nCl_{6,n}]^{n-2}$ одержано також у системі $[Ir(H_2O)_6]^{4^+}$ - $ClO_4^--Cl^-$ при 20°С (cH⁺ = 1 M, cCl⁻ = 0,5–3,0 M), де рівновага встановлюється впродовж 4–8 місяців [142]. Швидкість акватації іона $[IrCl_6]^{2^-}$ зменшується у разі збільшення концентрації катіонів лужних та лужно-земельних металів у розчині, як і для іона $[IrCl_6]^{3^-}$, внаслідок чого відбувається утворення асоціатів з гідратованими катіонами типу $M(H_2O)_m^{-n+}...IrCl_6^{-2^-}$, де n = 1, 2 [1, 144]. За допомогою електрофорезу на папері, іонообмінної хроматографії виділені та спектрально досліджені хлоридні, аквахлоридні комплекси Ir(IV), оптичні характеристики яких наведені у табл. 1.13 [1, 140, 145].

Таблиця 1.13

Комплекс	λ _{max} , HM	ε _λ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Комплекс	λ _{max} , HM	ε _λ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
1	2	3	4	5	6
[IrCl ₆] ²⁻	232 300 412-414 431-438 459-494 575-587	- 2480 2540 3200 460	Mep- [Ir(H ₂ O) ₃ Cl ₃] ⁺	375 512	1900 1750

Спектральні характеристики хлорота аквахлорокомплексів *Ir(IV)* [1, 140, 144]

1	2	3	4	5	6
$[Ir(H_2O)Cl_5]^-$	361	910	Фац-	375	1700
	450-460	2712	$[Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$	510	1400
Транс- [<i>Ir</i> (<i>H</i> ₂ O) ₂ <i>Cl</i> ₄]	350	1090	II.	390 плато	700
	445	2900	$\Pi_{\mu}(\Pi_{0}) \subset \Pi_{1}$	445	2790
	535	1310	$[Ir(H_2O)_2Cl_4]$	535	1290

Закінчення табл. 1.13

У розчинах галогеноводневих кислот, згідно з даними [41], за кімнатної температури і концентрації HX 0,1 M, де X - Cl, Br, іридій є у формі $[IrX_{\delta}]^{2}$. У цих умовах спектри ЕПР для $[IrX_{\delta}]^{2}$ при тривалому зберіганні майже не змінюються, що свідчить про високу стійкість комплексів до процесів гідролізу.

1.6. Стан іонів Pt(II), Pt(IV) у водних розчинах

Платина у хлоридних розчинах проявляє ступені окиснення +2 та +4. У кристалічному стані одержано комплекси Pt(II) із загальною формулою $M_2[PtCl_4]$ і $M[PtCl_4]$ (де М – іон лужного чи лужноземельного металу, відповідно) [2, 8, 34, 180–189]. Для Pt(IV) у вільному стані синтезована кислота $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ та відповідні солі лужних, лужноземельних металів, органічних основ; також виділені комплекси складу $Ba[Pt(OH)Cl_5]$, $Ba[Pt(OH)_2Cl_4]$, $Ba[Pt(OH)_4Cl_2]$ [2, 8, 190–193].

У водних розчинах, що містять іон $[PtCl_6]^{2-}$ відбуваються реакції гідролізу і акватації з утворенням різноманітних за складом аквахлоридних та гідроксоаквахлоридних комплексів Pt(IV) складу: $[Pt(H_2O)_nCl_{6-n}]^{n-2}$ (n=1, 2); $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{6-k-m}]^{k-2}$ (m = 1, 2, k = 1, 2); $[Pt(OH)_mCl_{6-m}]^{2-}$ (m = 1-6), а також біядерних $[Pt_2Cl(OH)_7(H_2O)_2]$ комплексів [2, 38, 40-42]. Термодинамічні характеристики для хлоро- і аквахлорокомплексів Pt(IV) є малочисельні: визначено лише ступеневі константи стійкості для комплексів $[PtCl_6]^{2-}$ та $[Pt(H_2O)Cl_5]^{-}$ в інтервалі температур 25–60°С при різних іонних силах розчину [184, 186, 191, 192]. Відомості щодо домінування окремих хлоридних, аквахлоридних, аквагідроксохлоридних комплексів Pt(IV) різні [2, 34, 184, 191–193]. Існування іонів Pt(IV) у розчинах $HClO_4$ залежно від pH [194] та наведено у табл. 1.14. У перхлоратних розчинах можливе утворення комплексів Pt(IV) з перхлоратності с 194]:

$$Pt^{4+} + nClO_4^- \Leftrightarrow Pt(ClO_4)_n^{4-n} . \tag{1.29}$$

Усі продукти гідролізу Pt(IV) добре розчинні у воді, на відміну від інших платинових металів, що пояснюється утворенням міцних комплексів за участю ОН⁻–іонів [1].

Таблиця 1.14

Комплекс	Склад розчину	Комплекс	pH (HClO_)
$[PtCl_{\delta}]^{2}$	>3 M HC1	Pt^{4+}	0–3
$[PtCl_{a}]^{2}$, $[Pt(H_{2}O)Cl_{s}]^{2}$	0,1 M HCl	$[Pt(OH)]^{3+}$	0–4
$[PtCl_{6}]^{2}$, $[Pt(H_{2}O)Cl_{5}]^{2}$	0,5 M KCl	$[Pt(OH)_{2}]^{2+}$	1–4,7
$[PtCl_{s}]^{2}$, $[Pt(H_{2}O)Cl_{s}]^{2}$	0,2–0,3 M H ₂ SO ₄	$[Pt(OH)_{3}]^{+}$	1,7–5
$[PtCl_s]^2$, $[Pt(H_2O)Cl_s]^2$, $[Pt(OH)Cl_s]^2$	0,05 M HCl	$[Pt(OH)_{A}]$	2,5–6
$[Pt(H_2O)Cl_5]^2$, $[Pt(OH)Cl_5]^2$, $[Pt(OH)_2Cl_4]^2$,	0,01 M HCl	$[Pt(OH)_{5}]^{-1}$	3,5–7,5
$[Pt(H_2O)_4Cl_2]$		5	
$[Pt(OH)_{5}Cl]^{2}, [Pt(OH)_{6}]^{2}$	pH ~ 7-13	$[Pt(OH)_6]^2$	4–14

Форми існування *Pt(IV)* залежно від складу розчину [2, 34, 185, 191–194]

Акватація Pt(IV) відбувається набагато повільніше за Pt(II) [3]. Швидкість реакцій акватації у розчинах хлорокомплексів Pt(IV) прискорюється у присутності хлорокомплексів Pt(II) [183, 184]. Наявність окисників навпаки сповільнює швидкість реакцій акватації та гідролізу іона $[PtCl_{b}]^{2-}$. Константа швидкості для каталітичного процесу акватації $[PtCl_{b}]^{2-}$ у присутності $[PtCl_{a}]^{2-}$ при 50°С має значення 0,45 моль⁻¹·c⁻¹ [183]. У рівноважних умовах у системі завжди є суміш $[Pt(OH)_{5}Cl]^{2-}$ та $[PtCl_{b}]^{2-}$ [46], а проміжною стадією вважається утворення пентакоординаційного хлорокомплексу $[PtCl_{5}]^{3-}$ та біядерного інтермедіату, що містить Pt(IV) і Pt(II) [192]. Характеристики ЕСП гідроксохлорокомплексів Pt(IV) наведено у працях [18, 195] (табл. 1.15).

Таблиця 1.15

Комплекс	λ, нм	ε, л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹	Комплекс	λ, нм	ε, л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹
$[Pt(OH), Cl_{4}]^{2}$	472	35	$[Pt(OH)_{S}Cl]^{2}$	470	50
- · · · 2 +	363	275		360	375
	270	8000		255	14500
	230	21000			
Комплекс	λ, нм	ε, л•моль ⁻¹ •см ⁻¹	Комплекс	λ, нм	ε, л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹
$[PtCl_{a}]^{2}$	262	24500	$[Pt(OH)_{a}]^{2-}$	443	20
- 0	353	490		305	300
	453	50		200	25000

Оптичні характеристики гідроксохлорокомплексів Pt(IV) [18, 195]

Методом імпульсного фотолізу показано, що фотозбудження [PtCl₆]²⁻ та [Pt(OH),Cl₄]²⁻ спричинює до утворення хлорокомплексів платини (III):

 $[Pt(H_2O)_2Cl_4]^-$ і $[Pt(H_2O)(OH)Cl_4]^{2-}$ [196]. Доведено існування полімерних частинок Pt(IV) у перхлоратних розчинах та вказані їх концентраційні межі виникнення (табл. 1.16) [194].

Таблиця 1.16

Оптимальні концентрації домінування мономерних форм іонів *Pt(IV)* у розчинах *HClO*₄ [194]

pН	0,6	0,4	0,1	0,3	1,0
[<i>Pt</i>], M	6,31×10 ⁻⁴	3,98×10 ⁻⁴	6,31×10 ⁻⁵	1,20×10-5	1,00×10 ⁻⁶

Чіткої кореляції між значенням величини pH та максимальною концентрацією домінування мономерних форм *Pt(IV)* у розчині не має.

Література до розділу 1

- 1. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых растворах. Палладий, платина, родий, иридий. *Коорд. химия*. Т. 25. № 3. 1999. С. 165–176.
- 2. Лингвинстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины : пер. с англ. Москва : Мир. 1978. 366 с.
- 3. Химия рутения / Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н. и др. Москва : Наука. 1965. 300 с.
- 4. Seddon E.A., Seddon R.R. The chemistry of ruthenium. Amsterdam etc. : Elsevier, 1984. 1373 p.
- 5. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. Минск : Университетское. 1990. 279 с.
- 6. Синицын Н.М., Борисов В.В., Козлов А.С. Термическая стабильность хлорорутената калия. *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27, № 11. С. 2854–2862.
- 7. Griffith W.P. The chemistry of rares platinum metals. London : Intern. Publ. 1967. 350 p.
- 8. Черняев И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Москва : Наука. 1964. 388 с.
- 9. Llopis J., Gamboa J.M., Alfayate J.M. Radiochemical study of the anodic corrsion of ruthenium. *Electrochimica Acta*. 1967. Vol. 12. N. 1. P. 57–65.
- 10. Loucka T. Potencial pH-diagrams for the ruthenium–water–chloride system at 25°C. *J. Appl. Electrochemistry.* 1990. Vol.20. N. 3. P. 522–523.
- 11. Duff C.M., Heath G.A. Stepwise ligand–additivity effects on electrod potencials and charge-transfer spectra in hexahalid mixed halid/nitrile, and hexakis(nitrile)

complexes of ruthenium(IV), (III) and (II). *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30. N. 11. P. 2522–2535.

- Hussey C.L., Barnard P.A., Sun I.W. et al. An electrochemical study of the ruthenium(III) and (IV) hexachlorometalates in a basic room temperature chloroaluminate molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 1991. – Vol.138. N. 7. P. 1886–1890.
- 13. Афанасьева М.В., Езерская Н.А. Окисление-восстановление хлоридных димерных комплексов рутения(IV) на платиновом электроде и определение рутения методом кулонометрии с контролируемым потенциалом. *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. №4. С. 789–793.
- 14. Езерская Н.А., Афанасьева М.В. Электрохимическое исследование димерного хлоридного смешановалентного комплекса рутения (IV,III). *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 37. №.10. С. 2223–2228.
- 15. Пшеницын Н.К., Езерская Н.А. Полярографическое изучение восстановления и окисления комплексных хлоридов рутения на платиновом электроде. *Журн. неорг. химии.* 1960. Т. 5. №.5. С. 1068–1073.
- 16. Бутакова Н.А., Оганесян Л.Б., Свирщевская Г.И., Шмелев В.И. Вольтамперометрическое исследование и потенциостатическое определение рутения(IV). *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. №.3. С. 516–520.
- 17. Пшеницын Н.К., Езерская Н.А. Синтез и полярографическое исследование комплексных хлоридов рутения. *Журн. неорг. химии.* 1961. Т. 6. №.3. С. 613–620.
- Башилов А.В., Федорова А.А., Рунов В.К. Восстановление рутения(IV) до рутения(III) в солянокислых водноспиртовых растворах под действием микроволнового излучени. *Журн. аналит. химии.* 2 000. Т. 55. №.12. С. 1250–1255.
- 19. Афанасьева М.В., Езерская Н.А. Исследование системы хлорокарбонильных комплексов Ru(III)/Ru(II) методом циклической вольтамперометрии. *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 48. №.12. С.1941–1945.
- 20. Афанасьева М.В., Езерская Н.А. Изучение электрохимических свойств хлорокарбонильных комплексов рутения(III) методом вольтамперометрии с платиновым вращающимся дисковым электродом. *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. №.10. С.1060–1062.
- Silverman M.D., Levy H.A. Polarographic studies of ruthenium in oxidation states IV,VI,VII and VIII. J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol.76. N. 12. P. 3319– 3321.
- 22. Joergensen C.K. Complexes of the 4d- and 5d- groups. II. Crystal field and electron-transfer spectra of rhodium(III) and iridium(III). *Acta Chem. Scan.* 1956. Vol. 10. P.500–518.

- 23. Adamson M.G. Evidence for Ru(II) chlorocomplexes in aqueous hydrochloric acid solutions and some oxidation-reduction reactions of ruthenium(II),–(III) and -(IV) chloro complexes. *Australian J. Chem.* 1967. Vo1.20. №.11. P. 2517–2524.
- Adamson M.G. The kinetic of some isotopic exchange reactions of anionic ruthenium(II), -(III) and -(IV) chloro-complexes in concentrated aqueous HCl solutions. J. Chem. Soc. 1968. – Vol.6. P. 1370–1377.
- Mercer E.E., Buckley R.R. Hexaaquoruthenium(II). *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4. № 12. P. 1692–1695.
- 26. Grundler P.V., Laurenczy G., Merbach A.E. Aspects of aqueous ruthenium(II) chemistry. *Chelvetica Chim. Acta.* 2001. Vo1.84. P. 2854–2867.
- 27. Rechnitz G. Preparation of ruthenium(II) by controlled potencial reduction. *Inorg. Chem.* 1962. Vol.1. N. 4. P. 953–954.
- Rechnitz G.A., Catherino H.A. Metal ion-solvent reactions. I. Kinetics of the oxidation of ruthenium(II) by water. *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4. N. 1. P. 112–114.
- 29. Bernhard P., Lenhmann H., Luci A. Synthesis ans properties of substituted ruthenium aqua complexes. *J. Chem. Soc.: Chem. Comm.* 1981. Vol.9. P. 1216–1217.
- 30. Zwieckel A.M., Creutz P. Charge-transfer spectra of ruthenium(II) complexes. *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. N. 11. P. 2395–2399.
- 31. Dumas P.E., Mercer E.E. Rates of hydrolisis of monomeric ruthenium(II) chloride complexes. *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. N. 3. P. 531–535.
- 32. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых растворах. Рутений, осмий. *Коорд. химия.* 2000. Т. 26. № 6. С. 403–411.
- 33. Тихонов И.Г., Бодня В.А., Алимарин И.П. Спектрофотометрическое исследование продуктов восстановления оксида рутения(VIII) в растворах соляной кислоты. *Вестник Моск. ун-та. Сер. хим.* 1978. Т. 19. №. 4. С. 463–466.
- Алимарин И.П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы. Москва : Наука. 1972. 616 с.
- 35. Joergensen C.K. Complexes of the 4d- and 5d- groups. II. Crystal field and electron-transfer spectra of ruthenium(II), iridium(III), iridium(IV), and platinum(IV). *Acta Chem. Scan.* 1956. Vol. 10. P. 518-534.
- 36. Connick R.E., Fine D.A. Identification of neutral ruthenium(III) chloride complexes: equilibriums involving neutral and cationic species. *J. Am. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. P. 3414-3416.
- 37. Hartmann H., Buschbeck C. Light absorption and magnetic behavior of complex compounds of trivalent ruthenium. Z. Physik. Chem. 1957. Vol. 11. P. 120–135.

- Taqui Khan M.M., Ramachandraian G., Shukla R.S. Ruthenium(III) chloride in aqueous solutions: kinetic of the aquation and anation reactions of chloro complexes. *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27. N. 19. P. 3274–3278.
- Taqui Khan M.M., Ramachandraian G., Rao A.P. Ruthenium(III) chloride in aqueous solutions: electrochemical and spectral studies. *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25. N. 5. P. 665–670.
- Taqui Khan M.M., Ramachandraian G., Shukla R.S. Ruthenium(III) chloride in aqueous solutions: effects of temperature, ionic strength and solvent isotope on aqueous and anation reactions of the chloro complexes. *Polyedron*. 1992. Vol. 11. N. 23. P. 3075–3081.
- 41. Комозин П.Н., Бернгардт Э.А., Беляева В.К., Маров И.Н. Строение и поведение комплексов Ru(III), Os(III) и Ir(IV) в растворах галогеноводородных кислот по даным ЭПР. *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40. № 3. С. 496–500.
- 42. Комозин П.Н. ЭПР замещенных галогенокомплексов Ru(III) и Os(III). Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 662–674.
- 43. Rard J.A. Chemistry and termodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds in aqueous species. *Chem. Rewiev.* 1985. Vol. 85. №1. P. 1–39.
- 44. Connick R.E. Advanses in the Chemistry of the Coordination Complounds. *Ed. Kirschner S.* 1961. N1. P. 15–19.
- 45. Мушкаев А.А., Иофа Б.З., Несмеянов Ан.Н. Роведения рутения(III) при экстракции некоторыми кислородосодержащими растворителями из солянокислых растворов. *Изв. высш. уч. завед. хим. технол.* 1975. Т. 18. № 7. С. 1090–1094.
- Connick R.E. Ruthenium(III) chloride complexes RuCl₂⁺. J. Am. Chem. Soc. 1960. – Vol. 82. P. 4187–4191.
- 47. Harzion Z., Navon G. Optical spectrum of hexaaquoruthenium(III) ion and its conjugate base. *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19. N. 8. P. 2236–2239.
- Cady H.H., Connick R.E. The determination of the formulas of aqueous ruthenium(III) species by means of ion-exchange resin: Ru⁺³, RuCl⁺² and RuCl₂⁺. J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 2646–2652.
- 49. Тихонов И. Г., Бодня В. А., Алимарин И. П. Спектрофотометрическое исследование продуктов окисления аквахлоридных комплексов рутения(III) в среде HClO₄. *Вестн. МГУ. Сер. хим.* 1975. Т. 16. № 6. С. 714–717.
- 50. Алимарин И.П., Шленская В.И., Бирюков А.А., Ефременко О.А. Состояние палладия(II), родия(III) и рутения(IV) в перхлоратных растворах. *Журн.* аналит. химии. 1970. Т. 25. № 10. С. 1965–1977.
- 51. Niedrash L.W., Tevebaugh A.D. The polarography of ruthenium(IV) in perchloric acid solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol.73. P.2500–2508.

- 52. Wehner P., Hindman J.C. The lower oxidation states of rutenium in asid perchlorate solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 3911–3918.
- 53. Шленская В.И., Бирюков А.А., Кадонцева В.М. Хлоридные комплексы рутения(IV) в растворах. *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17. №4. С. 1104–1110.
- 54. Пилипенко А.Т., Середа И.П., Семчинская З.А. Изучение прочности хлоридных комплексов рутения. *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16. №9. С. 2529–2531.
- 55. Бардин М.Б., Нгуен Ф.Т. Вольтамперометрия рутената. Исследование природы электрохимического процесса. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30. № 3. С. 549–555.
- 56. Большаков К.А., Синицын Н.М., Борисов В.В., Ефанов В.И., Пантюхина Н.А. Экстракция хлориновых комплексов рутения(IV) из солянокислых растворов. Уч. зап. МИХТХТ им. М. В. Ломоносова. 1970. Т. 1. №2. С. 35–41.
- 57. Большаков К.А., Синицын Н.М., Борисов В.В. К вопросу о химическом состоянии рутения(IV) в солянокислых растворах. *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17. №12. С. 3293–3299.
- Большаков К.А., Синицын Н.М., Борисов В.В., Васенова С.М. Комплексообразование [RuCl₆]²⁻ при экстракции алифатичексими аминами из солянокислых растворов. *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16. №7. С.1968– 1973.
- Алимарин И.П., Шленская В.И., Кураташвили З.А. Спектрофотометрическое исследование акватации соли К₄[Ru₂OCl₁₀]. *Журн. неорган. химии.* 1973. Т. 18. №2. С. 477–483.
- 60. Хвостова В.П., Пичугина Г.В., Алимарин И.П. Влияние катионного состава среды на процессы комплексообразования рутения(IV) с хлорид- и бромид-ионами. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 11. С. 2486–2492.
- 61. Шленская В.И., Пичугина Г.В., Хвостова В.П., Алимарин И.П. Спектрофотометрическое исследование равновесий в хлоридных растворах рутения (IV). Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 2. С. 268–271.
- 62. Юрченко Л.М., Несмеянов А.Н. Исследование состояния рутения(IV) в водных растворах методом ионного обмена. *Радиохимия*. 1979. Т. 21. № 5. С.720–722.
- 63. Юрченко Л.М., Несмеянов А.Н. Комплексообразование рутения(IV) с хлорид-ионами в водно-метанольных растворах. *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. № 3. С.515–518.
- 64. Алимарин И.П., Кураташвилли З.А. Исследование хлориднокислых растворов рутения(IV) спектрофотометрическим и электрофоретическим методами. *Сообщ. АН ГССР.* 1977. Т. 86. № 2. С. 349–352.

- 65. Deloume J.P., Duc G., Germaine T.D. Ruthenium(IV) complexes. Study of chloro complexes in solution by Raman spectroscopy. *Bull. Soc. Chem. (France).* 1981. Vol. 1. N. 3–4. P. 129–134.
- 66. Кузнецов В.В., Решетникова В.Н. Внешнесферная дентантность хлоридных комплексов осмия(IV) и рутения(IV) в косвенной спектрофотометрии. *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 3. С.283–286.
- 67. Прокофьева И.В., Федоренко Н.В. Комплексные хлориды платиновых металлов в растворах. *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. № 9. С.1348–1353.
- 68. Старик И.Е., Косицын А.В. Состояние малых количеств радиоэлементов в растворах. І. Состояние 3- и 4-валентного рутения в солянокислых растворах. *Журн. неорган. химии.* 1957. Т. 2. № 2. С.444–451.
- 69. Рысев А.П., Житенко Л.П., Алексеева И.И. Исследование состояния хлоридных комплексов рутения(IV) в солянокислых растворах кинетическим методом. *Журн. неорган. химии.* 1977. Т. 22. № 9. С. 2481–2487.
- 70. Маслов Е.И., Гончаров А.В., Кукушкин Ю.Н. Об устойчивости гексахлорорутенатного иона в хлоридных растворах. *Журн. неорган. химии.* 1976. Т. 21. №10. С.2856–2857.
- Brandstetr J., Krivanek M., Vrestal J. Radiometrishe bestimmung les loslichkeitsproductes von Rutenium(IV)-hydroxyl. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1961. Vol. 26. P. 2596–2604.
- 72. D'Olieslager W., Heerman L., Clarisse M. Depolymeryzation kinetics of tetrahydroxyruthenium ion [Ru₄(OH)₄]⁸⁺ and characterization of the reaction product: dimeric ruthenium(III) ion. *Polyhedron*. 1983. Vol. 2. N. 11. P. 1107–1110.
- Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Ахманова М.В., Дорофеева В.А. Гидролиз рутения(IV) в перхлоратных растворах. *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 10. С.1826–1834.
- Neikova E.A., Vasilev Kh. Spectrophotometric study of the composition of ruthenium(IV) chloride complexes. Докл. Болгар. AH. 1971. Vol. 24. N. 12. C. 1641–1644.
- 75. Максимов Н.Г., Шпигунова О.К. Гидролитические преобразования моногидрата декахлорооксадирутената(IV) калия в растворах кислородосодержащих кислот. *Журн. неорг. химии.* 1989. Т. 34. № 6. С. 1544–1548.
- Пшеницын Н.К., Гинзбург С.И. Восстаноление гидрокситетрахлорида четырех-валентного рутения, K₂[RuOHCl₅]. Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №2. С. 477–483.
- Маслов Е.И., Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Мельгунова Л.Г. Существование рутения в никелево-хлоридных и медно-сульфатных растворах электролитов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 2. С. 64–66.

- 78. Кукушкин Ю.Н., Маслов Е.И., Симанова С.А. Поведение рутения при анодном растворении никеле-рутениевого сплава в хлоридных растворах электролитов. *Журн. прикл. химии.* 1974. Т. 47. № 1. С. 57–61.
- 79. Башилов А.В., Кузьмин Н.М., Нестеров А.А., Рунов В.К. Состояние рутения(IV) и рутения(III) в солянокислых растворах при микроволновом излучении. *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. № 4. С. 743–751.
- 80. Woodhead J.L., Fletcher J.M. Chloro complexes of ruthenium. I. Groups formed by the reduction of ruthenium tetroxide with hydrochloric acid. *Atomic Energy Research Esteblishment (Harwell, Berckshire)*. 1962. P. 4123–4135.
- 81. Парамонова В.И., Латышев Е.Ф. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе VI. Исследование комплексообразования рутения(IV) в растворах соляной и хлорной кислот. *Радиохимия*. 1959. № 4. Т. 1. С. 458–464.
- Wehner P., Hindman J. The chloro complexes of ruthenium(IV). J. Phys. Chem. 1952. Vol. 1. P. 10–15.
- 83. Gortsema F.P., Cobble J.W. The chemistry of ruthenium(IV). I. Ruthenyl and the nature of Ru(IV) in perchloric acid solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. P. 4317–4321.
- 84. Gortsema F.P., Cobble J.W. The induced oxidation of bound water by ruthenium(IV). J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 5516–5524.
- 85. Вдовенко В.М. Лазарев Л.Н., Хворостин Я.С. О существовании иона рутения в водных растворах. *Журн. неорган. химии.* 1969. Т. 14. № 10. С. 2793–2796.
- 86. Вдовенко В.М., Лазарев Л.Н., Хворостин Я.С. Исследование растворов Ru(IV) в хлорной и серной кислотах. *Радиохимия*. 1965. Т. 7. № 1. С. 232–240.
- 87. Wallace R.M., Propst R.S. Studies of Ruthenium(IV) and its reduction products in perchlorate solutions. J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. № 7. P. 3779–3785.
- Schauwers J., Meuris F., Heerman L., D'Olieslager The electrochemical reduction of rutenium(IV) in perchloric asid solutions on platinum electrodes. *Electr. acta.* 1981. Vol. 26. N. 8. P. 1065–1071.
- Atwood D.K., De-Vries Th. Transformation of polymeric ruthenium(IV) to the monomeric species on ion exchange resin. J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 1509–1515.
- 90. Wallace R.M., Propst R.S. Studies of ruthenium(IV) and its reduction products in perchlorate solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91, N. 7. P. 3779–3785.
- 91. Вронська Л.В. Вольтамперометрія Ru(IV) в присутності оксикислот та її застосування в аналізі : дис. ... на здобуття канд. хім. наук: 02.00.02. Дніпропетровськ. 1999. 236 с.

- 92. Бирюков А.А., Шленская В.И., Рабинович Б.С. Влияние катионного состава ионной среды на кинетику комплексообразования рутения(IV) с хлорид- и бромид- ионами. *Журн. неорган. химии.* 1969. Т. 14. № 3. С.791–794.
- 93. Bosch Ojeda C., S×anchez Rojas F. Determination of rhodium: Since the origins until today Spectrophotometric methods. *Talanta*. 2005. Vol. 67. P. 1–19.
- 94. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Ленинград : Химия. 1984. 184 с.
- Schabmueller C., Loppow D., Piechotta G. et al. Micromachined sensor for lactate monitoring in saliva. *Biosensors and Bioelectronics*. 2006. Vol. 21. N. 5. P. 1770–1776.
- 96. Пилипенко А.Т., Пархменко Е.П. Фалендыш Н.Ф. Влияние состояния родия(III) в хлоридных растворах на его фотометрическое определение. *Журн. аналит. хим.* 1987. Т. 42. № 5. С. 912–917.
- 97. Ефременко О.А., Шленская В.И., Алимарин И.П. Методы получения водных растворов перхлората родия(III). Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 8. С.1673–1675.
- 98. Ефременко О.А., Шленская В.И., Алимарин И.П. Физико-химическое исследование растворов перхлората родия(III). *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1969. № 4. С. 740–745.
- Forrester J.S. Rhodium(III) in aqueous solutions. J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1979–1981.
- 100. Алексенко С.С., Гуменюк А.П., Муштвкова С.П.. Изучение состояния родия(III) в растворе хлороводородной кислоты методом капиллярного электрофореза. *Журн. аналит. хим.* 2002. Т. 57. №.3. С. 262–267.
- 101. Swamunathan K., Garris G.H. Kinetics and mechanism of the reaction of chloride ion with hexaaquorhodium(III) ion in acidic aqueous solutions. J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 83. P. 4411–4414.
- 102. Lin Y-L., Turos E. Rhodium-catalyzed cyclopropanations of allylsilanes and allylstannanes: the role of the silyl/stannyl group in trans-cis stereoselection. *Journ. of Organometal. Chem.* 2001. Vol. 630. P. 57–66.
- Terai H., Takaya H., Naota T. Rhodium-catalyzed direct aldol condensation of ketones: a facile synthesis of fused aromatic compounds. *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47. P. 1705–1708.
- Zhanhua M., Xuenuan L., Guohua Y., Chenguang L. Hydroformylation of mixed octenes catalyzed by supported rhodium-based catalyst. *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90. P. 1241–1246.
- 105. Katsaros N., Anagnostopoulou A. Rhodium and its compounds as potential agents in cancer treatment. *Critical Reviews in Oncology. Hematology*. 2002. Vol. 42. P. 297–308.

- Fine D.A. Spontaneous reduction of hexachloroiridat(IV) in aqueous solution. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. N. 8. P. 2731–2742.
- 107. Потехин В.В. Палладий содержащие аквакомплексные системы в реакциях каталитического окисления неорганических и органических веществ. Кинетика и механизм реакций : автореф. дис. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2009. 40 с.
- 108. R. Pfrepper. Möglichkeiten Der Wiedergewinnung Von Pd Aus Sekundären Rohstoffquellen. ZFIMitteilungen. *Akademie-Verlag*, Berlin. 1988. P. 3–292.
- A. V. Belyaev. Chemical-technological problems of platinum group metals during processing of exhausted nuclear fuel. *Zhurnal Strukturnoy Khimii*. 2003. Vol. 44. N. 1. P. 39–47.
- Elding, Lars Ivar. Palladium(II) Halide Complexes I. Stabilities and Spectra of Palladium(II) Chloro and Bromo Aqua Complexes. *Inorganica Chimica Acta*. 1972. Vol. P. 647–651.
- 111. Бусыгина Т.Е. Синтез и исследование свойств комплексныхт соединений палладия (IV). : Дис. ... канд. хим. наук. Казань. 1984.
- 112. Крылов А.В., Бахтиева Е.А., Сучков М.К. Кинетические характеристики процесса растворения PdCl₂ в водно-хлоридных растворах. *Вестник МИТХТ*. Т. 9. № 6. 2014. С. 95–98.
- 113. Золотов Ю. А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы : Сборник обзорных статей. Москва : *Едиториал УРСС*. 2003. 592 с.
- 114. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. Москва : Наука. 1972. 616 с.
- 115. Казакова В.И. Птицын Б.В. Журн. нерган. химии. 1962. Т.35. С. 196.
- 116. Кравчук Л.С., Стремок И.П., Маркевич С.В. Исследование состояния ионов палладия в водных растворах. *Журн. неорг. химии.* 1976. Т. 21. Вып. 3. С. 728–731.
- 117. Antyukhin P. I.. About correlation between solubility constants of metal hydroxides and formation constants of their neutral hydroxocomplexes. *Sibirskiy Khimicheskiy Zhurnal.* 1993. Vol. 1. P. 21–25.
- 118. Venkatesan K. A., Selvan B. R., Antony M. P., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Extraction of palladium (II) from nitric acid medium by imidazolium nitrate immobilized resin. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 86. P. 221–229.
- Kumaresan R., Sabharval K. N., Srinivasan T. G., Rao P. R. V., Dhekane G. Studies on the sorption of palladium using cross-linked poly(4-vinylpyridinedivinylbenzene) resins in nitric acid medium. *Solv. Extr. Ion Exchange*. 2008. Vol. 26. P. 643–671.
- 120. Zolotov Y. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. Analytical chemistry of platinum group metals. *Editorial URSS*. Moscow. 2003. P. 16–88.

- 121. Shmidt V. S., Shorokhov N. A., Vashman A. A., Samsonov V. E. Study of complex Pd(NO₃)₂*(H₂O)₂. *J.Inorg. Chem.* Moscow. 1982. Vol. 27. N. 5. P. 1254–1256.
- 122. Umland F., Janssen A., Thierig D., Wünsch G. Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern. *Akademische Verlagsgesellschaft*. Frankfurt am Main. 1971. P. 364–365.
- Kononova Olga N., Goryaeval Nataliya G., Dychko Olga V. Ion exchange recovery of palladium(II) from nitrate weak acidic solutions. *Natural Scince*. 2009. Vol. 1. N. 3. P. 166–175.
- 124. Cotton F.A., Wilkinson G., Bochmann C.A. Advanced Inorganic Chemistry. VI Eddition : *A Wiley Interscience Publication*. USA. 1999. 1355 p.
- 125. Синицин Н.М., Борисов В.В., Козлов А.С., Кравченко В.В., Проходцева Л.И. Ситез и исследование K₄[Ir₂Cl₁₀]. *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27. № 1. С. 164–171.
- 126. Fergusson J.E., Rankin D.A. The chloro and bromo complexes of iridium(III) and iridium(IV). I. Preparation. *Aust. J. Chem.* 1983. Vol. 36. № 5. P. 863–869.
- 127. Steinebach H.J., Preetz W. Preparation and spectroscopic characterization of nona-halogenodiiridates(III), [Ir₂X₉]³⁻, X = C1, Br. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1985. Vol. 530. P. 155–162.
- 128. Кравцов В.И., Петрова Г.М. Гальваностатическое исследование процессов суммарного обмена зарядов хлоридных комплексов иридия. Докл. АН СССР. 1964. Т. 164. № 2. С. 433–436.
- 129. Poulsen I.A., Garner C.S. A thermodynamic and kinetic study of hexachloro and aquopentachloro complexes of iridium(III) in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84. P. 2032–2037.
- Cabral P.M. Peixoto. Radiochemical processes in iridium complexes. Products from (n, γ) process in sodium chloroiridate and chloroiridite. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. Vol. 26. N. 10. P. 1657–1669.
- 131. Blasius E., Preetz W., Schmitt R. Anion exchange of platinum-metal chlorocomplexes in solution. J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 19. P. 115–132.
- Chang J., Clifford S. Kinetics of aquation of aquopentachloroiridate(III) and anation of diaquotetrachloroiridate(III) anions. *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4. N. 2. P. 209–215.
- 133. El-Amady A.A., Bounsall E.J., Garner C.S. Kinetics of aquation of cis- and trans-diaquotetrachloroiridate(III) anions and anation of 1,2,6-triaquotrichlor oiridium(III). *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. N. 1. P. 79–86.
- 134. Van Ooji W.J., Houtman J.P.W. Szilard-chalmers reactions in the hexahalocomplexes of iridium. III. Annealing effects. *Radiochim. Acta*. 1974. Vol. 21. N. 3–4. P. 142–147.

- 135. Кукушкин Ю. Н., Соболева М.С. Поведение гексахлороиридата(III) в водных растворах. *Журн. неорг. химии.* 1987. Т. 17. № 4. С. 1185–1187.
- 136. Алексеева И.И., Романовская Л.Е., Козлов А.С. Кинетическое исследование акватации хлорокомплексов иридия(III),(IV). Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2737–2741.
- 137. Коваленко Н.Л., Рогин Н.Я., Мальчиков Г.Д. Гидролиз хлоридных комплексов иридия при высоких температурах. *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27. № 4. С. 986–989.
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Москва : Мир. 1987. Ч. 1. 491с.
- 139. Бусько Е.А., Бурков К.А., Калинин С.К. Комплексообразование иридия(III),(IV) в хлоридных растворах. *Журн. аналит. химии.* 1974. Т. 29. № 2. С. 340–352.
- 140. Joergensen C.K. Inorganic Complexes. London : Academic Press. 1963. 220 p.
- 141. Калинина В.Е., Шведова Л.В., Яцимирский К.Б. Исследование равновесия в растворах хлороиридата(IV) кинетическим методом. *Журн. неорг. химии*. 1971. Т. 16. № 5. С. 1377–1383.
- 142. Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Исследование хлоридных комплексов в системе иридий-перхлорат-хлорид. *Укр. хим. журн.* 1976. Т. 42. № 12. С. 1310–1314.
- 143. Зимина С.М., Цаюн Г.П., Кравцов В.И., Смирнова Л.Я. Исследование кинетики и равновесия акватации гексахлоридных комплексов иридия(III) в растворах концентрированых кислот. Электрохимия. 1979. Т. 15. № 14. С.578–581.
- 144. Смирнова Л.Я., Нгуен Т.М., Цаюн Г.П. Потенциометрическое исследование асоциации ионов натрия с гексахлоридными комплексами иридия(III) и соотношения акватации полученных ионных пар. Электрохимия. 1978. Т.14. № 2. С. 290–293.
- 145. Андреянов А.Д., Иофа Б.З., Несмеянов Ан.Н. Спектрофотометрическое изучение состояния иридия(IV) в растворах соляной кислоты. *Вестн. Моск. ун-та.* 1975. № 3. С. 306–309.
- Fine D.A. Iridium(III) and (IV)-chloride system in acid solution. *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. № 4. P. 1014–1016.
- 147. Музыкантова З.А., Новоселов Р.И. Механизм восстановления гексахлороиридата натрия хлорид-ионами. Изв. Сибир. Отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Т. 6. № 3. С. 38–44.
- 148. Кравцов В.И., Цаюн В.П. Потенциометрическое исследование реакций акватации гексахлоридных комплексов иридия(III) и иридия(IV) в растворах кислот. Электрохимия. 1970. Т. 6. № 9. С. 1434–1437.

- 149. Sloth E.N., Garner C.S. Exchange of radioiridium between haxachloroiridate(III) and haxachloroiridate(IV) ions. J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 3. P. 711–716.
- 150. McMalcon M.R., McKenzie A., Richens D.T. J. Kinetic studies of the complexation of oxalate to hexaaquairidium(III). J. Chem. Soc. Dalton Translation. Inorg. Chem. 1955. Vol. 77. P. 1440–1444.
- 151. S.E. Castillo-Blum, D.T. Richens, A.G. Sykes. Oxidation of hexaaquairidium(III) and related studies: preparation and properties of iridium(III), iridium(IV), and iridium(V) dimers as aqua ions. *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. P. 954–960.
- 152. S.E. Castillo-Blum, D.T. Richens, A.G. Sykes. New aqua ions of iridium in oxidation states (III),(IV), and (V). J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1986. Vol. 14. P. 1120–1121.
- 153. Campbell N.J., Davis V.A., Griffith W.P. et al. Preparation and vibrational spectra of $[OsX_6]^{3-}$ (X = Cl, Br, or I) and of other platinum-group hexahalogeno-complexes. *Journ. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985. P. 1673–1675.
- 154. Jørgensen C.K. Absorption Spectra of Osmium(III), Osmium(IV) and Platinum(VI) Mixed Halide and Hexaiodide Complexes. *Acta Chem. Scand.* 1962. Vol. 16. № 4. P. 1043–1048.
- 155. Большаков К.А., Синицын Н.М., Бондарь Н.М. О химическом состоянии осмия в солянокислых средах. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1974. № 2(4). С. 38–43.
- 156. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Чмиленко Т.С. Хімічний стан та форми існування Осмію в розчинах-аналітах, що підготовлені для хімічного аналізу. *Вопр. хим. хим. техн.* 2007. № 5. С. 21–27.
- 157. Комозин П.Н., Бернгардт Э.А., Беляева В.К., Маров И.Н. Строение и поведение комплексов Ru(III), Os(III) и Ir(IV) в растворах галогеноводородных кислот по даным ЭПР. Журн. неорг. хим. 1995. Т. 40. № 3. С. 496–500.
- Jørgensen C.K. Electron transfer spectra of hexahalide complexes. *Mol. Phys.* 1959. Vol. 2. N. 3. P. 309–332.
- 159. Jørgensen C.K. Reflection spectra of (alkali metal, thallium (I), silver (I)) iridium(IV) hexachlorides. *Mol. Phys.* 1961. Vol. 4. N. 3. P. 235–239.
- Jørgensen C.K., Brinen J.S. Far ultra-violet absorption bands of osmium (IV), iridium (IV), platinum (IV) hexahalides. *Mol. Phys.* 1962. Vol. 5. N. 5. P. 535– 536.
- 161. 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. хим.* 1975. Т. 30. № 10. С. 2007–2018.
- 162. Синтез комплексних соединений металлов платиновой группы : справочник / Под. ред. И.И. Черняева. Москва : Наука. 1964. 388 с.

- Turner A.G., Clifford A.F., Ramachandra Rao C.N. Crystallographic Data. 174. Potassium Hexachloro-osmate, K₂OsCl₆, and Potassium Hexabromo-osmate, K₂OsBr₆. *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30. N. 10. P. 1708–1709.
- 164. Van Loon J.C., Barefoot R.R. Determination of the Precious Metals. Selected Instrumental Methods. Chichester, UK : J. Wiley and Sons. 1991. 276 p.
- Jørgensen C.K. Reflection Spectra of Rhenium(IV), Osmium(IV) and Iridium(IV) Hexahalides. *Acta Chem. Scand.* 1963. Vol. 17. N. 4. P. 1034–1042.
- 166. Jørgensen C.K. Vibrational Structure and Solvent Effects on an Intra-subshell Transition of Osmium(IV) Hexachloro Ions. *Acta Chem. Scand.* 1962. Vol. 16. N. 4. P. 793–798.
- 167. Москвин Л.Н., Шматко А.Г. Кинетика реакций замещения лигандов [OsCl₆]²⁻ и [Os(H₂O)Cl₅]⁻ в растворах HCl. Журн. *неорг. хим.* 1988. Т. 33. N. 3. C. 1229–1234.
- 168. Jezowska-Trzebiatowska B., Hanuza G., Wojciechowski W. The structure of the osmium(IV) diamagnetic complex (NH₄)₄[Os₂OCl₁₀]H₂O and its hydrolysis products. Magnetic and spectroscopic properties. *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. N. 11. P. 2701–2707.
- 169. Буслаева Т.М., Симанова С.А.Состояние платиновых металлов в солянокислых растворах. Рутений, осмий. Коорд. хим. 2000. Т. 26. № 6. С. 403–411.
- 170. Москвин Л.Н., Григорьев Г.Л., Красноперов В.М. Экстракция осмия(IV) трибутилфосфатом из солянокислых и солянокисло-сернокислых растворов. Журн. *неорг. хим.* 1983. Т. 28. № 12. С. 3119–3124.
- 171. Хвостова В.П., Кадырова Г.И., Алимарин И.П. Исследование состояния осмия (IV) в солянокислых растворах. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 11. С. 2418–2422.
- 172. Miano R.R., Garner C.S. Kinetics of Aquation of Hexachloroosmate(IV) and Chloride Anation of Aquopentachloroosmate(IV) Anions. *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4. N. 3. P. 337–342.
- 173. Fayer G.H. Behavior of Osmium during Evaporation of Hydrochloric Acid Solutions of Chloroosmate. *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37. N. 2. P. 296–298.
- 174. Kulprathipanja S., Hnatovich D.J., Treves S. The hydrolysis and radiolysis of ¹⁹¹Os hexachloroosmate(IV). *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. Vol. 39. N. 6. – P. 933–935.
- 175. Хомутова Е.Г., Хворостухина Н.А., Алексеева И.И. Устойчивость и каталитическая активность различных соединений осмия в разбавленных растворах. *Журн. аналит. хим.* 1984. Т. 39. № 6. С. 1099–1104.
- 176. Алексеева И.И., Громова А.Д., Дермелева И.В. и др. Исследование каталитической активности разбавленных растворов осмия. *Журн. аналит. хим.* 1975. Т. 30. № 1. С. 22–27.

- 177. Kim E.E., Eriks K., Magnuson R. Crystal structures of the tetraphenylphosphonium salts of hexachloroosmate(V) and hexachloroosmate(IV), $[(C_6H_5)_4P]OsCl_6$ and $[(C_6H_5)_4P]OsCl_6$. *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23. N. 4. P. 393–397.
- Bremard C., Mouchel B. Electrochemistry of trans-dioxotetrachloroosmate(VI). Reduction mechanism, a new route to aquachloroosmate(III) and -(IV) species. *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. N. 5. P. 1810–1820.
- Rao C.R.M., Reddi G.S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. N. 9. P. 565–586.
- Elding L.I. Stabilities opf platinum(II) chloro and bromo complexes and kinetics for anation of the tetraaquaplatinum(II) ion by halides and thiocyanate. *Inorg. Chim. Acta.* 1978. Vol. 28. N. 2. P. 255–262.
- Mestre I.M., Montagu T.X., Ruiz M., Victori L. Calculation of the stability constants of platinum(II) chloro–complexes in aqueous medium. *Afrinidad*. 1982. Vol. 39. N. 382. P. 484–489.
- Dreyer R., Dreyer G. The hydrolisis of K₂[PtCl₆] in aqueous solutions. Z. Chem. 1963. Vol. 3. P. 151.
- 183. Гринберг А.А., Гельфман М.И. Стойкость комплексных соединений бивалентной платины. Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. № 5. С. 1081–1083.
- 184. Кравцов В.И., Смирнова Л.Я. Потенциометрическое определение ступенчатых констант комплексов [PtCl₄]²⁻ и [PtCl₆]²⁻ в сульфатнокислых растворах. Электрохимия. 1970. Т. 6. № 12. С. 1813–1817.
- 185. Шульман В.М., Дубинский В.И. Стойкость гексахлороплатинана в водных растворах. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1966. № 1. С. 25–31.
- 186. Ginstrup O., Leden I. Emf. Measurements on the system of platinum(IV)/ platinum(II) in a chloride ion medium at 60 deg. *Acta Chem. Scand.* 1968. Vol. 22. N. 4. P. 1163–1170.
- 187. Ito H., Fujita G., Saito K. Absorption spectra and circular dichroisms of metal complexes. I. Platinum(II), palladium(II) and gold(III)-complexes containing optically active diamines. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1967. Vol. 40. № 11. P. 2584–2591.
- Elding L.I., Olsson L.F. Electronic absorption spectra of square-planar chloroaqua and bromo-aqua complexes of palladium(II) and platinum(II). J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82. N. 1. P. 69–74.
- Elding L.I., Leden I. Stewise dissociation of the tetrachloridoplatinate(II) ion in aqueous solution. I. Equilibrium at 25 °C. *Acta Chem. Scand.* 1966. Vol. 20. N. 3. P. 706–715.
- 190. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. Москва : Высш. школа. 1985. 455 с.

- 191. Николаева Н.И., Птицин Б.В., Пастухова Е.Д. Гидролиз хлороплатината калия. *Журн. неорган. химии.* 1965. Т. 10. № 5. С. 1058–1061.
- 192. Elding L.I., Gustafson L. Kinetic and mechanism for chloride anation of some platinum(IV) aqua complexes in the presence of platinum(II) // *Inorg. Chim. Acta.* 1976. – Vol.19. N. 1. P. 31–38.
- 193. Carr C., Goggin P.L., Goodfelow R.I. A platinum-195 NMR study of the solvolysis products of hexachloroplatinate(IV). *Inorg. Chim. Acta.* 1984. Vol. 81. N. 2. P. L25–L26.
- 194. Калабина Л.В. Состояние палладия(II) и платины(IV) в растворах минеральных кислот и некоторых комплексообразующих реагентов : автореф. дис. ... канд. хим. наук: 0.2.071 (02.00.02). Киевский политех. ин-т. Киев. 1971. 29с.
- 195. Elding L.I. Kinetics for anation of aquapaladate(II) complex. *Inorg. Chim. Acta*. 1975. Vol. 15. N. 3. P. L9–L11.
- 196. Балашов К.П., Блинов И.И., Шагисултанова Г.А. Кислотно-основные свойства хлоридных комплексов платины(III). *Журн. неорг. химии.* 1987. Т. 32. № 10. С. 2470–2474.



2.1. Характеристика аналітичних методів визначення платинідів

У літературі описано достатньо методів визначення платинідів у широких концентраційних межах. Проте правильність і відтворюваність результатів їх визначення залежать від багатьох чинників. Насамперед впливає різноманітність їх форм існування у розчинах, але не всі реагенти здатні реагувати зі всіма формами існування платинідів, які часто різняться за реакційною здатністю, схильністю до редокс-процесів та переходу в аналітично визначену форму. З іншого боку, платиніди є в найбільш поширених природних матеріалах, відходах виробництв та інших об'єктах супутніх іонів, у тому числі й платинових металів, що своєю чергою впливає на селективність їх визначення. Тому порівняно небагато з відомих методик дають змогу отримати надійні та правильні результати визначення платинідів у складних об'єктах без їх попереднього розділення чи концентрування.

Незважаючи на розвиток і широке застосування фізичних методів аналізу платинових металів, спектрофотометричні методи і надалі посідають важливе

місце у більшості лабораторій, які здійснюють контроль продукції, відходів виробництва чи досліджують складні природні платиновмісні об'єкти, завдяки їх експресності, доступності реагентів, можливості автоматизації аналізу та широкому діапазону визначуваних концентрацій металів платинової групи. Основним недоліком переважної більшості спектрофотометричних методик визначення платинідів є їх невисока селективність, що своєю чергою не дає змогу визначити окремі платиніди в сумісній присутності [1]. Особливо цікаві методи визначення родію та іридію, рутенію та осмію, паладію та платини у присутності один одного. Однак, з огляду на подібність їх властивостей утруднюється знаходження вибіркових реагентів. Ця властивість реагентів істотно підвищується екстракцією забарвлених сполук органічними розчинниками. Під час ектракції зменшується мінімальне визначення кількості елементів через можливість концентрації їх в малому об'ємі. Найбільшу кількість вибіркових реагентів запропоновано для паладію, оскільки його сполуки більш реакційноздатні, ніж сполуки інших металів і взаємодіють з реагентами за кімнатної температури, тоді як осмій – переважно за нагрівання [2].

У спектрофотометричних методиках визначення платинідів використовується широке коло реагентів, переважно органічних, які зазвичай, містять різні функціонально-аналітичні групи (S=, -SH, -OH, -NH₂, =NH, ≡N, -SO₂OH, -COOH) і є представниками різноманітних класів (табл. 2.1–2.6) [1–96]. Величина молярного коефіцієнта світлопоглинання забарвлених сполук залежно від вибору реагента коливається в межах 10³–10⁵ л·моль⁻¹·см⁻¹. Відомостей щодо використання комплексних сполук з неорганічними лігандами є порівняно небагато [1, 12, 97–103].

Кінетичні та каталітичні методи аналізу осмію, іридію та родію пов'язані з їх здатністю бути ефективними каталізаторами (часто саме у лужному середовищі) процесів окиснення органічних і неорганічних речовин та можливістю легко змінювати ступінь окиснення. Це одні з найчутливіших (до 10⁻⁷ мкг/мл) методів їх визначення. Раніше, ніж для решти платинових металів, найбільша кількість каталітичних методів розроблена саме для осмію, проте і для родію та іридію багато таких методів, які дуже часто характеризуються хорошою селективністю по відношенню до інших елементів (табл. 2.1) [1, 3, 104–144].

Для визначення платинідів розроблено низку вольтамперометричних методик, які базуються на відновленні їх комплексів електродах, наприклад ртутному крапаючому електроді (р.к.е.), або на вимірюванні висоти каталітичної хвилі відновлення водню [1, 3, 145–168].

У реальних об'єктах "багатих" на вміст платинідів для визначення їх міліграмових кількостей використовують гравіметричні методи, проте вони потребують значних затрат часу [1, 3, 169–175]. З метою аналізу високочистих природних і промислових матеріалів на вміст платинових металів використовують емісійний спетральний аналіз [176–178].

Атомно-абсорбційне визначення металів платинової групи проводять, як правило, з використанням високотемпературного полум'я за резонансними лініями (290,9 нм для осмію, 285,0 нм для іридію та 343,5 нм для родію) [1, 179–184]. Часто атомно-абсорбційне визначення поєднують з попереднім концентруванням, зокрема сорбцією чи екстракцією, що дає підстави отримати однотипні матриці при аналізі різних об'єктів за відсутності стандартних зразків і дає можливість уніфікувати умови аналізу проб різного складу [185–193]. Відомі також методи люмінесцентного та флуориметричного визначення *Os, Ir, Rh* [194–197].

Хроматографічні [198–203], кулонометричні [1, 3, 204–211], радіоактиваційні методи є одними з найчутливіших методів визначення платинідів у породах, мінералах, рудах, метеоритах, сплавах, а особливо – при визначенні мікродомішок у високочистих металах [212–216].

З метою стандартизації розчинів платинових металів у широкому діапазоні концентрацій (від мкг/мл до мг/мл) найчастіше застосовують титриметричні методи з різними способами фіксування точки еквівалентності (візуально, спектрофото, потенціо- і амперометрично) [3, 171, 217–222]. В основу всіх титриметричних методів визначення родію, осмію та іридію лежать виключно процеси окисненнявідновлення, які у разі правильно вибраних реагентах і умовах відбуваються із достатньою швидкістю. Для осмію та іридію титриметричних методів визначення значно більше, що пов'язано з легкістю їх переходи ускладнені через нижче значення в інший порівняно з родієм, для якого такі переходи ускладнені через нижче значення величини його редокс-потенціалів. Також недоліком таких методів є селективність, яку можна покращити раціональним вибором титранта [1, 3].

2.1.1. Методи визначення рутенію

Визначення рутенію спектрофотометричним методом проводять за оранжево-червоним забарвленням рутенату і зеленим забарвленням перрутенату після поглинання оксиду рутенію розчином лугу та за допомогою забарвлених розчинів сполук *Ru(IV, III, II)* з органічними лігандами різних класів, що містять нітроген чи сульфур [1]. Умови утворення комплексів рутенію, їх спектрофотометричні характеристики наведені в табл. 2.1.

У 2003 р. запропоновано спектрофотометричне визначення рутенію за реакцією з 1,10-фенантроліном у розчинах нітрозопентахлорорутената(III)

амонію ($NH_4RuNOCl_3$) при спільній присутності нітрозо- та аквахлоридних комплексів, у розчинах сульфатних комплексів з використанням мікрохвильового випромінювання. Склад утвореного комплексу відповідає трис-(1,10-фенантролін)рутенату(II) {[$Ru(Phen)_3$]_}. Тривалість комплексоутворення зменшена в десятки разів (до 5 хв) порівняно зі звичайним прогріванням, досягнуто 100% вихід комплексу. У присутності *HCl* перехід нітрозоформ в аквахлоридні форми рутенію при мікрохвильовому випромінюванні неефективний. З'ясовано, що [$RuNOCl_3$] лабільніший в реакціях комплексоутворення рутенію з 1,10-фенантроліном під дією мікрохвильового випромінювання, ніж димер [Ru_2OCl_{10}]. Незалежно від концентрації H_2SO_4 (1,7–12 M) у вихідних розчинах у мікрохвильовому полі можливий перехід сульфатних комплексів рутенію в більш лабільні хлоридні комплекси [223].

2.1.2. Методи визначення родію

У спектрофотометрії родію невизначеність спричинена процесом гідролізу сполук родію за нагрівання їх розчинів і низької кислотності (pH = 4–8). Схильність до гідролізу і чутливістю до зміни концентрації електролітів пояснюють труднощі, з якими стикаються хіміки під час розробки спектрофотометричних методів визначення платинідів. Щоб достатньою мірою визначити іони металів у розчині потрібні знання щодо процесів розчинення платинових металів. З платинових металів тільки паладій і родій можуть бути кількісно розчинені в одній з мінеральних кислот. Концентрована сульфатна кислота – це єдина мінеральна кислота, яка розчиняє родій під час нагрівання до її парів, тому перевагу надають спектрофотометричним методам аналізу таких сульфатнокислих розчинів. Однак не завжди можна ототожнювати розчини зі спеціально доданими сульфатами з розчинами, отриманими після випарювання з сульфатною кислотою до її парів, особливо, коли вони містять і супутні метали [1, 3].

Серед відомих промислових продуктів, що містять платиніди, родій є в порівняно малих кількостях і майже завжди разом з іридієм. За кислотної обробки при пробірному аналізі сплавів і корольків залишається нерозчинний залишок, який містить малі кількості родію та іридію [144, 161]. Поділ цих двох металів – найважче завдання в аналізі платинідів. Тому спектрофотометричні методи, в яких визначенню родію не заважає іридій, особливо цінні.

Спектрофотометричне визначення комплексів родію зі станум(II) хлоридом у розчині показало, що залежно від концентрації металу, стануму, кислоти, хлорид-іонів і температури утворюються різні сполуки, які стійкі в концетрованих розчинах 0,1 М металів. Червоний комплекс має дві смуги поглинання з максимумом в області 296 ($\varepsilon = 4,88 \cdot 10^4$) і 469 нм ($\varepsilon = 3,97 \cdot 10^3$), жовтий комплекс має дві смуги з максимумом поглинання за 314 і 420 нм ($\varepsilon = 2,78 \cdot 10^4$) [1, 345].

Оптимальним способом лабілізації родію в аналітичних системах є переведення його в карбонілхлорид за допомогою буферної ацетатно-спиртової суміші з рH = $5,2\pm0,4$ і введенням до розчину лимонної кислоти для маскування залишиків феруму. Для кількісного визначення родію у формі карбонілхлориду придатний вуглецевий наноматеріал УПМ «Таун» [347].

Для визначення 3,5–34 мкг/мл родію можна використовувати гіпохлорит натрію. Дослідники Ері і Ф. Янг провели спектрофотометричне дослідження синіх розчинів, що утворюються під час взаємодії родію за високого надвишку гіпохлоритом натрію в області pH = 4,7–7,2. Добре відтворювані результати отримують при швидкому введенні реагентів і вимірювання світлопоглинання через одну годину. Забарвлені розчини характеризуються максимумом світлопоглинання за 665 нм. Методика допускає наявність у значних кількостях платини і паладію, однак значно заважає іридій. Купрум і кобальт заважають, якщо їх вміст приблизно дорівнює вмісту родію [1].

Аналітична реакція родію з органічними реагентами (амінами, азосполуками, оксимами, амінонітрозофенолами, амінонітрозонафтолами, гетероциклічними сполуками, кислотами аліфатичного і ароматичного ряду) відбувається за функціональними групамами за донорно-акцепторними зв'язками [1, 3, 96, 140, 164]. Найстійкішими є комплекси родію з сульфовмісними сполуками (тіокислоти, тіоспирти, тіокетони, тіазоли), які утворюються на основі незаповнених d-орбіталей металу та електронної структури атома сульфуру, що допускає утворення π -дативного зв'язку [1, 163–165]. Однак механізм реакції, кінетика, термодинаміка утворених сполук, окисно-відновний потенціал, їх будова часто відсутня або дані обмежені [1, 44, 140, 210].

Спектрофотометричні реагенти добре зарекомендовані в реакціях з перехідними металами тіазоліл- і піридилазосполуки групи ТАН-ПАН [346] та ТАДАФ (6-(2-тіазолілазо)-3-диетиламінофенол) [348]. Останній реагент дає з родієм найчутливіший та контрастні реакції порівняно з іншими вивченими реагентами групи ТАН-ПАН. Родій в отриманому розчині визначають спектрофотометрично за допомогою ТАДАФ за $\lambda = 590$ нм. Нижня межа визначення родію – 0,5 мкг/25 см³, Sr = 0,003–0,03 [348].

Для визначення мікрокількостей *Rh(III)* пропонують багато основних барвників: тіазинового ряду тетраметилтіонін, триметилтіонін, диметилтіонін, метіонін, з акридинового ряду – акридіновий жовтий і піронін «Б» з оксинового

ряду [3, 164, 359]. У 2013 році запропонований новий екстракційноспектрофотометричний метод визначення мікрокількостей Rh(III) диазиновим барвником сафранін «Т» в хлориднокислому середовищі дихлоретаном. Максимальне видалення ІА тетрахлорродіата(III) СФ «Т» простежується за pH = 2,0 (*HCl*), концентрації 1,0–2,0 мл 0,05%-го розчину СФ «Т». За оптимальних умов розчинів $[Rh(H_2O)_2Cl_4]$ – форма, яка у водній фазі як слабка кислота взаємодіє з катіоном основного барвника диазинового ряду СФ «Т», який має +1 заряд та утворює іонний асоціат. Реакція взаємодії відбувається за рівнянням:

$$H[Rh(H_2O)_2Cl_4] + RCl = R[Rh(H_2O)_2Cl_4] + HCl_{, (2.1)}$$

де RCl – молекула СФ «Т».

Мольне співвідношення компонентів в іонному асоціаті тетрахлорродіата(III) до молекули СФ «Т» дорівнює 1:1, його молярний коефіцієнт поглинання $\varepsilon = 5,0 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Визначенню не заважають *Au(III)* і *Pd(II)*. Утворений іонний асоціат кількісно екстрагується в органічну фазу впродовж 0,5–1,0 хв з фактором вилучення R = 92,6%. Оптична густина екстрактів тетрахлорродіата(III) з СФ «Т» зберігається впродовж 60 хв. Діапазон визначуваних концентрацій *Rh(III)* з СФ «Т» становить 0,73 – 14,7 мкг/10мл [359].

Як чутливі та досить селективні аналітичні реагенти зарекомендували флавоноїди – морин (Мор) та кверцетин (Кв), які поширеними представниками великого класу природних поліфенольних сполук та використовуються для визначення багатьох іонів металів [5–7]. Комплекси морину та кверцетину з іонами Rh(III) можна ефективно застосовувати під час кількісного визначення іонів цього металу в складних об'єктах [351–353].

2.1.3. Методи визначення паладію

У спектрофотометрії паладію використовують двокомпонентні забарвлені комплексні сполуки з органічними реагентами, що дають змогу визначати тисячні, соті частки мікрограма на мілілітрів розчину [12–16]. Серед реагентів перспективними для визначення паладію є 2-нітрозо-1-нафтол, нітрозодифеніламін з молярними коефіцієнтами світлопоглинання є = $2 \cdot 10^4$, однак *Pt(II)* і *Au(III)* створюють перешкоди у визначенні паладію. Крім цього, реакції комплексоутворення відбуваються в слабкокислих розчинах, тому перешкоди під час аналізу здійснюють також легкогідролізовані іони металів. Для інших реагентів, наприклад диметилгліоксиму, забарвлена сполука паладію малочут-

лива ($\varepsilon = 1, 5 \cdot 10^3$), що ускладнює застосування цього реагенту для визначення мікрокількостей паладію. Широке використання мають реагенти трифенілметанового ряду (еріохромцианін R, $\varepsilon = 9, 6 \cdot 10^4$) []. Серед азореагентів відносно чутливих до паладію є сульфонітрофенол М ($\varepsilon = 8, 0 \cdot 10^4$). Більш чутливими є п-нітрозодиетиланілін, нітрозодибензиланілін ($\varepsilon = 1, 1 \cdot 10^5$) та кетон тіо-Міхлера [4,4>-біс(диметиламіно)тіобензофенон] ($\varepsilon = 1, 6 \cdot 10^5$) [3].

У 2016 році запропонований новий спектрофотометричний метод визначення паладію з тіопірином (1-феніл-2,3-диметил-5-тіопразолон), що є аналогом кисневмісного антипірину, добре розчинного у воді і розчинах кислот. Комплексна сполука паладію з тіопірином жовтого кольору має інтенсивно забарвлену смугу світлопоглинання за довжини хвилі 335 нм ($\varepsilon = 4, 1 \cdot 10^4$). Склад комплексу паладій-тіопірин в середовищі 0,1н H₂SO₄ становить 1:3. При цьому тіопірин не утворює забарвлених сполук з лужними і лужно-земельними металами, а також родієм, іридієм, платиною [358].

Застосування гібридних екстракційно-спектрофотометричних методів дає змогу отримати потрійні комплекси і підвищити чутливість визначення паладію. Під час екстрагування потрійний комплекс паладію з піридином і кислотним барвником бенгальська троянда має високий молярний коефіцієнт світлопоглинання ($\varepsilon = 1,25 \cdot 10^5$). У флотаційному методі використовують бромід і родамін 6G ($\varepsilon = 3,0 \cdot 10^5$). Найбільш стабільні дитизонати (*Pt, Pd* з дифенілтіокарбазоном) екстрагують з сильнокислих розчинів, але їх термодинамічна стійкість потребує тривалого струшування з органічним розчином дитизону [1, 3].

Автори Т. Н. Симонова, В. А. Дубровіна запропонували екстракційну систему ПЕГ2000-NaCl- (NH₄), SO₄-H₂O для вибіркового вилучення хлоридних комплексів *Pd(II)* і його спектрофотометричного визначення в екстракті. Хлоридний комплекс паладію майже повністю вилучається ПЕГ (R = 99%), етанолом та ізопропанолом – на 40 і 25%, відповідно. Максимальне вилучення Pd(II) простежується в широкому інтервалі кислотності середовища і концентрації хлорид-іонів: cH⁺ = $2 \cdot 10^{-2} - 1,0$ M, c_{cl} = $2,5 \cdot 10^{-3} - 2,3$ M. У спектрі світлопоглинання екстракту Pd(II) (cH⁺ = 0,25 M, c_{Cl} = 0,25 M) простежується максимум при 470 нм, характерний для комплексу [PdCl]²⁻ у водних розчинах. Збільшення оптичної щільності екстракту тричі порівняно з водною фазою пов'язано з абсолютним концентруванням. В ІЧ-спектрі екстракту Pd(II) порівняно холостою пробою в області 500-4000 см-1 простежується збільшення інтенсивності смуги в області ~ 3400 см⁻¹, що відповідає коливанням ОН⁻-груп молекул води, що може бути пов'язано з уведенням води до складу екстрагованої сполуки. В органічну фазу вилучається екстрагована сполука у вигляді асоціату $H_{\gamma}[PdCl_{\gamma}]$ -уПЕГ· $nH_{\gamma}O$, де $Kt - H^+$, NH_{γ}^+ :

$$Kt_{2}[PdCl_{4}] \cdot (x+m)H_{2}O + \Pi E\Gamma \cdot kH_{2}O + (NH_{4})_{2}SO_{4} \cdot nH_{2}O \rightarrow$$
$$Kt_{2}[PdCl_{4}] \cdot y\Pi E\Gamma \cdot (k+m)H_{2}O + (NH_{4})_{2}SO_{4} \cdot (n+x)H_{2}O.$$
(2.2)

В оптимальних умовах паладій (cH⁺= 0,25M, cCl⁻= 0,25M) відокремлюється від Rh(III), Ru(III), які утворюють високозарядні хлоридні ацидокомплекси $[RhCl_6]^{3-}$, $[RuCl_6]^{3-}$, а також від Fe(III), Al, Ni(II), Cu(II), Co(II), Mg, Zn, Pb, які утворюють неекстраговані сульфатні комплекси і аміакати. Фактор поділу для пари Pd(II)/Ru(III) дорівнює 170, для Pd(II)/Rh(III) - 450 [387].

Підвищення чутливості в реакціях з деякими трифенілметановими хелатоутворювальними реагентами одержано через використання катіонних поверхнево-активних речовин (СТА, СР). Комплекс Pd(II) з азосполуками на основі пірогалолу (2,2',3,4-тетрагідроксі-3>-сульфо-5-хлоразобензол) максимально поглинає світло за рН = 3–3,5, а в присутності аніонного ПАР – додецилсульфату натрію утворює різнолігандний комплекс Pd(II)-R-ДДC – при рН = 1,0–1,5 за λ = 448 нм з гіпсохромним зсувом порівняно зі спектром однорідно-лігандного комплексу. Це супроводжується зростанням молярного коефіцієнта світлопоглинання комплексу, однією з причин якого може бути збільшення стійкості різнолігандного комплексу Pd(II)-R-ДДC [360].

Обидва комплекси Pd(II) утворюються відразу після змішування розчинів компонентів у розчині. Якщо одноріднолігандний комплекс Pd(II)-R стійкий впродовж години і під час нагрівання до 50 °C, то різнолігандний комплекс



Рис. 2.1. Схема комплексоутворення різнолігандного комплексу *Pd(II)*:*R*:ДДС = 2:3:2 [360].

Pd(II) -*R*-ДДС – впродовж більше двох годин і під час нагрівання до 60 °С. Молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексів Pd(II)-*R* і Pd(II)-*R*-ДДС, відповідно, становить (2,00±0,02)·10⁴ і (3,50±0,01)·10⁴. Градуйований графік для Pd(II)-*R* і Pd(II)-*R*-ДДС лінійний в діапазонах концентрації: cPd(II) = (0,42-5,09 мкг/мл) і cPd(II) = (0,21-5,09 мкг/мл), відповідно [359].

2.1.4. Методи визначення осмію

У літературі описано багато хімічних та інструментальних методів для визначення осмію в широкому концентраційному діапазоні (від $10^{-9} - 10^{-7}$ % до цілих %) у різних природних і промислових об'єктах. Проте визначення вмісту осмію в тому чи іншому зразку завжди ускладнюється особливостями сполук осмію, зокрема, його схильністю до редокс-процесів і різноманітністю форм існування у водних розчинах, а також наявністю інших платинідів з подібними хіміко-аналітичними властивостями, що суттєво знижують селективність визначення. Тому порівняно небагато з відомих методик дають змогу отримати надійні, правильні результати визначення осмію в складних об'єктах без попереднього розділення чи концентрування. Детальніше характеристики методів визначення осмію наведено в табл. 2.4.

Гравіметричні методи використовують для визначення міліграмових кількостей осмію в "багатих" продуктах та для визначення концентрації стандартних розчинів [3, 217, 170]. Ці методи досить точні, але потребують значних затрат часу, оскільки найчастіше осмій необхідно попередньо відокремлювати відгонкою OsO₄ у розчини *HCl*, *HBr*, *NaOH*, і визначати в дистиляті [1, 3, 169]. Хоча запропоновано багато методик для гравіметричного визначення осмію, але у низці випадків не досліджено хімізму процесів осадження, складу осадів, впливу супутніх домішок. Часто ваговою формою є металічний осмій, отриманий при дії відновників чи прожарюванні осадів з подальшим відновленням у атмосфері водню [1]. Осаджують осмій відновниками (алюміній, формальдегід), органічними осаджувачами (тіоналід, 2-фенілбензотіазол, похідні антипірину, солі фосфонію та арсонію) чи у вигляді неорганічних сполук (*OsO*, *nH*,O або *OsS*, *n*H,O) [1, 3–5, 169, 171–173, 224].

Титриметричні методи найчастіше застосовують для стандартизації розчинів осмію в широкому діапазоні концентрацій (від мкг/мл до мг/мл); різними є і способи фіксування точки еквівалентності (візуально, спектрофото-, потенціо- і амперометрично) [3, 217, 170]. Оскільки осмій здатний легко змінювати свій ступінь окиснення: $Os(VIII) \leftrightarrow Os(IV)$, $Os(IV) \leftrightarrow Os(IV)$, $Os(IV) \leftrightarrow Os(IV)$, $Os(IV) \leftrightarrow Os(IV)$,

то в основі всіх титриметричних методів визначення осмію лежать виключно процеси окиснення-відновлення, які при правильно вибраних реагентах і умовах відбуваються із достатньою швидкістю [1, 3]. Для титрування використовують окисники: NH_4VO_3 , $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, та відновники: $CrSO_4$ $FeSO_4$ [1, 3, 169, 220, 226–239]. Інколи титриметричне визначення осмію проводять у неводних середовищах після екстракції OsO_4 [3]. Всі титриметричні методи визначення осмію не є селективними і придатні для розчинів, одержаних після відділення осмію від матриці об'єкта у вигляді OsO_4 , тому розроблено методики титрування Os(VIII) відновниками безпосередньо в дистиляті [1, 170]. Прямо титрувати кислі розчини Os(VIII) не рекомендують через імовірні втрати осмію, тому його спочатку відновлюють надлишком відновників (наприклад, HBr), а потім титрують продукти реакції (Br_2) , або відновлюють Os(VIII) металічним вісмутом до Os(III, IV) з подальшим титруванням його окисниками NH_4VO_3 , $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$ [1]. Амперометрично іони OsO₄²⁻ титрують 8-меркаптохіноліном з використанням твердих електродів [3, 220].

Емісійний спектральний аналіз застосовують майже для всіх природних і промислових матеріалів, що містять осмій, особливо високочистих зразків (під час використання для збудження електродуги визначають $2 \cdot 10^{-5} - 1 \%$ осмію). Аналітичні лінії – 3058,66, 2909,06 та 2838,63 Å, а лінії порівняння – *Hg* (2536,52 Å), *Ru* (3064,83 Å). Заважають близькі лінії *V*, *Cr*, *Mo*, *Fe*, *Ru*, *Ni* [1]. Під час аналізу зразків із низьким вмістом осмію необхідне концентрування: пробірна плавка, фракційна дистиляція, відгонка у формі OsO_4 [3].

Атомно-абсорбційне визначення осмію проводять, зазвичай, з використанням високотемпературного полум'я $N_2O-C_2H_2$ за резонансною лінією 290,9 нм (20–200 мкг/мл) [1, 179]. Чутливість визначення осмію залежить від атомізатора: при використанні полум'я абсолютна чутливість дорівнює 1·10⁻⁶ г; графітової печі – 1·10⁻⁹ г; печі з піролізним покриттям – 4·10⁻¹⁰ г [180]; абсолютна межа визначення – 2·10⁻¹⁰ г. Так, у твердих порошкових пробах можна проаналізувати вміст осмію порядку 0,01 г/т [3]. Для усунення впливу матриці проби та її модифікації практикують додавання буферних розчинів [3]. Застосовують також попереднє концентрування, що дозволяє отримати однотипні матриці при аналізі різних об'єктів за відсутності стандартних зразків і дає можливість уніфікувати умови аналізу проб різного складу. Так, досліджено можливість визначення від 10⁻⁸ % осмію у твердих продуктах після сорбційного концентрування на полімерному тіоефірі [186].

Радіоактиваційний аналіз – один з найчутливіших методів визначення платинідів у породах, мінералах, рудах, метеоритах, сплавах, а особливо – при визначенні мікродомішок у високочистих металах. Для ¹⁹³Os при опроміненні потоком нейтронів чутливість дорівнює 5·10⁻⁸ г [1, 3].

Люмінесцентне визначення осмію базується на люмінесценції кристалофосфорів і комплексів з переносом заряду з органічними лігандами. Кристалофосфори $K_2SnCl_6 - Os(IV)$, $Cs_2SnCl_2 - Os(IV)$ інтенсивно люмінесціюють за 959нм та 966 нм відповідно при -196°С (межі визначення 10⁻⁴ і 10⁻⁵ %); 10-кратні надлишки платинідів та 100-кратні – Al, Ca, Zn, Cd, Pb не заважають аналізу. Осмій в нижчих ступенях окиснення утворює з гетероциклічними основами, наприклад, 1,10-фенантроліном, комплекси, що інтенсивно люмінесціюють. Висока спектральна селективність, великі квантові виходи люмінесценції таких сполук забезпечують селективне і чутливе визначення 10-3 – 10-4 мкг/мл осмію. Лінійна залежність інтенсивності люмінесценції зберігається до концентрації металу 1 мкг/мл. Не заважають 500-кратні надлишки *Pt(IV)*, 150-кратні – *Rh(III)*, Pd(II), Ir(IV), Cu(II), 100-кратні – Ru(IV). Інтенсивність люмінесценції не залежитьвід вихідного стану осмію. Чутливість і селективність визначення осмію зростає при використанні сорбції комплексів та їх люмінесценції на поверхні сорбента (наприклад, кремнезему), причому люмінесценція простежується і при пониженій, і за кімнатної температури [3, 194, 240, 241].

Вольтамперометричні методи аналізу. Вольтамперометрично [1, 3, 145-146, 148-149, 151-156, 242-245] осмій визначають за хвилями відновлення його комплексів на ртутному крапельному електроді на фоні NaOH, KCN, γ-піколіну, натрій глюконату та на платиновому електроді на фоні HI. Дуже кислих розчинів OsO, не полярографують, бо тетраоксид взаємодіє з ртуттю, відновлюючись до Os⁰ [1, 145, 195, 242]. Для визначення дуже малих кількостей осмію запропоновано метод на основі каталітичного відновлення на р.к.е. OsO₄ у присутності H₂O₂ [1, 147, 243–245]. Виникнення в буферних розчинах у присутності OsO, H,O, великої кінетичної хвилі при +0,23 В пояснюють взаємодією Os(VI) (утвореного в результаті відновлення OsO_4 на електроді) з H_2O_2 , що приводить до регенерації OsO, який знову електрохімічно відновлюється до Os(VI). Величина кінетичної хвилі в кілька разів перевищує висоту дифузійних хвиль і залежить від рН, природи буферних розчинів, концентрації пероксиду, температури. При сталій концентрації Н,О, в ацетатному буфері пропорційність висоти максимуму до концентрації осмію простежується в межах 2·10⁻⁷-1·10⁻⁶ М. Методика не вимагає видалення кисню, оскільки він не дає кінетичного ефекту.

Використовують також чутливіші різновиди вольтамперометрії (ВАМ) – зміннострумову, імпульсну і диференціально-імпульсну ВАМ [148,149]. Осцилополярографічне визначення осмію здійснюють на фоні 0,5 М *NaOH* або сумішей 0,5 М *NaOH* з 0,25 М етилендиаміном чи 0,5 М триетаноламіном [1].

За допомогою прямої ВАМ водних розчинів осмій пропонують визначати за хвилею відновлення аквахлориду Os(IV), отриманого при дистиляції OsO_4 в суміш 12 М HCl з етанолом, на платиновому обертовому дисковому електроді

[148]. Наявній в розчині Ru(IV) визначають за тією ж вольтамперограмою. Крім того, *Os* можна визначати у свіжовиготовлених розчинах OsO_4 в H_2SO_4 чи H_3PO_4 за чотириелектронною хвилею відновлення на платиновому електроді.

Для чутливого (~10-8 M) та селективного визначення осмію використовують пряму ВАМ з екстракційним концентруванням зі застосуванням органічних розчинників. Ефективними є легкоплавкі екстрагенти, наприклад, нафталін, якими вилучають комплекси осмію зі сульфурвмісними лігандами (8-меркаптохіноліном) при 35-80°С, що сприяє подоланню кінетичної інертності комплексів осмію. Твердий екстракт розчиняють в диметилформаміді (ДМФА) і після введення електроліту реєструють хвилі відновлення хелатів на р.к.е. Методика придатна для аналізу "бідних" матеріалів (руд, хвостів їх збагачення) [148, 149]. Методом інверсійної ВАМ визначають осмій після дистиляції в розчини фонових електролітів: NaOH + NaCl, CH₃COOH чи HCOOH [3, 246]. При відновленні на графітовому чи платиновому електроді OsO, Os(VI) із слаболужних розчинів виділяється осад OsO,, струм окиснення якого до Os(VI) при +0,2 В пропорційний концентрації осмію. Найефективнішим є інверсійновольтамперометричне визначення осмію на графітовому електроді у кислих розчинах у присутності Н,О,, що не потребує відділення осмія від матриці [3, 145].

Каталітичні струми у водно-органічних розчинах виникають у присутності комплексів Os(III) з діетилдитіокарбаматом, 2-меркаптобензтіазолом, 8-меркаптохіноліном та його заміщеними, які утворюються при нагріванні хлоридів осмію із розчинами реагентів у ДМФА. Донорами протонів служать буферні розчини. Запропонована методика дозволяє визначати від 0,01 до 2,7 г/т осмію у промислових матеріалах. Твердофазна екстракція комплексів Os(III) дає змогу понизити нижню межу визначуваних вмістів на порядок [3, 149].

Кінетичні методи аналізу. Каталітичні кінетичні методи визначення осмію характеризуються дуже високою чутливістю (до 10⁻⁷ мкг/мл), яку можна порівняти з чутливістю радіоактиваційних методів. Серед платинідів найбільша кількість каталітичних методів розроблена саме для осмію, який легко міняє ступінь окиснення. Для осмію описано найбільшу кількість каталізованих ним гомогенних окисно-відновних реакцій, які використовують для його визначення [1, 3, 105–133, 228, 247]. Саме відносно легке відділення OsO_4 дистиляцією дозволило запропонувати каталітичні методи визначення цього елемента раніше, ніж для решти платинідів [3]. Хоча в процесі індикаторних реакцій осмій поперемінно може змінювати ступінь окиснення від VIII до IV, як правило, вважається, що визначають Os(VIII), оскільки у такій формі він найчастіше знаходиться в аналізованих розчинах. В якості стандартних рекомендують лужні розчини з р $H \ge 11,3$, в яких Os(VIII) існує переважно у формі $[OsO_2(OH)_4]^{2-1}$ [3, 137].

Багато кінетичних методів визначення осмію базуються на окисненні йодиду різноманітними окисниками або відновленні IO_4^- із використанням для визначення швидкості йод-крохмальної реакції; застосовують також реакції з броматом, арсенітом [104–108, 110]. Швидкість індикаторної реакції фіксують різними способами: амперометрично, спектрофотометрично, хемілюмінесцентно. OsO_4 каталізує хемілюмінесценцію люцигеніну з H_2O_2 в лужному середовищі: інтенсивність свічення в присутності OsO_4 значно зростає, а тривалість відповідно зменшується [111–114]. Вивчено механізм деяких реакцій за участю осмію як каталізатора, наприклад, каталітичну дію OsO_4 в реакціях відновлення H_2O_2 органічними реагентами (п-фенілендиаміном, гідрохіноном, карміновою кислотою) [1, 114–116, 169]. Свою роль в процесі каталізу в лужному середовищі відіграє Os(VII), що утворюється під час взаємодії Os(VIII), Os(VI) [104]. Для визначення осмію запропоновано також гетерогенні індикаторні реакції на основі відновлення Ag(I), Fe(II) зі стабілізацією Os^0 полігідридсилоксаном [3].

Труднощі каталітичного визначення малих кількостей осмію у природних і промислових зразках насамперед пов'язані зі складністю матриці, відсутністю вибіркових реакцій та необхідністю розділення осмію і рутенію [117, 118].

Спектрофотометричні методи аналізу. Спектрофотометрія відіграє важливу роль у контролі виробництва продуктів, що містять платиніди, та у науковій практиці дослідницьких лабораторій. Головними перевагами спектрофотометричних методів є простота обладнання, достатня чутливість, експресність, широкий діапазон визначуваних концентрацій, можливість автоматизації аналізу. Спектрофотометрія часто застосовується при визначенні осмію: для цього запропоновано багато методів, що використовують широке коло реагентів, переважно органічних (табл. 2.4) [1, 3–68]. Основним недоліком переважної більшості спектрофотометричних методик для визначення осмію є невисока селективність, зумовлена наявністю в досліджуваних зразках інших платинідів, а особливо рутенію.

Органічні реагенти, які використовуються для спектрофотометричного визначення осмію є представниками різноманітних класів: тіосечовина та її похідні, селеносечовина, похідні тіосемікарбазиду, меркапто- та нітрозохінолінів, ароматичні аміни, аміноспирти, амінокислоти, похідні ароматичних аміносульфонових кислот, меркапто- та нітрозохінолінів, різноманітні гетероциклічні сполуки, сульфур-, оксовмісні та азосполуки, тіооксикислоти, тіоаміди і т. д. [1, 6–9, 169, 172]. Серед неорганічних сполук використовують роданіди лужних металів чи амонію [1, 11–14]. Осмій визначають і за власним забарвленням $[OsBr_o]^{2-}$ чи OsO_4 в хлороформі [1].

Для визначення осмію при концентрації його у розчині від десятих часток до кількох мікрограмів у 1 мл придатні, наприклад, антранілова кислота, гетероциклічні гідроксилвмісні азосполуки, нітрозо-R-сіль. Більшість методів запропоновані для визначення мікрограмових кількостей осмію [1, 6–9, 14–22, 169, 172]. До найбільш чутливих належать методики визначення з 1,5-дифеніл-карбогідразидом та похідними ароматичних аміносульфонових кислот, наприклад, 1-нафталін-4,6,8-трисульфоновою кислотою, [1, 6–9, 23, 169]. Їх чутливість за Сенделом відповідно дорівнює 0,001 ($\varepsilon_{\lambda} = 3,1\cdot10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) та 0,007 мкг/см². Дуже малі кількості осмію (0,001 – 0,01 мкг/мл) визначають при одночасному використанні сульфанілової кислоти та диметиланіліну [1, 9], а також о- чи п-діанізидину [24]. Зарекомендували себе як чутливі реагенти на осмій димеркаптотіопірони: З'ясовано, що під час взаємодії осмій з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном утворюються забарвлені комплекси складу 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6 ($\varepsilon = 3\cdot10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [25–28].

Похідні піразолону (диантипірин, диантипірилфенілметан) утворюють з комплексними хлоридами чи бромідами Os(IV) забарвлені іонні асоціати, що екстрагуються органічними розчинниками і дають змогу визначати 2–20 мкг/мл осмію. Максимуми світлопоглинання дихлоретанових екстрактів спостерігаються при 346 ($\varepsilon_{\lambda} = 1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) і 378 нм ($\varepsilon_{\lambda} = 8 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Пірогалол, пірокатехін, похідні дитіокарбонової кислоти також утворюють з осмієм забарвлені сполуки, придатні для його екстракційно-фотометричного визначення у присутності *Pt, Ir, Pd i Fe* [1, 6–9, 29].

Трифенілметанові барвники утворюють з *Os(IV, VIII)* комплекси (ксиленоловий оранжевий, хромазурол S, метилтимоловий синій) та іонні асоціати (малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий, родамін Б), які використовують для спектрофотометричного ($\varepsilon \sim 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) [30–38] і екстракційно-фотометричного ($\varepsilon \sim 10^6$ л·моль⁻¹·см⁻¹) визначення осмію [39–43]. Також запропоновано поліметинові барвники для непрямого та екстракційно-фотометричного визначення *Os(VIII, VI, IV)* ($\varepsilon \sim 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹) [61–65].

Особливо цікавими з точки зору аналітичної хімії осмію є методи його визначення у присутності рутенію. Фотометричними реагентами для таких методів є селеносечовина, NaSCN [12–13], 4-(2-піридилазо)-резорцин. Високочутливий метод спектрофотометричного визначення Os(IV) в присутності Ru(III) за допомогою основного барвника 1,3,3-триметил-5-нітро-2-[3-(1»,3»,3»-тримегіл-2»-індоліден)-проїніл]-3»Н-індолій запропонований у роботі [248]. До найселективніших можна віднести реакції утворення аніонними комплексами осмію іонних асоціатів із хлоридами тетрафеніларсонію і тетрафенілфосфонію, що допускають 100-кратний надлишок рутенію [1, 7–9, 43, 169, 172].

Найбільш вивченим та часто вживаним реагентом для спектрофотометричного визначення Os(VIII, VI, IV) є тіосечовина. Редокс-взаємодія осмію з тіосечовиною відбувається в хлоридно- і сульфатнокислому середовищі. Співвідношення компонентів у комплексній сполуці $[Os(NH_2CSNH_2)_6]^{3+}$ червоного кольору ($\lambda_{max} = 480$ нм) встановили методом ізомолярних серій. Оптимальна область концентрацій осмію 5–50 мкг/мл. Метод набув широкого використання для визначення осмію в різноманітних об'єктах [1, 4, 6, 44–46, 169, 172]. В якості реагентів для фотометричного визначення осмію використовують і похідні тіосечовини – о,о'-дитолілтіосечовину, 1,4-дифенілтіосемікарбазид [1, 5, 44, 47–51, 172, 187, 189, 237]. Селеносечовина утворює з осмісм в 0,1 М HCl забарвлену в синій колір сполуку складу $[Os(NH_2CSeNH_2)_3]^{3+}$ ($\lambda_{max} = 600$ нм, $\varepsilon_{\lambda} = 3,01\cdot10^3$ л·моль^{-1.}см⁻¹). Реагент дозволяє визначення від 2 до 60 мкг/мл осмію [1, 44, 53–55, 172].

Відповідно з літературними даними, серед азореагентів для визначення *Os(VIII, IV)* використовують гетероциклічні гідроксилвмісні азосполуки: 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН), 4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР), 1-(2-тіазолілазо)-резорцин (ТАР), 1-(2-тіазолілазо)-нафтол (ТАН), що утворюють з іонами осмію забарвлені комплексні сполуки, які екстрагуються диметилформамідом чи діоксаном. ПАР володіє деякими перевагами перед іншими азореагентами: його використання дозволяє визначати осмій не лише в кислому, але і в лужному середовищі, у присутності рутенію. Максимальне світлопоглинання комплексів осмію з цими реагентами простежується при 560 (ПАН), 550 (ТАР, ТАН), 540 (ТАР) та 533 нм (ПАР) ($\varepsilon_{\lambda} \sim 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Межі визначуваних вмістів – 0,5–10 мкг/мл осмію [1, 7, 9, 56–58]. Описано також взаємодію *Os(IV)* з діазобарвником конго червоним при рН = 3,5, що дозволяє визначати 0,1–3,0 мкг/мл осмію [33, 249].

Сполуки осмію є досить сильними окисниками, причому редокс-процеси відбуваються в лужному та кислому середовищах навіть за відсутності органічних сполук. Під час взаємодії Os(VIII, VI, IV) з реагентами часто мають місце окисно-відновні реакції з утворенням забарвлених комплексних сполук, в тому числі це стосується і найвідомішої методики визначення осмію з тіосечовиною та її похідними. Причому ступінь окиснення центрального іона часто залишається невідомим, а вказаний у методиці, як правило, стосується вихідного розчину осмію. Утворення забарвленого продукту окиснення припускають під час взаємодії Os(VIII) з 3-окси-5-меркапто-1,2,4-триазином. Відновлення до Os(IV) простежується в реакції з ТАН, фероценом до Os(III) – із сульфурвмісними п'ятичленними гетероциклами [113, 167]. Складним питанням є з'ясування місця координації іона металу. Для 2-меркаптобензимідазолу та схожих сполук припускають координацію Os(III) з нітрогеном. Комплексоутворювачем може бути також іон осмілу OsO_2^{2+} [113]. Отже, з відомих спектрофотометричних методів визначити осмій у присутності всіх супутніх йому елементів платинової групи [1] неможливо.

2.1.5. Методи визначення іридію

Іридій у чистому вигляді використовують дуже обмежено: у вигляді фольги для неамальгамованих катодів, для виготовлення лабораторних тиглів, вирощування синтетичних кристалів, які використовують у промислових і медичних лазерах, мундштуків для видування тугоплавкого скла, іридування поверхні виробів. Основне застосування іридію знайшов у вигляді компонентів сплаву *Pt* – 10% Ir, з якого зроблені міжнародні стандарти метра і кілограма, який застосовують для виготовлення спеціальних тиглів, контактів, особливо відповідальних вузлів у техніці слабких струмів. Іридій використовують у сплавах з родієм і рутенієм для виготовлення термопар. Під час розробки нових матеріалів підвищується інтерес до досліджень сплавів та інтерметалідів. Введенням у сплав іридію, паладію чи інших платинових металів вдається не лише збільшити його механічну міцність (*Ir–Hf–Nb*), але і підвищити хімічну стійкість (*Pd–Cu–Ga*) [4, 5]. Сплави на основі паладію та іридію є хорошими каталізаторами (PdGa, NiIr) і адсорбентами атомів гідрогену (PdAg). Інтерметалічні сполуки іридію (*Ti₃Ir, ThIr₂, ZrIr₂, Nb₃Ir, Th₇Ir₃, Rh₁₇-xIr_xS₁₅ та ін.) і паладію* (YbPd,Sn та ін.) відомі як надпровідники. Тому важливо дослідити поведінку і вміст цих компонентів під час аналізу таких інтерметалідів [3].

Відомо про можливість використання похідних роданіну, які належать до класу азолідонів, для спектрофотометричного визначення іридію, наведені в табл. 2.5 [1, 13, 14]. Альтернативними методами для спектрофотометричного визначення платинідів є нові органічні реагенти, синтезовані кафедрою органічної хімії ЛНУ імені Івана Франка, наприклад 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО) та 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфокислоту (ІТГБК), які теж є представниками класу азолідонів [7]. Спектрофотометричним методом визначено умови взаємодії Ir(IV) з ГІТО та Pd(II) з ІТГБК [396] та ГІТО [397] [3].
2.1.6. Методи визначення платини

Платину можна визначити спектрофотометричним методом у широкому інтервалі концентрацій від 0,07 до 1170 мкг/мл. Як реагети використовують органічні, неорганічні сполуки та власне забарвлення галогеноплатинатів. Спектрофотометричні методи поєднують з екстракцією. Це підвищує чутливість та розділення платинідів у сумісній присутності роданідно-піридиновими комплексами, 2,3-хінолілдитіолом, дитизоном під час аналізу золота високої чистоти, нітрозо-R-сіллю в аналізі розчинів для нікелювання, нітрозонафтолом після карбонатного сплавляння [1, 3].

У роботі китайських вчених запропонована система н-пропіловий спирт - $(NH_4)_2SO_4$ -H₂O для групового вилучення аніонних комплексів платинових металів з *SnCl*, і відділення від інших елементів [355].

У 2017 році донецькі науковці показали ефективність застосування двофазних водних систем для екстракційно-фотометричного визначення платини на основі екстракції оловохлоридного комплексу водорозчинними екстрагентами спиртами і поліетиленгліколем в присутності сульфату амонію [356]. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,02, тривалість визначення становить 30 хв. Зі збільшенням концентрації SnCl, ступінь вилучення Pt(IV) збільшується в зв'язку з утворенням комплексу anioнного типу $[PtCl_2(SnCl_2)_2]_2$. Максимальне вилучення Pt(IV) простежується за $cSnCl_{2} = 0,2$ M i $cPt(IV) = 5,1\cdot10^{-5}$ M, cHCl = 1,2 M. В органічну фазу ізопропанолом і поліетиленгліколем екстрагуються сполуки складу: ${M_{PtCl_{2}}(SnCl_{2})}$ $4C_{3}H_{2}OH \cdot mH_{2}O$ } і $\{M_{2}[PtCl_{2}(SnCl_{3})_{2}] \cdot mH_{2}O \cdot \Pi \in \Gamma\}$, де M = $NH_{4}^{+}[345]$. Максимум поглинання в екстрактах збігається з водною фазою і є при $\lambda = 403$ нм, що характерно для комплексу Pt(IV) з SnCl, [1, 3, 357]. Визначенню платини не заважають Cu(II), Ni(II), Co(II) в співвідношенні 1: 1000, Fe(III) – 1: 100, Ag $(I) - 1: 30, V(V), W(VI) - 1:20, SO_4^{2}$ -іони та ін. Паладій у вивчених умов не екстагується і не заважає визначенню платини. Заважає визначенню Au(III) за співвідношення 1:10, що можна видаляти попередньою екстракцією у вигляді бромідних комплексів [356].

	Спектроф	ротометричні м	летоди ві	изначення руте	НіЮ	Таблиця 2.1
	Визначувана форма іона	Умови комплек- соутворення	λ, н м	Межі лінійності	Заважаючий вплив	Jlireparypa
	2	3	4	5	6	7
	Ru(II)	pH = 6-7, $t_{Harp.} = 40 \text{ xB}$	448	0,1-1,5 мкг/мл	Заважають Os, Pd, Pt, Ir, Rh, Fe, H ₂ O ₂ , перехідні елементи	[178, 250–254]
ілін	Ru(III)	pH = 4, 1, t = 50 xB	610	0,17–2,58 mkr/ MJI	Заважають Os, Pd, Pt, Ir, Rh, C10	[2, 251]
		нагр.			інші елементи	
юлін	Ru(II)	pH=6	578	0,3-2,0 мкг/мл	Заважають Ag, окисники	[178, 250–251]
	Ru(III)	$pH = 7, t_{\text{Harp.}} =$	505	0,4-2,0 мкг/мл	Заважають Fe, Al,	[178]
		45 xB, ekcrn CHCI			V, Ti	
ідні	Ru(III)	5,5-6,5 (HCl)	560	0,5-15 мкг/мл	Заважають Os, Pd,	[178, 250–254]
		екстр. СНСІ,	620		Pt, Ir, Rh	
ідні	Ru(IV)	5,5–6,5 (HCI)	560	0,5- 15 мкг/мл	Заважають Os, Pd,	
		екстр. CHCl ₃	620		Pt, Ir, Rh	
-7-	Ru(III)	pH = 2, 5-3, 0,	530	0,5-14 мкг/мл	Заважають	
а		нагрівання			платинові та інші	
					метали	
-0H	Ru(III)	4,8–7,5 M	630-650	0,6-5,9 мкг/мл	Заважають Os,	
		HCl, C_2H_5OH , $t_{marn} = 30 \text{ xB}$			надвишки Pd, Pt, Ir, Rh, не заважає U	
	RuO4	1 M NaOH	385	0,1–12 мг/мл	Заважає Os	[250–251]

. 2.1		20-	-02	54]	54]	Ē	_	54]) _
сення табл	7	[54, 178, 25 254]	[54, 178, 25 254]	[178, 250–2	[178, 250–2	[250–254	[178, 250	[178, 250–2	[178, 250 255–256
Продовж	9	Попередня відгонка Ru	Не заважають Ru : M = 1 : 1, де M = Pt, Pd, Rh, Ir; заважають Os, C1O _a : H,O,	Заважають Оз, I ₂ , не заважають Pt, Pd, Rh, Ir, Ni	Попередня відгонка Ru	Попередня відгонка Ru	Попередня відгонка Ru	Не заважають Ru : M = 1 : 1, де M = Pt, Pd, Rh, Ir; заважають Os, Co, Ni, Ag	Заважають платинові, інші метали
	5	2-15 мкг/мл	2,9-16,5 мг/мл 0-100 мкг/мл	0,05-0,1 мкг/ мл	2-36 мкг/мл	2—36 мкг/мл	2—36 мкг/мл	1—5 мкг/мл	10-40 мкг/мл
	4	360–380	620, 650	488	375, 475	330	300 340	650	465
	б	Середовище НСІ, етанол, нагрівання	середовище НСІ, етанол	$\mathrm{H_2SO_4}$	0,05-0,1 N H ₂ C ₂ O ₄ , t _{mm} =10 xB	0,1 M H ₃ Cit	0,1 M H ₂ Tart 0,1 M K,Tart	$pH = 6-8,$ $t_{\rm harp} = 30 \text{ xB}$	2 M NaOH
	2	Ru(IV)	Ru(III)		${ m RuO}_4$	RuO_4	RuO_4	Ru(III)	${ m RuO_4}^{2-}$
	1	тіосечовина, її похідні	тіосечовина, її похідні	Каталітична реакція [As(III)+Ce(IV)]	Відновлення оксалатною кислотою	Відновлення цитратною кислотою	Відновлення тартратною кислотою	HSCN	

сення табл. 2.1	7	[178, 250, 257]	[178, 250]				[178]		[178, 250, 258]	1			[259]	[178, 250]					[250]		[250, 260]		[250]	[250, 260]	[250]
Продовж	9	Заважає Os	Заважають Rh, Co, Ni, Fe, Hg, Cu, W,	Zn, не заважа-	ють невеликі	надвишки Pd, Th, Sr, Zr, U, Cd, Mn	Заважають	платинові, інші метали	Заважають Fe,	надвишки Ir, Os, Pt,	не заважають Со,	Cr, Mo, Pd, Kh	Не досліджено	Не заважають Ru	: М = 1 : 1, де М	= Pt, Pd, Rh, Ir;	заважають Os, Co,	Ni , Ag	Заважають всі	метали, крім Os	не досліджено		не досліджено	не досліджено	не досліджено
	5	0, 1-1, 2 MF/MJI	4-16 мкг/мл				1-7,5 мкг/мл		2,1–21 мкг/мл				2—9 мкг/мл	0-6 мкг/мл					2-36 мкг/мл		ί		немає	i	немає
	4	380	620				410		i				515	600-660					620		350	470	300	350 470	300 490
	3	1 M NaOH	рН = 5,2-6,0, 2 год стояння	-			pH = 2-4		$H_{SO_{a}}$	екстр. СH ₃ Cl			$0,1-2,2 \text{ M}$ H,SO_{4}	pH = 6-8					pH = 4, 7-6, 0		i		1 M HClO4	ė	1 M HClO_{4}
	2	RuO_4^{2-}	Ru(III)				Ru(IV)		Ru(III)				Ru(III)	Ru(III)					Ru(III)		Ru(II)		Ru(III)	Ru(III)	Ru(IV)
	1		Антранілова кислота				Kj		Хінолін, похідні				Диетазин гідрохлорид	Похідні рубеанової	КИСЛОТИ				2-(5-бром-2-піридил-азо)-	5діетиламінофенол	Ціанід		1	Ціанід	

2.1																											
сення табл.	L	[261]		[262]		[263]				[264]			[265]		[266]			[267]			[268]			[269]		[270	1
Продовж	9	Не заважають	CIIIBMIPHI KIJIEKOCTI Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено		Заважають	перехідні метали,	платиніди,	маскують ЕДТА	Не заважають	співмірні кількості	Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Заважають Fe, Pd,	Ag, Os, Au, I-, NO ₃ -	Не заважають	співмірні кількості	Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Заважають Pt, Os,	Rh, Pb, Pd, Fe, Co,	Ni, Cu, CN ⁻ , EDTA	Не заважають	співмірні кількості	Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не заважають Ru :	M = 30 Rh, 20 Os, 10 Pd. 3 Pt	Заважають Рd, Rh	
	5	0,8-8,0 мкг/мл		0,1-1,8 мкг/мл		0,73-7,33 MKT/	IſW			0,4-11,6			0,4–12 мкг/мл		1,0-8,8 мкг/мл			0—5,71 мкг/мл			9—31 мкг/мл			4-40 мкг/мл		$0,05{-}10,00$	MKL/MJ
	4	530		470		520				514-518			530		500			560			420			400		615	
	3	$H_2 SO_4$ чи HCl		pH = 4-6,	t = 15 xB	1-4 M HCI,	$t_{Harp.} = 25 \text{ xB},$	екстр. CHCl ₃		${ m H_2SO_4}$	чи НСІ		2 M HCI		$2-4 \mathrm{M} \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$	чи НСІ		pH = 5-7, 5,	$t_{Harp.} = 60 \text{ xB}$		$1-2 \text{ N H}_2 \text{SO}_4$	екстр. CHCl ₃		1 M NaOH		pH = 4,7-6,1,	ekcrp. CHCl ₃
	2	Ru(III)		Ru(III)		Ru(III)				Ru(III)			Ru(III)		Ru(III)			Ru(III)			Ru(III)			Ru(III)		Ru(III)	
	1	Прохлорперазин малеат		Етил-α-ізо-нітрозоацето-	ацетат	Тіобензгідразид				Прометазин			Хлорпромазин	гідрохлорид	Трифтоперазин	дигідрохлорид		Тіотрополон			Ацетотиоацетанилид			Kjo_4		1-(2'-піридил-азо)-2-	фенантрол

5л. 2.1												_						_								
сення та	L	[271	[272			[273	[273				[274	[275		[276				[277			[278					
Продовж	9	не досліджено	Заважає Os, не	заважають Ru : M =	0,3 Fe, 0,8 Co, 5 Ni, 2 Cu, 0,3 Pd	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не заважають	Pt, Pd, Rh, Ir y	співвідношенні Ru:	M = 1:20	Заважає Os	не досліджено		Не заважаютьOs,	Ir, Rh, Pd, Pt,	перехідні метали та	аніони	Не заважають Os,	Ir, Rh, Pd, Pt		Не заважають Os,	Ir, Rh, Pd, Pt y	співвідношеннях	Ru:M = 1:2		
	2	0,20–11,94 mkf/ Mji	0-2 мкг/мл			10–120 мкг/мл	10,5-7,0 мкг/мл				0-20 мкг/мл	$0,4{-}12,8 \text{ mKr}/$	МЛ	10-100 мкг/мл				0,73-7,33 MKr/	ЦМ		1–25 mkg/mji					
	4	515	535			530	535				00L	512-516		505				540	560	590	555					
	3	$1-2 \mathrm{M} \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$	pH = 4,5,	$t_{\rm Harn} = 60 \text{ xB}$		Екстр.	pH = 4, 5-9,	екстр. ізоамі-	ловим спир-	TOM	pH = 1, 5-4, 5	рН кисле,	H_2SO_4	pH = 3-4,	$t_{Harp.} = 35 \text{ xB}$			3-6 M HCl,	екстр. CHCl ₃	чи $C_{2}H_{5}OH$	pH = 6-7,	$t_{_{Harp.}}=10$	хв, екстр.	СНСІ ₃ чи	ізоаміловим	спиртом
	2	Ru(III)	Ru(III)			Ru(III)	Ru(III)				Ru(III), (IV)	Ru(III)		Ru(III)				Ru(III)			Ru(III)					
	1	Промазин гідрохлорид	1-пента-4,6-дигідро-	кси-5-нітрозопіридин-3-	карбоксилат	Ізонітрозо-ацетилацетон	Ізонітрозо-ацетофенон				Тіопірин	Мепазин гідрохлорид		2,4,6-три(2'-піридил)-	сим-триазин			Органічні тіогідразиди			α-фλbил монооксим					

сення табл. 2	7	[279]	[280]			[281]			[282]		[283]			[284]	1		[285]	[284]	I		[286–287]	[288]	
Продовж	9	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Заважають Rh, Pd,	Fe, V, Cu, Ni, Co, Ti,	не заважають Zn, Cd, Hg, Mn, Cr, Al	Не заважають	співмірні кількості	Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не заважають	співмірні кількості Ос Іг Rh Pd Pt	Не заважають	співмінні кількості	Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не заважають Os,	Ir, Rh, Pd, Pt Ta	перехідні метали	Заважають Os, Ir, Rh Pd Pt	Заважають Оѕ,	Ir, Rh, Pd, Pt,	перехідні метали	Не досліджено	Не заважають	співмірні кількості Rh, Ir
	5	0,16-3,4мкг/мл	(0,2-20)·10 ⁻⁵ M			0,19-3,4 mkr/	ЦМ		4-20 мкг/мл		0.5-10 MKT/MJT			0,7-2,2 мкг/мл			i	1-7 мкг/мл			0-10 мкг/мл	0,5-7,6 мкг/мл	
	4	500	490			470			570		360			370			029	530			292	480	
	3	pH = 0, 8-3, 8	pH = 7, 7-7, 8			pH = 7, 2-8, 4,	$t_{Harp.} = 90$	хв, екстр. Бутанолом	pH = 4-5		nH = 10.6	- 6 -		pH = 5, 2-6, 0,	екстр. СНСІ ₃		ė	1–2,5 M HCl,			pH = 7	pH = 8, 5-9, 5,	$t_{Harp.} = 30 x_B$, ekcrp. CHCl ₃
	2	Ru(III)	Ru(III)			Ru(III)			Ru(III)		Ru(III)			Ru(III)			Ru(III)	Ru(III)	х 7		Ru(III)	Ru(III)	
	1	Фенотіазин	3-гідрокси-3-(п-	диметил-амінофеніл)-1-	фенілтриазен	2-метил-1,4-нафтохінон	монооксим		2,4,5-триаміно-6-	піримідинол	Тіофено-2-альлоксим			Дибензилідентіокарбо-	гідразид		Піримідин-2-тіол	Дибензиліден-	тіокарбогідразид		SCN-родамін 6G	α-бензилмонооксим	

2.1															
ення табл	7	[289]	[290]	[291]	[292]	[293]	[295]	[294]		[295]	[296]		[297]	[298]	
Продовж	9	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt, не заважають Zn, Mg, U	Не досліджено	Заважають	перехідні метали, маскують ЕДТА	Не досліджено	Заважають Os, Rh,	Pd, не заважають Au(III), Ir, Pt, U(VI), Se(IV), Ni, Mn(II), Co	Не досліджено	Не заважають	платинові, перехідні метали
	5	6-40 мкг/мл	2-18 мкг/мл	0,2-7,3 мкг/мл	1,0-8,71 мкг/ мл	0,2-9,4 мг/л	ė	0-0,1 мгг/мл		ė	1-10 мкг/мл		0-8,8 мкг/мл	0,4–20 мкг/мл	
	4	495	650	529	490	511	i	610		i	265		520-560	540	
	3	HCl, видален- ня O ₂ , t _{натр.} = 5 хв	5-8 М НСІ, екстр. 30 % етанолом	Середовище Н ₃ РО ₄	pH = 5, 5-7, 5	6–7 М НСІ чи Н ₃ РО ₄ , чи 4,5–5 М Н,SO ₄	екстр. CHCl ₃	pH = 4-5,	$t_{Harp.} = 60 \text{ xB},$ ekcrp.	Нагрівання, екстр. СНСІ ₃	4-5 M CH ₃ CO-	Ю	pH = 5, 0-7, 1	pH = 1, 2-3, 0,	$l_{\rm Harp.} = 40 \text{ XB}$
	2	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(VI),(VIII)	Ru(II)		Ru(IV)	Ru(III)		Ru(III)	Ru(III)	
	1	SnCl ₂	N-феніл-N'-ацетилтіо- сечовина	Прохлорперазин біс(метансульфонат)	3-гідрокси-2-метил-1,4- нафтохінолін монооксим	Проперіциазін	Дитизон	3-(2-піридил)-5,6-	дифеніл-1,2,4-триазин	Дитизон	3-хлоро-1-нітрозо-2-	нафтол	Піримідин, похідні	2-аміно-3-гідрокси-	нполин-хинолин

2.1											
ення табл	L	[299]	[300]	[301]	[302]	[303]	[305]	[304]	[306]	[307]	[308]
Продовж	9	He заважають Ru : M = 10 Cu(II), 20 Pb(II), 20 Cd(II), 6 Pt	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено	Заважає Os	Заважають Os, Ir, Rh, Pt, не заважає Pd	Маскування заважаючих іонів сить	даважає Os	3aBaxatorь CHC1 ₃ , Mo(VI), Cu, Pb, Bi, Tl', Co, In(III), Te(IV), Cd, V(V), Hg(II), Ag, NO.	Не досліджено	Заважають платинові, інші метали
	5	0,2-20 мкг/мл	0—5,5 мкг/мл	0,2–20 mkf/mji	0-0,25 мкг/мл	0-160 мкг/мл	i	0-8,5 мкг/мл	(0,2-5,2)·10 ⁴ M	ė	0,04-20 мкг/мл
	7	420	230	460	530	498	615	535	510	ė	445
	3	pH = 5-6, екстр. CHCl ₃	pH = 3, $t_{marn} = 40 \text{ xB}$	2 M HCI	Середовище НСІ	pH = 5	pH = 4,46,0 нагр.	pH = 5,0-6,5	HCl, t _{uap} =15 xB, ekcrp.	ė	2—3 М HCl, нагр.
	2	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(IV)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(II)
	1	Оксин	6-аміно-5-нітрозо-2,4- піримідиндіол-піридин	Унітіол-sncl ₂	Родамін 6G-толуен	ЕДТА-дитіокарбоксильні кислоти	2-(5-бромо-2-піридилазо)- 5-(N-пропіл-3-сульфо-	3-фенілазогідроксиламін	О,О'-диалкіл- дитіофосфат	Сульфохлорофенол- азороданин	SnCl ₂ -родамін 6G

ння табл. 2.I	7	[309]	[309]	[310]	[311]	[312]	[313]	[314]	[315]	[316]	[317]	[318]
Продовжен	9	Заважають платинові та інші метали	Заважає Os	Заважає Os	Заважає Os	Не досліджено	3abaxałorb Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено	Не досліджено	Заважають Cu(II), Os(IV)	Не досліджено	Не досліджено
	5	0,05–0,8 мкг/ мл	0,04-0,6 мкг/ мл	0,04-0,6 мкг/ мл	0,03-4 MKT/MJ	i	0-10,1 мкг/мл	0,03-0,30 MKT/ MJI	0,02–0,30 mkt/ MJI	0,01–0,20 MKT/ MJI	0,008—0,030 МКГ/МЛ	0,005–0,030 МКГ/МЛ
	4	621	i	i	520	452	450	612	i	ż	ė	ė
	3	C ₂ H ₅ OH	3 M HCI	3 M HCI	4-10	?	pH = 5-7, excTp.	1,8 М Н ₂ SO ₄ , нагр.	кисле середовище	ċ	середовище H_2SO_4	середовище H ₂ SO ₄
	2	Ru(II)	Ru(II)	Ru(II)	Ru(II)	Ru(II)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)
	1	SnCl ₂ -малахітовий зеле- ний	SnCl ₂ -кристалічний фіо- летовий-толуен	SnCl ₂ -вікторія синя В-толуен	Ферен	2,2'-дипіридил	3-гідрокси-2-метил-1,4- нафтохінон 4-оксим	Каталітичною реакцією К.S.O ₈ , амідочорний 10В	Каталітичною реакцією КЈО ₄ +трибромохлоро- фосфоназо	Каталітичною реакцією тимолфталеїн + H,O,	Каталітичною реакцією КЈО ₄ + 2-[3,5-дибромо- (2-піридил)азо]-5- диетиламінофенол	Каталітичною реакцією КВгО ₃ +2-[3,5-дибромо- (2-піридил)азо]-5- диетиламінофенол

			1							1	
7	[319]	[320]	[321]	[322]	[323]	[324]	[325]	[326]	[327]	[328]	[327]
6	Не досліджено	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено	Заважають платинові і інші метали	Не досліджено	Не досліджено	Не досліджено	Не досліджено	Не досліджено	Не досліджено	Не досліджено
5	2–14 мкг/мл	0,3–3,5 mkf/mji	(0-20) •10 ⁻⁶ г/л	0,005–0,5 mkg/ Mji	2,9–49 мкг/10мл	0-2,8 мкг/25мл	0-100 нг/25мл	0-0,3 мкг/25мл	0-2,5 мкг/мл	450 мкг/мл	0-2,5 мкг/мл
4	ί	540	ί	615	445	ė	490	ė	542	410	622
3	середовище Н ₃ РО ₄ , нагрівання	0,3–0,7н HCl	середовище Н ₃ РО ₄	Кисле середовище	рН = 4,1–8,7, екстр. розпл. нафталіном	${ m H_2SO}_{4^{\prime}}$ нагрівання	$\rm H_3PO_4$	${ m H_2^{}SO_4^{}}$ нагрівання	Екстр. п-дихлорбен- зеном	pH = 6,0, ekcTp. CHCl ₃	Екстр. п-дихлор- бензеном
2	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(II)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)
1	Каталітичною реакцією КЈО ₄ +диантипірил- фенілметан	Ди(тіофен-2-альдегідо) Тіокарбогідразон	Каталітичною реакцією КВгО ₃ +диантипірил (п-аміно)фенілметан	Каталітичною реакцією NaBrO ₃ + діамантовий зелений	1,10-фенантролін-натрій тетрафенілборат	Каталітичною реакцією КJO ₄ +азокармін В	Каталітичною реакцією КВгО ₃ +диантипірил (п-бромо)фенілметан	Каталітичною реакцією КЈО ₄ + понкеу G	2,3-дихлоро-6-(2,7- гідрокси-нафталазо) хіноксалін	Ізонітрозо-малондианілід	2,3-дихлоро-6-(3- карбокси-2-гідрокси-1- нафталазо)хіноксалін

абл. 2.1	2	[8]	[7]			[6]	[0]	32]			51]	3]		34]		55]	191	- Fox	57]		-339]				
сення т		[33	[32			[32	[33	[33			[33	[33		[33		[33	12.7	<u>r</u>]	[33		[338-				
Продовл	9	Заважають Os, Ir, Rh, Pd, Pt	Не досліджено			Заважає Fe(II)	не досліджено	Не заважають	перехідні елементи		не досліджено	Не досліджено		Заважають Ir, Rh, не	заважають Pt, Pd	Не досліджено	На пост и		Заважають Pt, Os,	Рd, не заважають Ir, Rh	Не заважають	30Au(III), 100Fe,	15Rh(III), 20Os(VI),	10Pt(IV), 50Pd(II),	150Co, 150Cu, 150Ni,
	5	гилүлж 86–2	0—2,5 мкг/мл			i	0—4,5 мкг/мл	10–70 MKT/MJ			i	10—20 мкг/мл		0,2-3,2 мкг/мл		0-10 мкг/мл	5/3377 5 EC C		0-0,6 мкг/мл		0-150 мкг/мл				
	4	365	518			?	530	450-460			545	390		500		350	110	<u>_</u>	530		640				
	3	pH = 5,8	Екстр.	-dогсхид-п	бензеном	ė	HCI	pH = 5-7	сорбція,	екстр.	HCI	pH = 1,0-2,5		pH = 11,4		pH = 4,0–7,0	0 5 C V - Hu	ри – +, <i>– -</i> , 0, сорбція	pH = 1,5		1 н HCl, екстр.	$CH_3CI + 6y$ -	танол		
	2		Ru(III)			Ru(III)	Ru(III)	Ru(III)			Ru(III)	Ru(III)		Ru(III)		Ru(III)	Dii/II)	(III)NVI	Ru(III)		Ru(VI)				
	1	Ru(III) н-амілтіогліколят	2,3-дихлоро-6-(2-	гідрокси-3,5-динітро-	фенілазо)хіноксалін	Феррозин, похідні	SnCl ₂ -диметилдиоксима	3-гідрокси-2-метил-1,4-	нафтохінолін-4оксим		α,α'-фурилдиоксим	1-(4'-толіл)-4,4,6-три-	метилпіримідин-2-тіол	1,2,3-циклогексантриок-	CMM	Циклогексилкарбо- литіопат	1 10 April manufacture	т.то-ченантролинамония тетрафенілборат	Родамін 6G		N'-бензен-сульфоніл-	N ^{***} -п-аміно-бензойл-	бензамідразон		

\sim
табл.
Закінчення

-					
7	[340]	[341]	[342]	[343]	[344]
9	Заважають Os, Ir	3abaxafotd Os, Pd, Cu, Pt, Au, Rh, Co, Fe ^{III} , Cf ^{III}	Заважає Рd, не заважають Os, Ir, Rh, Pt	Не досліджено	Заважають платинові та інші метали
5	ė	0,7–3,2 мкг/мл	2-60 мкг/мл	2-20 мкг/мл	0,1 <i>7</i> —2,58 мкг/ мл
4	560	555	760	660–665	610
e	5 M HCl , ekcTp. CHCl ₃	рН = 3,8–5,0, нагрівання	7 M HCI	HCl, t _{narp.} = 15 xB, ekcrp. CHCl ₃	$pH = 4, 1, t_{harp} = 50 \text{ xB}$
2	Ru(III)	Ru(III)	Ru(IV)	Ru(IV)	Ru(III)
1	Ru(III) + 1-бензойл-3- фенілтіокарбамід	3-нітрозо-2,6-піридиндіол	Селеносечовина	Дитіофталімід	п-нітрозо-диметилаланін

	Спектро	фотометричн	і методи визнач	ення родію		Таблиця 2.2
Реагент (екстрагент)	Визначають	Середовище, рН	С, мкг/мл або е _λ ,л.моль ⁻ ¹ .см ⁻¹	λ, нм	Об'єкти	Література
1	2	3	4	5	9	7
Імінодіоцтова кислота	Rh(III)	4,0-5,5	$1,81 \cdot 10^{3}$	240	I	
Нітрилтриоцтова кислота	Rh(III)	1, 8-3, 2	$3,09 \cdot 10^{3}$	230		[010]
Транс-1,2-циклогексадіамін- тетраоцтова кислота	Rh(III)	4,0-6,0	$1, 2 \cdot 10^3$	345		[01c]
2-меркапто-4,5-диметилтіазол	Rh(III)	HCI	I	I		
Натрій гіпохлорид	Rh(III)	4,7–7,2	5-20	665	I	
Станум(II) бромід	Rh(III)	HBr	0,4-4	427	I	
Станум(II) хлорид	Rh(III)	HCI	I	520	U-Rh сплави	[360]
Меркаптоянтарна кислота	Rh(III)	Ι	0,055	340	Синтетичні зразки	1
$NaBiO_3$	Rh(III)	кисле середовище	20–60	550–570	Pt+10% Rh cmaa	
5-аміно-2-бензимідазолтіол	Rh(III)	2-5	0,5-4,0	390		
N,N-біс(3-диметиламінопропіл)	Rh(III)	HCI	-	420	-	
Симдифенілкарбазон	Rh(III)	3,0	0, 1-2, 1 $6, 17 \cdot 10^4$	565	Ι	
Станум(II) йодид	Rh(III)	HCI	0, 4-3, 0	460	-	
Гіпобромід	Rh(III)	11,2–11,3	10 - 60	530	-	
Азид	Rh(III)	5-8	2-40	405-480	-	
Дифенілселен оксид	Rh(III)	-	-	512	-	
1-(2-піридилазо)-2-нафтол	Rh(III)	Ι	$25 - 150^{a}$	Ι	Pt,An,Ag	
Ксиленол оранжевий	Rh(III)	2,7-3,3	Ι	528	Ι	
Хлоридна кислота	Rh(III)	HCI	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-2b} 2 \cdot 10^{4}$	255	-	
Нітрозо-R сіль	Rh(III)	5,5	2,06-10,40 $1,312\cdot10^{4}$	490	-	[360]
8-алкілтіохінолін	Rh(III)	$\mathrm{H_2SO_4}$	0,08-1 7.10^{3}	400	Ι	

п. 2.2				5		360]			[0		[c						
ня таб	7					[200, 3			[36		[36(
Продовженн	9	-	У присутності Ir	Рt-сплави	Солі ніобієвої та титанової кислот		-	I	-	-	Pt-Rh сплави	У присутності Рt- металів	l	I	Сульфатні електроліти	-	-
	5	302	550	430	400	360	356	315	450	510	650	-	470	327	350/440	465	490
	4	$1,5{-}13^{a}$ $(3,2{\pm}0,1)\cdot10^{4}$	I	0,04–0,8	Ι	$6,02 \cdot 10^{2}$	0-150 8,30 $\cdot 10^{2}$	$20-200^{a}$	0,043 ^d	0,011 ^d	I	0,0–9,2	0-10,30	$1,04 \cdot 10^{4}$	2–28	0,2–28	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5b}$
	3	HCI	Ι	[£] ONH	I	4-5	4–5	I	4,0	4,0	HAc/Ac ⁻	3,0–5,5	1,5–3,5	Ι	3–6	CH ₃ COONa- HCI	7,5
	2	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)
	1	1,2,4-триазолін-3-тіон	4-аміно-5,7-дисульфо-2,1,3- бензотіазол	Аліловий естер 5-сульфо-8- меркаптохінолін	8-аліттіохінолін	ЕДТА	Циклогександиамінтетраоцтова кислота (CDTA)	Унітіол	1-нітрозо-2-нафтол-3,6-ди- сульфокислота(нітрозо-R сіль)	1,2-дигідроксиантрахінон-3- сульфонат	Xpoma3ypon S	Ди-2-піридилгліоксаль-2- хінолілгідразон	(2-піридил)метанол 2-піримі- дилгідрезон	2-тіобарбітурова кислота	Пірокатехін	Бутапіразин дималеїнат, аскорбінова кислота	3-гідрокси-3-[р-(диметиламіно) феніл]-1-фенілтріаз

87

2.2																[C
ня табл	L		[199]		[204]					וטסנ					[205]	[201, 360
<i>Продовже</i> нн	9	Термоізольовані дроти і синтетичні	суміші, що містять Pd, Ru,	Os, U, Ir	I	Синтетичні суміші U- Rh, сплав Rh-Ir	Rh-сплави	Rh-Zr каталізатор	Електролітичні розчини Rh-Pt сплавів	Rh-каталізатори	I	I	I	Руди		У різних сплавах і каталізаторах
	5		470		385–400	460	512	595	597, 545	570-575	557 i 600	512	590	621	490	430
	4		0, 1 - 18		0,3-4,0	0,1-32 $0,028^{d}$	1	0-0,4	0–1 –	0,04-0,4	1,09-10 ⁵ при 600 нм	0-1,4 8,8 $\cdot 10^4$	0-1,4	4-100 2,5·10 ⁴	$4,88 \cdot 10^{4}$	2,15.10 ⁴
	3		1,0-3,0		I	1,5–3,5	HCI	5,5-6,8	Ι	HCI	4.0-9.2	I	5,0-7,0	I	3,0–4,5	5,5-7,0
	2		Rh(III)		Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(III)	Rh(111)	Rh(III)	Rh(III)
	1	н н	пропоны промазин фосфат, Сu(II), аскорбінова кислота		2-мекаптобензімідазол	Проперіціазин, Cu(II), аскорбінова кислота	NH,OH·HCI	Саліцил і цетилтриметиламоній бромід	2-(5-бромо-2-піридилазо)-5- (діетиламіно)фенол	Станум(II) хлорид і Родамін В	2-(5-бромо-2-піридилазо)-5-(N- про-піл-N-сульфопропіламіно) фенол	4,4'ди(дистиламіно)тіобензо- фенол, тритон X-100, аскорбі- нова кислота	2-(5-бромо-2-піридилаза)-5- диєтил амінофенол	SnCl ₂ -малахітовий зелений	Піразолон-(4-азо-2)-1 нафтол-4-сульфонова кислота	3-гідрокси-2-метил-1,4- нафтохфнон моноксим

				.M ² .	Санделла, мг/с	^а –мг; ^b –М; ^с –нг/мл; ^d -коефіцієнт (
	Реалні зразки	570	$0-2 > 10^{7}$	I	Rh(III)	Родамін В у присутності полівінілового спирту
	Каталізатор		1		Kh(111)	диетиламінобензойна кислота
	Transformer	540	$\hat{0-2}$		DLAIN	2-(4-антипринилазо)-5-
	Каталізатори	060	0-0.8 8,7.10 ⁴	5,0–6,4	Rh(III)	2-(3,4-дихлоро-2-піридил- азо)-5-диметиламінофенол
			$1,29.10^{5}$	ں,٥–٥,٢		дибромо-4-гідрокси)феніл
[nnc]		610	0-0.5	5 8-67	выш	2,6,7-тригідрокси-9-(3,5-
[360]	каталізатори		$1, 7.10^{5}$	+,1-0,0		диамінотолуен
	Вторинні	583	0-0,64	4 1 _6 5	Rh(III)	5-(5-нітро-2-піридилазо)-2,4-
	Синтетичний розчин	590	0-0.5 $1,1\cdot10^{5}$	3,7–4,9	Rh(III)	4-(2-тіазойлазо)-2,4- диамінотолуен
	Каталізатори	614	0-0,72 1,40.10 ⁵	4,0–5,2	Rh(III)	2-(3,5-дихлоро-2-піридил- азо)-5-диметиламіноанілін
	Каталізатори	674	0-0,08 $1,44\cdot10^{5}$	4,0-6,5	Rh(III)	2-(2-тіазолілазо)-5-диетил- амінобензойна кислота
	Дорогоцінні метали	595	0-0,4	Ι	Rh(III)	Молібдат і нільський голубий
	Каталізатори	682	0-0,64	4,3–5,5	Rh(III)	2-(2-бензотіазолілазо)-5- діетиламінобенззойна кислота
						бензойна кислота
[nnc]	Каталізатори	Ι	0-0,4	5,0-7,0	Rh(III)	азо]-5-диметиламіно-
[1360]						2-[2-(3,5-дибромопіридил)-
	кагалізатори	010	00,0-0	2,8-0,1	Kn(111)	-5-диметиламіноанілін
	Vomoninomu	610	9500	1900	Dham	2-(5-бромо-2-піридилазо)
	Каталізатори	674	0–0,48 –	I	Rh(III)	2-[2-(5-бромотіазоліл)азо]-5- диметиламінобензольна кислота
[198]	10% Кп-РТ 1 РТ термодроти	530	0,04-0,5	2 M HCI	Rh(III)	Родамін ос у присутності SnCl ₂ і желатину
[360]	Каталізатори	417 -	0-0,25 5,9.10 ⁵	8,0-10,0	Rh(III)	α,β,γ,δ-тетракіс(4-сульфофеніл) порфін
7	6	5	4	3	2	1
я табл. 2.2	Закінченн					

89

	Спектроф	ротометрич	ні методи визна	ченя па	<i>Та</i> 11адію	блиця 2.3
Реагент (екстрагент)	Визначають	Середови- ще, рН	С, мкг/мл або в _л л-моль ⁻¹ -см ⁻¹	Х, НМ	Співвідношення компонентів	Jlirepa- Typa
1	2	3	7	5	9	7
2,2',3,4-тетрагідроксі-3'- сульфо-5-хлоразобензол	Pd(II)	3,0	0,42-5,09 $2,0\cdot10^4$	474	1:2	[359]
2,2',3,4-тетрагідроксі-3'- сульфо-5-хлоразобензол в присутності додецилсульфату натрію	Pd(II)	1,0	0,21-5,09 $3,5\cdot10^4$	448	2:3:2	[359]
4-(2-піридилазо)-резорцин	Pd(II)	1-5 M $\text{H}_2 \text{SO}_4$	0,5-5,0; 1,17.10 ⁴	580	1:1	[393, 394]
Гліцинтимоловий синій	Pd(II)	1,68	$0-20; 7, 8.10^{3}$	520	1:1	[1]
Нітроксаміназо	Pd(II)	$0,3 \text{ H} \text{H}_2 \text{SO}_4$	$0,02{-}1,0;3,3{\cdot}10^4$	553	1:2	[1, 3]
1-(2-піридилазо)-нафтол в хло- роформі	Pd(II)	24	$1-20; 1, 6 \cdot 10^4$	620– 626	не заважають Pt, Ir, Rh, Os, Au, Ag, Hg; інші метали маскуються ЕДТА	[390]
β-нітрозо- α-нафтол в середо- вищі толуолу або хлороформу	Pd(II)	1-2	1-5 (толуол); 0,1-10 (хлоро- форм) 2,1·10 ⁴	308, 385	не заважають Pt, Ir, Rh, Ru; а Fe, Ni, Cr, Cu маскують ЕДТА	[1]
α-нітрозо- β-нафтол в серед- овищі хлороформу	Pd(II)	7; 5–6	0,5–5,0;	420	не заважають Pt -елементи; заважають Fe, Ni, Cr, Cu	[1, 3]
п-нітрозодифеніламін в серед- овищі н-бутанолу, диетилокса- лату, хлороформу	Pd(II)	1,8–2,1	$\begin{array}{c} 0,25{-}5,0;\\ 1,8{\cdot}10^4;\\ 0,04{-}1,0;5,3{\cdot}10^4\end{array}$	525, 546	не заважають Pt, Ir, Rh, Ru; Os; Ag	[1, 3]

л. 2.3	7	[1]	, 3]	[1]	[<u>9</u> 5]	395]	; 379]	389]	[3]
mab			[1		[]	[1,	[378	[1,]
Продовження	6	не заважають Pt, Cu, Ni	не заважають Ni, Co, Ir, Ru, Rh, 10Pt	не заважають Ni, Co, Ir, Ru, Rh, Pt, Al,Se, Te	не заважають Cu, Co, Ni, Fe, Pt-елементи,	не заважають Cu,Ni, Co, Fe,Pt(IV), Ir(IV), Rh(III)	не заважають Ni, Fe, Co, Cu,Rh, Pt, Os, Ru	не заважають Pt-елем.	не заважають Zn, Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pt, Pd:Cu=1:10 ⁵ , цитрати, ЕДТА, гідроксиламін
	5	510	530	560	466, 675, 708, 738	464 646	625	630	551
	4	$0,25{-}1,0;5,3{\cdot}10^4$	1,0–2,0; 4,0·10 ⁴	0,2–3,0; 4,7·10 ⁴	$1-7; 1, 0.10^4$	$1,0-10; 9,3\cdot 10^{3}$	0,04–1,6; 8,6·10 ⁴	1,16-3,0; $1,26\cdot10^{5}$	0,04-1,0; 3,3.10 ⁴
	3	4; 4–5,2	$0,5-7_{\mathrm{H}}$ $\mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4}$	$0,5-7_{ m H}$ ${ m H}_2{ m SO}_4$	5,5; до 13н Н ₂ SO ₄	2; до 8н Н ₂ SO ₄	рН 2-4 (HCI) 10н Н ₂ SO ₄	2,0-4,0	$3_{\rm H}{\rm H_2SO_4}$
	2	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)
	1	п-нітрозодиметиланілін в се- редовищі етанолу	5-(5-бром-2-піридилазо)-2- моностиламіно-п-крезол) в сере- довищі хлороформу, етилаце- тату	5-(2-піридилазо)-2- диетиламіно-фенол в середови- щі хлороформу	1-(2-тіазоліназонафтол) в се- редовищі хлороформу	4-(2-тіазолілазо)-резорцин в середовищі єтилацетату, диме- тилформаміді	Сульфонітрофенол М	Арсеназо III	Нітрооксаміназо

бл. 2.3	7	[1]	391]	[1]	1, 3]	[1]	[1]	1, 3]	[1]	[1]
mab			[1,		[]		_			_
Продовження	9	не заважають Сu, Ni, Fe, Au, Ag, Pt- елементи, Pd:M=1:2000; Pd:Co=1:1200	заважають РЗЕ, Cu, Ni, Co	не заважають Pb, Hg, Pt(IV), Au(III), Ru(IV)	не заважають Ag, Hg, Pt, лужні, лужно-земельні метали	метали маскують ЕДТА	не заважають Fe, Zn, Ag, Ir, Pt, Rh, Ru, Au	не заважають Nb, Zr, Ti	не заважають Pt, Pb, Cd, Sb, Bi, Zt, Zn, Hg, Th, Ca, Sr, Ba, Mg, WO, ²⁻	He 3abaxatorb Pt, Rh, Ru, Os, Ir, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Hg, Au, U
	5	570	640 675	620	560	590	510- 540	340 450 540	415, 410	400
	4	0,5–4,0; 1,9·10 ⁴	$0,2-5,0; 5,7\cdot 10^4$	$1-40, 4, 0.10^4$	0,1-4,1	0,04-3,0; $3,65\cdot10^4$	$0,8-9,6;1,4\cdot10^4$	1-14; 2,2 $\cdot 10^4$ 5,0 $\cdot 10^4$ 3,0 $\cdot 10^4$	$0,60-6,0;4,2\cdot10^{5}$ $8-60;1,2\cdot10^{4}$	$1,5-15;9,6\cdot10^3$
	3	$1 \mathrm{H} \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$	3,5	0,01–0,2 н НСІО ₄ , НСІ, НNО ₃	2-4,5	10,2	11,5–11,8	0,1 M HCI	4,0; 6,2; 4,5–8,8	4–6 (HCI)
	2	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)
	1	5-(2-тіазолілазо)-2,6- діоксипіридин	Паладіазо в середовищі н-бутанолу	Диметилсульфоназо III	Прямий бриліантовий оранже- вий	8-амінохінолін	Піридил-2-альдегід-2`- піридилгідразон	Диантипірилметан в присут- ності калій йодиду в середови- щі хлороформу, дихлоретану	Теноілтрифторацетон в серед- овищі метилпропілкетоні, н-бутанолі	Ізонітрозоазофцетилацетон

2 3 4 5 6 7 $0.1-1$ H <td< th=""><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th>Продовження</th><th>пабл. 2.3</th></td<>						Продовження	пабл. 2.3
Interpretation Pd(II) $0,1-1$ H $4,2-5,8$ $0,1-10,1,0-10^4$ 420 Fe , Co, Ni, Cu, Cr, V, Ag, Au, Hg III $e_{2,2,5,8}$ $1,5-2,3$ $1,5-7,0;1,2.10^4$ 594 Fe , Cd, Pb, Ni, Mn, Pt- erementin III $e_{2,1,1}$ $1,5-2,3$ $1,5-7,0;1,2.10^4$ 594 Fe , Cd, Pb, Ni, Mn, Pt- erementin III $e_{2,1}$ $3-11$ $7,0,10^3$ 435 He areasaron Co, Cu, Zn, erementin III $e_{2,1}$ $3-11$ $7,0,10^3$ 435 He areasaron Co, Cu, Zn, erementin III $e_{2,1}$ $1,5-5,01^4$ $0,8-3,2,2,6,10^4$ 518 He areasaron Fu, Rh, Au, erementin III $e_{2,1}$ $Pd(II)$ $1,1-1,7H$ $0,8-3,2,2,6,10^4$ 518 He areasaron Pt, Rh, Au, erementin III $e_{1,1}$ $Pd(II)$ $I_{1,1}$ $0,1-4,0;$ 430 He areasaron Pt, Rh, Au, erementin III $e_{2,1}$ $Pd(II)$ $I_{1,2}$ $0,2-2,0;1,0-10'$ 530 He areasaron Pt enemetrin III $I_{1,0000}$ $I_{1,2}$		2	б	4	5	9	7
2- ведовищі Ра(П) 1,5–2,3 1,5–7,0; 1,2·10 ⁴ 594 не заважають Со, Си, Zn, влементи П ведовищі Ра(П) 3–11 7,0·10 ³ 435 не заважають Рt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni [1] свий Ра(П) 1,1–1,7 ^H 0,8–3,2; 2,6·10 ⁴ 518 не заважають Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni [1] свий Ра(П) 1,1–1,7 ^H 0,8–3,2; 2,6·10 ⁴ 518 не заважають Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni [1] свий Ра(П) 1,1–1,7 ^H 0,8–3,2; 2,6·10 ⁴ 518 не заважають Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni [1] свий Ра(П) 1,1–1,7 ^H 0,8–3,2; 2,6·10 ⁴ 530 не заважають Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni [1] й Ра(П) 1,5–6 ⁶ 0 0,1–4,0 ⁵ 530 не заважають Pt елементи [1] й Ра(П) 1,8–2,0 18–180,0,60-10 ³ 377 заважають Pt елементи [1] итова кинс Ра(П) 1,8–2,0 18–180,0,60-10 ³ 377 заважають Pt елементи [1],39,3 итова кинс Ра(П) 1,8–2,	Г	Pd(II)	0,1–1 н СН ₃ СООН; 4,2–5,8	0,1–10; 1,0·10 ⁴	420	не заважають Pt, Rh, Ir, Os, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Ag, Au, Hg	[1]
Pd(II) $3-1I$ $7,0\cdot10^3$ 435 He sabbarage Rh [1] cebnň Pd(II) $1,1-1,7H$ $0,8-3,2;2,6\cdot10^4$ 518 He sabbaragor P, Rh, Au, [1] cební $HCIO_4$ $0,8-3,2;2,6\cdot10^4$ 518 He sabbarador PA, Rh, Au, [1] $HCIO_4$ $1,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 $he sabbarador Ag, Hg, Pt,$ [1] M Pd(II) $1,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 he sabbarador Ag, Hg, Pt, [1] M Pd(II) $1,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 he sabbarador Ag, Hg, Pt, [1] M Pd(II) $1,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 530 He sabbarador Pt enemetrin [1] M Pd(II) $1,8-2,0$ $18-180; 0,60\cdot10^3$ 377 sabbarador Pt enemetrin [1] M Pd(II) $1,8-2,0$ $18-180; 0,60\cdot10^3$ 377 sabbarador Pt enemetrin [1] M Pd(II) $7,0$ $20-2200$ 360 394 394 M Pd(II	2- оедовищі	Pd(II)	1,5–2,3	$1,5-7,0; 1,2\cdot10^4$	594	не заважають Со, Си, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Mn, Pt- елементи	[1]
кевий $Pd(II)$ I_1^{1-1}/T_H $0,8-3,2;2,6\cdot10^4$ 518 не заважають P_t , Rh , Au , $[1]$ $HCIO_4$ $I,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 не заважають Ag, Hg, Pt , $[1]$ $MCID_4$ $I,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 He заважають Ag, Hg, Pt , $[1]$ $MCID_4$ $2-4$ $0,2-2,0;1,0\cdot10^4$ 530 He заважають Pt елементи $[1]$ $MCDBARC$ $Pd(II)$ $2-4$ $0,2-2,0;1,0\cdot10^4$ 530 He заважають Pt елементи $[1]$ $MCDBARC$ $Pd(II)$ $1,8-2,0$ $18-180;0,60\cdot10^3$ 377 заважають Pt елементи $[1]$ $MCDBARC$ $Pd(II)$ $1,8-2,0$ $18-180;0,60\cdot10^3$ 377 заважають Pt елементи $[1]$ $MCDBARC$ $Pd(II)$ $7,0$ $20-220$ 360 334 $[1]$ $MCDDARC$ $Pd(II)$ $7,0$ $20-220$ 360 $38axatorb Pt елементи [1] MCDDARC Pd(II) 0,4 MeHILE 304 MERIAL $		Pd(II)	3-11	$7,0.10^{3}$	435	не заважає Rh	[1]
H_{HCII} $1,5-6,0$ $0,1-4,0;$ 490 He abbarandor b, Hg, Pt, III III $IIII$ $IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII$	кевий	Pd(II)	1,1–1,7н НСІО ₄	0,8-3,2; 2,6.10 ⁴	518	не заважають Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni	[1]
\tilde{M} Pd(II) $2-4$ $0,2-2,0; 1,0\cdot10^4$ 530 He заважають Pt елементи[1, 393, 394]DUTOBA KNC-Pd(II) $1,8-2,0$ $18-180; 0,60\cdot10^3$ 377 заважають Pt елементи $[1, 393, 394]$ NGJOTAPd(II) $7,0$ $20-220$ 360 заважають Pt елементи $[1, 393, 394]$ NGJOTAPd(II) $7,0$ $20-220$ 360 заважають Pt елементи $[1, 383]$ Pd(II) $0,4$ менше 15 371 заважають Cu, Fe, Mo y $[1, 383]$ Pd(II) $0,4$ $8eHILE 15$ 371 великих кількостях $[1, 383]$ Pd(II) $1,2-2,6$ $2,0-7,0$ 350 He заважають Cu, Fe, Mo B $[1, 383]$ Pd(II) $1,2-2,6$ $2,0-7,0$ 350 He заважають Cu, Fe, Mo B $[1, 383]$ Pd(II) $2,0$ MHCI $0,865-21,6$ MKT/ 330 He заважають Cu, Fe, Mo B $[1, 3]$ $3-1MMETNJ^-$ Pd(II) $0,1$ MH_2SO_4 $4,1\cdot10^3$ 330 He заважають Rh, Ir, Pt $[1, 3]$		Pd(II)	1,5–6,0 (HCI)	0,1–4,0;	490	не заважають Ag, Hg, Pt, лужні, лужно-земельні метали	[1]
DITTOBA КИС- Pd(II) 1,8-2,0 I8-180; 0,60·10 ³ 377 заважають Рt елементи [1,393, 394] ИСЛОТА Pd(II) 7,0 20-220 360 заважають Pt елементив, 394] [1,383] ИСЛОТА Pd(II) 7,0 20-220 360 заважають Pt елементив, 394] [1,383] А Pd(II) 0,4 менше 15 371 заважають Cu, Fe, Mo y Beликих кількостях [1,383] Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo y MKT кількостях [1,384] Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo y MKT кількостях [1,384] . Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo y MKT кількостях [1,384] . Pd(II) 2,0 M HCl 0,865-21,6 MKT/ 330 не заважають Cu, Fe, Mo y MKT кількостях [1,384]	Й	Pd(II)	24	$0,2-2,0;\ 1,0\cdot10^4$	530	не заважають Pt елементи	[1]
ислота Pd(II) 7,0 20–220 360 заважають Pt елементів, [1] a Pd(II) 0,4 менше 15 371 заважають Cu, Fe, Mo y [1, 388] a Pd(II) 0,4 менше 15 371 заважають Cu, Fe, Mo y [1, 388] Pd(II) 1,2–2,6 2,0–7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo B [1], 383] Pd(II) 1,2–2,6 2,0–7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo B [1] .a Pd(II) 1,2–2,6 2,0–7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo B [1] .a Pd(II) 2,0 M HCI 0,865-21,6 MKr/ 330 не заважають Cu, Fe, Mo B [1] .3-диметил- Pd(II) 2,0 M HCI 0,865-21,6 MKr/ 330 - - [1] [1] .3-диметил- Pd(II) 0,1 M H_2SO4 4,1 · 10 ⁴ 335 не заважають Rh, Ir, Pt [358]	идова кис-	Pd(II)	1,8–2,0	18–180; 0,60·10 ³	377	заважають Pt елементи	[1, 393, 394]
а Pd(II) 0,4 менше 15 371 заважають Cu, Fe, Mo y [1, 383] Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo в мкг кількостях [1, 383] Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Cu, Fe, Mo в мкг кількостях [1, 384] Pd(II) 2,0 M HCI 0,865-21,6 мкг/ 330 не заважають Cu, Fe, Mo в мкг кількостях [1, 3] .3-диметил- Pd(II) 2,0 M HCI 0,865-21,6 мкг/ 330 - [1, 3] .3-диметил- Pd(II) 0,1 M H_2SO4 4,1 · 10 ⁴ 335 не заважають Rh, Ir, Pt [358]	ислота	Pd(II)	7,0	20–220	360	заважають Pt елементів,	[1]
Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Си, Fe, Mo в [1] Pd(II) 1,2-2,6 2,0-7,0 350 не заважають Си, Fe, Mo в [1] Pd(II) 2,0 M HCI 0,865-21,6 мкг/ 330 330 - - [1,3] ,3-диметил- Pd(II) 0,1 M H_2 SO4 4,1 · 10 ⁴ 335 не заважають Rh, Ir, Pt [358]	a	Pd(II)	0,4	менше 15	371	заважають Cu, Fe, Mo y великих кількостях	[1, 388]
Pd(II) 2,0 M HCl 0,865-21,6 мкг/ мл; 4·10 ³ 330 - [1,3] ,3-диметил- Pd(II) 0,1M H ₂ SO ₄ 4,1·10 ⁴ 335 не заважають Rh, Ir, Pt [358]		Pd(II)	1,2–2,6	2,0–7,0	350	не заважають Сu, Fe, Mo в мкг кількостях	[1]
,3-диметил- Pd(II) 0,1М H ₂ SO ₄ 4,1·10 ⁴ 335 не заважають Rh, Ir, Pt [358]		Pd(II)	2,0 M HCI	0,865-21,6 мкг/ мл; 4·10 ³	330		[1, 3]
	,3-диметил-	Pd(II)	$0,1\mathrm{M}\mathrm{H_2SO_4}$	$4, 1 \cdot 10^4$	335	не заважають Rh, Ir, Pt	[358]

сення табл. 2.3	7	rrhi 1, Al, [397] Tib	arni Ag, [396]	Au, , малі [1]	ратні , Си, [1] ажає	; 3a- ;, Hg, [1] CN ⁻	u, Sn; CN ⁻ [1]	u, Fe [392]
жвороdЦ	9	не заважають 20 кра надлишки Са, Mg, Ba співмірні - платиніл	не заважають 10-крг надлишки Pt, Rh, Au, Cu, Fe, Ni, Co, SiO	He 3aBaxalorts Co, Ni, Pt, Rh, Ir, Pt, Ir, Rh, Ru kintskocri Os, Ru	не заважають 1000 кг надвишки Ni, Co, Fe Ir; 100Au, 500Rh; зав Ag, Hg, Pt, Cu, Bi	не заважають Pb, Bi; важають Pt, Ti, Cu, Ag Au, Cr, UO ₂ ⁺ , VO ₃ ⁻ ,	не заважають Rh, Ir, A заважають Pt, CO ₃ ²⁻ ,	не заважають Pt, Ni, C маскують ЕДТА
	5	350	438	427	305	380	365	408
	4	5,0.10-5	3,0-10-5	1,6–5,7	$1, 6-4, 0; 0, 77 \cdot 10^{5}$	1,6–4,0; 0,066мкг/см²	менше 15; 0,04 мкг/см ²	0,1-10,0; 1,1.10 ⁴
	3	0,1M NaCl; 0,32M CH ₃ CO- OH+ CH ₃ COONa	$0,05 \mathrm{~M}$ N $\mathrm{a_2B_4O_7}$ pH=8,0	4,8 M HCI	3,0-6,5	4,2		2н H ₂ SO ₄ або НСI
	2	Pd(II)	(II)	(II)	Pd(II) екс- трагується в н-бутанол	(II)pd	Pd(II) екс- трагується в 20% етанол	(II)pd
	1	5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3- тіазолідин-2-ону (ГІТО)	4-[N'-(4-іміно-2-оксо- тіазолідин-5-іліден)-гідразино]- бензенсульфокислоти (ПТГБК)	N,N`-(3-диметиламінопропіл)- рубеановоднева кислота	2-меркаптобензимідазол	2-меркаптобензотіазол	2-меркапто-4,5-диметилазол	Калій йодид

					Продовження	табл. 2.3
1	7	3	4	5	9	7
Bicmyrion I	Pd(II) екс- трагу- еться в аце- тон, діоксан, етанол	6–10	0,8–8,0; 0,08 MKT/CM ²	400– 410	заважають Pt, Au, Cu, Cr, Fe, Hg, Ag, U, CN ⁻	[1]
Bicmyrion II	Рd(II) екста- гуться в аце- тон, діоксан, етанол	3–10	0,4–8,0; 0,05 mkt/cm ²	420	не заважають малі кіль- кості Ir, Rh, Ru, Os, Ni, Sn; заважають Pt, Au, Cu, Cr, Fe, Hg, Ag, Te, U, V	[1]
8-меркаптохінолін	Pd(II) екс- трагується в хлороформ	6н НСІ	$\begin{array}{c} 5-270;4,35\cdot10^4\\ 3,9\cdot10^4\\ 0,77\cdot10^4\end{array}$	272 286 485	не заважають Os, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Hg, Ni, Co, Zn, Cd, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Se, W, Pb, U, V; заважають Pt, Cu, Mo, Fe	[1]
Станум хлорид	Pd(II)	1,5–2,1 1M HCI+HCIO ₄	8-32; 2,7.10 ³	635	не заважають Pt, Rh, Ir, Os, Ti, Fe, Co, Ni, Au; заважає Mo i Ru	[1, 3,]
5-сульфо-8-меркаптохінолін	Pd(II) екс- тагується в октанол	6н НСІ	0,5–10	Ι	не заважають Fe, Co, Ni, Cu, Ir, Rh, Pt, Ru; заважає Os	[1]
2-меркаптохінолін	Pd(II) екс- трагусться в 75% етанол	2,0	1–12; 0,05MKT/ cm ²	450	заважають Cu, Bi, Au,Hg, Fe, Ni, Cr, W, Mo, Ti, Zr, CN ⁻	[1]

табл. 2.3	7	[1, 3]	[1, 3]	[1]	[1, 384]
Закінчення	9	не заважають Fe, Au, Ag i Pt-елементи в співвідношенні Pd: M=1:200	заважають Pt, Au, Pb, Fe та маскують ЕДТА	не заважають Pd:Rh=1:100 Pd:Ru=1:10	не заважають малі кількості Pt, Ir, Rh, Ru, Pd:Fe=1:300
	5	325	570	320	310
	4	0,2-0,8; 2,0 ·10 ⁴	0,2–10; 1,25·10 ⁵	$0,5-10; 2,4\cdot10^{3}$	0,2–2,0; 2,4.10 ⁴
	3	5,5-6,5	7,5–8,0	2,0–2,5	0,001– 0,005н НСІ
	2	Pd(II) екс- тагується в циклогексан	Рd(II) екс- трагусться в хлороформ	Рd(II) екс- трагусться в хлороформ	Pd(II)
	I	Трифеніларсин в присутності калій йодиду	1,10-фенантролін в піридин в присутності бенгальської рози екстра	Хлорид тетрафеніларсоній в присутності роданіду калію	Калій роданід

	OCMIHO
	визначення
	методи і
•	отометричні
	Спектроф

Таблиця 2.4

				Xanak	тепис-		
(TH	Визначають	Умови визна	нення	тики кол	мплексу	Заважають	Jirepa-
x		Середовище, рН	C, MKL/MJI	λ, нм	Os:R		тура
	2	3	4	5	6	7	8
	Os(VIII, IV)	2-4 М HCl + 10% розчин SnCl,	8-40	480	1:6	Окисники, Cl-, Pt-метали	[1, 169, 172]
CI,)		$6 \text{ M HCl} + \text{SnCl}_2$	1–20	490	I	SO_{3}^{2-} , NO ₃ -, Pd, Rh, Ru	[1]
HCI,)	OS(IV)	0,05 M HCl + SnCl,	6—60	520	I	SO_{3}^{2-} , NO_{3}^{-} , Pd , Rh , Ru	[1]
-ди		Ι	1,2–9,8	Ι	Ι	Ι	[1, 169]
ид- 1л		Ι	2,1-41,4	430	Ι	Ι	[1, 169]
,6,8- к-та	Os(VI)	1-1,5	0, 1-8	555	1:2	Pt-метали	[1, 23, 169]
а к-та	Os(VIII)	7–8	0,25	496	-	Pt-метали	[1]
-Ta	Os(VIII,VI,IV)	5,5-6,5	0,5–8	460	1:1	Pt-метали	[1, 17, 169, 172]
і к-та		4,5-6,0	2-8	500	1:1	Ru, Pd, Cu, Ni	[1, 169]
	Os(IV)	4,9–5,5	8–24	480	1:1	Al, Ca, Ba, Sn	[1, 169]
л- с-та	Os(VIII, VI)	2,5-4	2-8	440	1:2	Pt-метали, Ir, Cr,Zr,Mg	[1, 169]
к-та	Os(VIII, VI)	1,8–3,5	2–8	490	1:2	Pt-метали	[1]
тен-1- к-та	Os(IV)	3,5-4,0	1 - 16	470	Ι	Pt, Pd, Fe, Cu, Ni	[1, 20]
азини	Os(VIII)	0,2 M NaOH	1,5-60,0	430	-	Ru	[1, 21]
HOI	Os(VIII)	0,3–1,5M HCl	7,5-750	500	1	Ru	[1, 21]

пабл. 2.4	8	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]	[1, 24]	[1, 24]	[1, 56]	1, 45, 57]	[1, 22]	[1, 22]	[1]	[1, 29]	[1]	[1, 9]	1, 11–13]	[3, 14]	[3]
Продовження 1	7	Рt-метали	Ru, Fe, Co	I	-	-	I	I	-	Рt-метали [Pt-метали	Pt-метали	Pt-метали	I	I	-	-	10-кр. надл. Pt, Pd, Fe	
	9	1:2	Ι	I	1:3	-	Ι	Ι	1:2	1:2	2:1	Ι	1:2	1:2	1:2	1	Ι	I	I
	5	470-480	520	615	440	440	575, 500	465, 496	533	550	585	590	515	550	400	600	470	440	600
	4	1 - 14	1,0–12,0	14	4,0–48	4,0–48	0,004-0,04	0,01-0,08	0,35-5,7	0,6-10	1-15	<5 ≤	2-12	2-10	≤26	0,2-4	0,2–5	3–15	0, 6-1, 5
	3	4-5,5	1-4	5,5	1,2	2–3	4–5	5,0	8,8	6,5-7	2,9-3,0	1,5-4,5	7	4	6,5–11,1	2 M HCI	$0,01 \text{ H} \text{HClO}_4, \text{H}_2 \text{SO}_4$	1-4	1-4
	2		Os(IV)		Os(IV)		Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)	Os(VIII, IV)	Os(VI)	Os(IV)	Os(VI)	Os(IV, VI)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(VIII)
	1	2-Аміно-2-нафтол- 4-сульфок-та	Оксімідобензо-тетронова к-та	ILIHA	8-Меркаптохінолін	о-Фенілендиамін	о-Дианізидин	п-Анізидин	ПАР (діоксан)	ТАН (ДМФА)	Пірогалол	Пірокатехін (хлороформ)	2,4-Диокси-3- нітрозохінолін	2-Меркаптобензімідазол (н-бутанол, бензол)	1-Тіокарбамід-3- метилпіразолон	NaSCN (ацетон)	NaSCN	$\rm NH_4SCN$	NH ₄ SCN (ізоаміловий спирт)

]		[6					72]		[72]	_	[58]		[[6]	[6]	[2]	_	
8	[1]	[1, 29	[6]	[8]	[1]	[1]	[54, 17	[1]	[1,59, 1	[249	[1, 9	[1, 9, 5		[187	[1, 16	[1, 16	[1, 17	[19]	[59]
7	-	Ι	—	Cu, Cd, Pb, Pd	_	—	—	—		Pt-метали, Au	Pd, Pt, Rh, Ir	Рt-метали		-	CI-	SO_4^{2-}, CIO_4^{2-}	SO_4^{2-}, CIO_4^{2-}	Co, Cu, Ni, Pd, Pt	Не заваж. Rh, Ir
9	Ι	1:2	1:2	1:3	1:3	Ι	Ι	I	-	1:1	1:1	1:1		1:4	Ι	2:1	2:1	I	1:1; 1:2
5	496	346, 378	385	780	490	436	600	560	520	490	560	550		618	282	375	346	550	480; 600
4	0,2–13,5	2–20	3,0-15,4	3-15	—	3,5–35	2–60	0,3–1,0	0,76-15,2	0, 1-3, 0	0,8-14	0,75-11,5 0,4-6,5	0,0-0,0	0,03-30	0, 4-3, 3	0,3–1,5	2–25	Ι	1–20
3	-	1–2 M HCI	2,5-7	4'2	8,4–10	7,8–8,4	1 M HCI	Кислі розчини НСІО ₄ –СН ₃ СООН	1 M HCI	3,5	6L	4-6 7,5-9 5-7-3	5, 1 - 1, 2	1,5 M H ₂ SO ₄ b CHCl ₃	$6 \text{ H} \text{ H}_2 \text{SO}_4$	0,2–0,3 M HCI	0,2–0,3 M HCI	4,7	2,0
2	$O_{S}(IV)$	Os(IV)	Os(VIII, IV)	(III)sO	(III)sO	Os(VIII)	Os(VIII,VI,IV)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(IV)		Os(VIII, IV)		Os(VIII)	Os(VIII)	Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)
1	HBr	Похідні піразолону (дихлоретан)	Тіосаліциламід	Bicmyrion-II	Цистин	Метіонін	Селеносечовина	1,5-Дифенілгідразид	Hirpo30-R-ciль	Конго червоний	ПАН (ДМФА)	ТАР (ДМФА)		Фероцен	Ekcrpakr OsO ₄ B CHCl ₃	Хлорид тетрафеніл- фосфонію (CHCl ₃)	Хлорид тетрафеніл- арсонію (СНСІ ₃)	3-Нітрозо-2,6-піридиндіол	α-Фурилдиоксим

Продовження табл. 2.4	5 6 7 8	360 1:1, 1:2, Ag, Au [233–236]	566 [63]	440 1:2 - [60]	570 – Ru, Au [61]	587 - [61]	590 – Окисники [62]	355 1:2 – [67]	510 1:2 Pt [68]	561 1:1 NO ₃ , SCN ⁻ , I ⁻ [65]
DDO	9	, 1:2, A	× 1	1:2		1	- Oki	1:2	1:2	1.1 NO ₃ -,
		1:1 1:3						[[
	5	360	566	440	570	587	590	355	510	561
	4	1-10	2-16	5—90	0,5-11,4	1,9–7,6	≤ 7,6	0,1-10,0	1,8–14,4	0,2-7,6
	3	2,2–3,7 (H ₂ SO ₄) 7,4–8,0 (Na ₂ B,O ₂)	1 M H ₂ PO	≥13	$0,5-1 \text{ M H}_{3}\text{PO}_{4}$	$0,5-1 \mathrm{~M~H_3PO_4}$	$0,5-1 \text{ M H}_{3}\text{PO}_{4}$	Ι	2,5–5,0 (HCl–CH ₃ COONa)	0,5–5,5 M H ₃ PO ₄
	2	Os(VI)	Os(VI)	Os(VI)	Os(VI)	Os(VI)	Os(VI)	Os(VI)	Os(VIII)	Os(IV)
	1	3-Метил-2,6-димеркапто- 1.4-тіопірон	Гідразид родаміну С	N'-(n-толілсульфоніл)- гідразид бензилової к-ти	КІ, 2-(4-дистиламіностирил)- 1,3,3-триметил-6-нітро-3Н- індол хлорид	КІ, 2-(4-дистиламіностирил)- 1,3,3-триметил-5,7-дибром- 3Н-індол хлорид	КІ, 2-(4-дистиламіностирил)- 1,3,3-триметил-5-тіоціано- 3Н-індол хлорид	N,N'- Дипіридилтіосечовина (CHCl,)	5-Хлоро-2- гідрокситіобензгідразид (CHCl,)	3-метил-2-[(Е)-3-[1,3,3- триметил-3Н-індол- (2Е)-іліден]-пропеніл]- бензотіазолій-3 хлорид

Бонішко О.С., Соловей-Вандерстен Модюї Ларів О.І., Ридчук М.В., Михалина Г.М., Коркуна О.Я.

8		1301	[nc]		L11	[10]	[32]		[175, 176]	[34]	[35]	[37]	[38]
7		Рt-метали, Fe,	Cu, Ni		Рt-метали, Fe,	Al, Ni	Рt-метали, Fe,	Cu, Ni	Ι	Рt-метали,	Рt-метали,	Рt-метали,	Pt-метали,
9		1:2		1:2	1.1	1.1	1:1	•	I	2:3	1:4	2:1	1:1
5	500	450-	500	606	430	460	475		285	540	364	540	340
4	2–30	1 60	1-00	6-40		0C-7,C	4-50		$\geq 0,01$	0,2	0,002	0,01	0,002
3	5,5	L U I	10,2	11,0	10,2	12,2	0'9) ()	0,05 M HCI	pH 5,2, t _{uern} , xB=10	pH 8,0, t_{Harrow} , xB = 30	pH 5,8, t_{uaurb}^{-1} , xB = 30	pH 4,8, t user, xB=20
2							Os(IV)		Os(VIII)	Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)
1		Vincenting Surger on our set of the	исиленоловии оранжевии		Variation C	Apomasy poul S	Метилтимоловий синій		Кверцетин	Тропеолін О	Тропеолін ООО-І	Orange G	Тропеолін ООО-ІІ

Закінчення табл. 2.4

Таблиця 2.5	Література	8	[60, 208]	[209]	[09]				1021	[00]									
дію	Заважають	L _	Pt, Pd, Ru, Fe, Cu, Rh (1:1), Ni (1:1)	Pt, Pd, Ru, Fe, Cu	Pt, Pd, Ru, Fe, Cu, Rh, Ni	Rh(III) (1:1), Pt(IV) (1:1), Pd(II) (1:1), Ru(IV) (1:1)	Pt, Pd,Au	Rh (1:1), Pt (1:1), Pd(1:1)	Pt, Pd, Rh,Ru	Pt, Pd, Rh, Ru	Ι	Pt, Pd	Fe,Cu,U, Rh, Pt (1:2), Pd (1:2)	1	Ι	Pt, Pd, Os, Ru, Rh(1:30)	Pt, Pd	Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Cr, Au	Rh, Au, Fe Pt, Pd, Co (1:50)
ення іри	λ, нм	5	488	403	233	313	510	510	402	446	530	313	550	435	260	265	450	498	530
годи визнач	С, мкг/мл	4	Ι	7,0–75,0	3,84–13,45	Ι	Ι	Ι	Ι	0,8-11,7	-	Ι	0,25-0,75	Ι	Ι	-	Ι	Ι	I
отометричні ме	Середовище, рН	3	HCI	HCI	HCI	0.1M KOH	-	Ι	HCl, HBr	HCI	HCI, 7	11–12	4,5-6,0	8,5	4,7–6,2	4,6	HCI	HCI	HCI
Спектроф	Визначають	2	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (III)	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (III)	Ir (III)	Ir (III), (IV)	Ir (III)	Ir (IV)	Ir (III)	Ir (III), (IV)	Ir (III), (IV)	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (IV)
	Реагент (екстрагент)	1	[IrCl ₆] ²⁻	[IrCl ₆] ²⁻ (ізоаміловим спиртом)	[IrCl ₆] ³⁻	КОН	$HCIO_4$	$Ce(SO_4)_2$	$SnBr_{2}$	SnJ_{2}	п-нітрозо-диметиланілін	ЕДТА	НАН	4,4,4-трифтор-1,2-тієніл-1,3- бутадієн	Оксихінолін	8-оксихінальдін	Бромід тетрафенілфосфоніл	Діантипірил-пропілметан	о-діанізидин

					Продовженн	ня табл. 2.5
1	2	3	4	5	7	8
Лейкокристалічний фіолетовий	Ir (IV)	3,5-4,7	Ι	590	Pt, Pd, Sn, Co, Ni,Cr	[09]
1,5-дифенілкарбазид (ізобутанол)	Ir (IV)	CH ₃ COONH ₄ ; 5,0	0,28–0,56	570	Rh(20:1), Pt(20:1),Pd(20:1)	[193]
Меркаптобензтіазол (СН ₃ СІ ₃ , бутанол)	Ir (IV)	I	0,4-1,0	410	Ru (6:1), Rh (100:1) Os (120:1), Pd (120:1), Pt (250:1), Au (1:1), Fe, Ag (25:1), Co (700:1), Ni (400:1).	[60, 62]
Пропіонілпро-мозинфосфат	Ir (IV)	2M HCIO,	0,2-0,26	515	Pt, Os, Ru, Rh, Au	[182]
Сполука	Ir (IV)	I	I	530	Pd(20:1), Rh(20:1), Ru(50:1)	[188]
ферроцен	Ir (IV)	I	I	I	1	[180, 189]
а-бензилмонооксим (CH ₃ Cl ₃)	Ir (IV,III)	аніони карбонових кислот, 5,0	0,75–8,0	405	I	[180, 189]
Дитіобензойна кислота, (СН ₃ Сl ₃)	Ir (III)	5,0	10,0–160,0	430	-	[190]
Сполука²	Ir (IV)	0,48–0,96М НСІ, аравійська камеді	20,0–25,0	600	Rh	[191]
ПААФ (1:1)	Ir (IV)	Ізопропанольна- ацетатна буферна суміш з pH=5,2	I	530	Rh	[183]
3,5-ди-Вг-ПААФ (1:1),(1:2)	Ir (IV)	Ацетатно- пропанольне pH 4,0–6,0	I	560	Rh	[cor]
3,5-ди-Вг-ПАДАФ (1:1),(1:2)	Ir (IV)			580	Pt, Pd, Rh	

8		[60, 62, 1801	[001		[60, 62, 180]			[07]	[nn]
7	I	Rh, Ru	Всі платиніди	Pt(IV) (5:1), Rh(III) (2,5:1)	I	Rh(III), Pt(II,IV), Pd(II), Ru (III),	Os(IV)	1	I
5	570	340	520	500	510	485	I	Ι	385
4	0,1-4,0	Ι	2,0–9,0	0-17,2	5-100	Ι	Ι	Ι	35,0-230,0
3		Ацетатно- буферне, pH 4,65	pH 2,0–10,0	pH 6,0–7,5	11–14н H ₂ SO ₄ 6–9н CH ₃ COOH	Ацетатний буфер, pH 5,0	I	Ι	6,5–9,5
2	Ir (III)	lr (III)	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (IV)	Ir (III), (IV)	Ir (III), (IV)	Ir (III), (IV)	Ir (IV)
1	6-(-2-тіазолілазо)-3-диетил-м- амінофенол	Ізонітроацегофенол	3-нітрозо-4окси-5,6-бенз- кумарин	Тіотрополон	Роданін-[5-азо-3]-5-хлор-2- окси-бензосульфо-кислота	8-меркалтохінолін	8-хінолінди-тіокарбоксильна кислота	3-хлор-бензолдитіо- карбоксильна кислота	Na-сіль тетрагідрофурфурил- ксантиліну (нафтол, CH ₃ Cl ₃)

	C	۲	Τ	Ś	L	×
Т	1	ſ	t	c	~	0
[Ir(БГПВ) ₂ ДИК]	Ir (III)	pH 7,0–10,5	0,02–7,68	562		
[Ir(EFTIB),ДИДК]	Ir (III)	pH 7,2–9,3	0,02-5,76	675		
[Ir(GFTIB), ДИТК]	Ir (III)	pH 7,4–9,0	0,04-5,76	763	Al, Ga, In, Tl,	
[Ir(IITIB)2, ДИК]	Ir (III)	pH 6,0–10,0	0,02-7,68	562	Fe(II,III), Cr(III),	[192]
[Ir(IITIB)2,ДИДК]	Ir (III)	pH 6,4–9,1	0,02-5,76	675		
[Ir(IITIB)2/IMTK]	Ir (III)	pH 6,5–9,0	0,04-5,76	763		
– відсутні дані;						
1 – утворюється забар	влений аню	нний асоціат [(Родамін ⁺), Ir	Cl,(SnCl,	³⁻),]×[(Родамін ⁺)(SnCl ₃	[_];
2-2-утворюється заб	арвлений ан	іонний асоціат	малахітовий	зелений	$[Ir_2CI_6(SnCI_3)_4]^4;$	ر ۱
ПААФ-1-(2-піридилаза	о)-5-амінофе	нол;				
3,5-ди-Br-ПАДАФ–1-(Э	,5-дибром-2	-піридилазо)-5-	діетиламіноо	ренол;		
БГПВ-бензоїлгідразон	піровиногра	дної кислоти;				
<u>ПГПВ-ізонікотиноїлгід</u>	разон пірови	ноградної кисло	ЭТИ;			
ДИК-хлорид 1,3,3-тр	иметил-2-[1	(E)-3-(1,3,3-Tp)	иметил-2,3-,	дигідро-	I H-2-індолініліден)-1-	-пропеніл]
-3Н-індолу (афлатоксин FE)];					
ДИДК-хлорид 1,3,3	-триметил-	-2-[(1E,3E)-5-	(1,3,3-трим	етил-2,3	8-дигідро-1 Н-2-індол	лініліден)
-1,3-пентадієніл]-3Н-індолу	y;					
ДИТК-хлорид 1,3,3-	триметил-2	:-[(1E,3E,5E)-7	7-(1,3,3-три	метил-2.	.3-дигідро-1Н-2-індол	лініліден)
-1,3,5-гептатрієніл]-3Н-ін,	цолу.					

105

ця 2.6	атура	7	360]	1]	1]	61]	62]	1]	1]	63]
Табли	Jlirep	`	[1, :]		[3	[3]]	[3
	Заважають	9	Rh, Ir, Pd, Au	ı	Платиноїди, небла- городні метали	Cu, Hg	I	Cu, Cl-, відновники	Ru, Os	Pd(II), Co(II), Ru(III), Cu(II), Au(III), Rh(III), Ni(II)
и платини	Х, НМ	5	403	470	262	530	754,4	480	480	640
ци визначенн	Визначувані вмісти, мкг/ мл	4	0,5-2,0	1,0-10,0	3,0-11,0	0,1-10,0	0-1,28	0,3-1,0	6,0-24,0	0-1,0
тричні метол	Середовище, рН	3	IJH	HCl, H_2SO_4	2'0	НСІ + ацетон	4,0	$\mathrm{H_{3}PO_{4}}$	1,0	NaOH
ектрофотоме	Визначають	2	Pt(II)	Pt(II)	Pt(IV)	Pt(II)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(II)
Сп	Реагент (екстрагент)	1	SnCl ₂	$SnBr_2$	[PtCl ₆] ²⁻	Дитизон + SnCl ₂ (поліуретан ФОАМ)	N-(м-Метилфеніл)- <i>N'-</i> (натрій п-амінобензен-сульфонат)- тіосечовина	Hirpo30-R-ciль	1-Фенілтетразолін- 5-тіон	5-(4-Нітрофенілазо)-8-(п- толуенсульфонамідо)-хінолін + твін-80

64]		65]	66]	1]	378, 383, 386]	378, .385]	380, {5]
	[]	[3	[]		[3, 380 385	[3, 380	[3, 3
9			Au(III), Pd(II), Ru(III), Fe(III), Ag(I), I	-LJ	Pd(II), Au(III), Ag(I)	Ir, Rh	Ag(I), Au(III), Pd(II)
5	583	620	504	395, 413	500	500	510
4	0,3-2,7	0,2-2,4	1,0-7,0	>40,0	0,2-2,0	I	0,04-20,0
ю	7,5	$1,2 \mathrm{M} \mathrm{H}_2 \mathrm{SO}_4$	2,3	${ m H_2SO_4}$	3 М HCl + аскорбінова кислота або 2 М HCl + 2 М H ₃ PO ₄ + аскорбінова кислота	3 М HCl або 2 М HCl + 2 М Н ₃ РО ₄ + аскорбінова кислота	$7,6 \mathrm{M} \mathrm{H_{3}PO_{4}}$
7	Pt(II), Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(II)	Pt(II)	Pt(IV)	Pt(II)
1	Тіосемікарбазид	1,3,3-Триметил-2-[3-(1,3,3- триметил-1,3-дигідро-індол-2- іліден)-пропеніл]-3Н-індолій хлорид	Трифтороперазин дигідрохлорид	α-Нітрозо-β-нафтол	Сульфохлорафенолазо-роданін	Сульфохлорафенолазо-роданін	Тіродін

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ Платинідів

абл. 2.6	7	, 380, 381]	367]	368]	369]	[1]	[1]	370]
т внн		[]						
Продовжен	9	Ag(I), Au(III), Pd(II)	Cr(III), Cd(II), In(III), Rh(III), Ru(III)	Au(III), I-, $S_2O_3^{2-}$	Pd, Cu	Платиноїди		Fe(III), Ru(III) Rh(III), Ir(III), Pd(II), Ag, I ⁻
	5	510	403	529	510	500	570	665
	4	0,04-20,0		0,4-7,8	0,28-4,0	16-48	10-1000	1,0-8,0
	3	7,6 M $H_3PO_4 +$ аскорбінова кислота або 3 M $H_3PO_4 + 5 M$ CH ₃ COOH + аскорбінова кислота	0,5-2,25 M HCI	HCI	HCl + C ₂ H ₅ OH	5,0	7,0-10,0	1-1,5 M HCl, 0,02-0,03 M CuSO ₄
	2	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(IV)	Pt(II)	Pt(IV)
	1	Тіродін	2-Етилгексил фосфонової кислоти моно-2-етил-гексил естер+SnCl ₂ + PC-88A (толуен)	2-Етил-10-[3- (діме-тиламіно-2-метил)-пропіл] фенолтіазин гідрохлорид	Рубеанводнева кислота (трибутил фосфат)	Антранілова кислота	1-Фенілтіосемікарбазид	2-Метокси-10- (3-диметиламінопропіл) фенотіазин малеат (CHCl ₃ + CH ₃ OH)
		•						
---	--------	-------------------------------------	-----------	-----	------------------------------------	------------		
м-Сульфобензолазо-роданін	Pt(IV)	$2 \mathrm{M} \mathrm{H_{3}PO_{4}}$		520		[378, 379]		
0-Амінофенол-п-сульфокислота	Pt(IV)	5,0-6,0	8,0-24,0	420		[1]		
-Хлоро-2-гідрокси-тіобензгідразин (метилізобутилкетон)	Pt(IV)	5,0; нафталін	1,0-7,0	680		[373]		
Ксиленоловий оранжевий	Pt(IV)	6,0-6,2		570		[374, 375]		
Еріохромціанін R	Pt(IV)	6,4-6,7		533		[375]		
Оксимідобензотетро-нова кислота	Pt(IV)	3,5; етанол або ацетон	7,0-70,0	425	Pd(II), Fe(II), Co(II), Rh(III)	[376]		
2-Алілтіосечовина + тіоціанат + ЕДТА (ізоаміловий спирт)	Pt(II)	5,0	3,0-98,0	500	S ²⁻ , CN-	[377]		
1,2,4-Триазолін-3-тіон	Pt(IV)	3,0-4,5	1, 2-8, 0	485	Pd	[1]		

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

—– Дані відсутні

109

Література до розділу 2

- 1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева В.П. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. Москва : Наука. 1972. 612 с.
- 2. Balcerzak M., Kopacz M., Kosiorek A. et al. Spectrofotometric studies of the interaction of noble metals with quercetin and quercetin-5×-sulfonic. Anal. Sciences. 2004. Vol. 20. № 9. P. 1333–1337.
- Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. Москва : Едиториал УРСС. 2003. 592 с.
- 4. Allan W.J., Beamish F.E. Microdetermination of osmium. *Anal. Chem.* 1952. Vol. 24. № 10. P. 1608–1612.
- 5. Сендэл Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. Москва : Мир. 1964. 904 с.
- 6. Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов / Под ред Д.П. Щербова. Сб. трудов. Алма-Ата. 1969. 150 с.
- 7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва : Химия. 1989. 448 с.
- 8. Majumdar A.K., Bhowal S.K. Extraction-spectrophotometric determination of osmium with bismuthiol-II in presence of most of the platinum metals and other ions. *Anal. Chim. Acta.* 1972. Vol. 62. № 1. P. 223–226.
- 9. Радушев А.В., Аккерманн Г. Спектрофотометрические методы определения осмия, рутения и золота. *Зав. лаб.* 1978. № 12. С. 1431–1459.
- 10. Gur'eva R.F., Savvin S.B. Spectrophotometric Methods for Determining Noble Metals. *Journ. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. № 11. P. 980–996.
- 11. Wiersma J.H., Lott P.F. Spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate. *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. № 6. P. 674–676.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium (ruthenium) with thiocyanate and Capri blue. *Microchem. Journ.* 1981. Vol. 26. N 4. P. 452–462.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate and methylene blue. *Anal. Chim. Acta.* 1981. Vol. 123. P. 271–277.
- 14. Шленская В.И., Хвостова В.П. Спектрофотометрическое определение осмия(VIII) при помощи роданида. Журн. *аналит. хим.* 1968. Т. 23. № 2. С. 237–240.
- 15. Хомушку Г.М., Иванова Е.К., Маров И.Н. и др. Исследование взаимодействия осмия(IV) с нитрозо-R-солью. *Журн. неорг. хим.* 1984. Т. 29. № 4. С. 1005–1009.

- 16. Majumdar A.K., Sen Gupta J.G. Spectrophotometric determination of osmium, platinum, ruthenium. *Naturwissenschaften*. 1959. Vol. 46. P. 374.
- 17. Majumdar A.K., Sen Gupta J.G. Spectrophotometric determination of osmium I. Anthranilic acid as a reagent. *Anal. Chim. Acta*. 1959. Vol. 20. P. 532–539.
- 18. Бусев А.И., Игнатьева Т.И., Ломакина Л.Н. Взаимодействие рутения(IV) и осмия(IV) с 2-меркаптобензимидазолом, 2-меркаптобензоксазолом и 2-меркаптобензотиа-золом в присутствии ЭДТА. Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия. 1975. Т. 16. № 3. С. 317–321.
- 19. McDonalds C.W., Roosevelt C. 3-Nitroso-2,6-pyridinediol. A new analytical reagent for the spectrophotometric determination of osmium. *Jr. Anal. Chem.* 1969. Vol. 41. N 11. P. 1478–1480.
- 20. Dutt N.K., Seshadri T. Spectrophotometric determination of osmium with 2-aminodithio-1-cyclopentene-1-carboxylic acid. *Anal. Chim. Acta.* 1969. Vol. 47. N 3. P. 571–572.
- 21. Popa G., Lazar C., Cristescu C. Contribution to the analytical chemistry of osmium and ruthenium–IX. The dimercapto derivatives of asymmetric triazine as colour reagents for osmium. *Talanta*. 1970. Vol. 17. P. 635–638.
- 22. Naidu P.P., Rao G.G. Detection and Determination of Osmium, Arsenic and Tin. *Mikrochim. Acta.* 1970. Vol. 17. N 3. P. 884–887.
- 23. Steele E.L., Yoe J.H. Spectrophotometric determination of osmium with 1-naphthylamine-4,6,8-trisulfonic acid. *Anal. Chim. Acta.* 1959. Vol. 25. P. 205–211.
- Negoiu D., Vasilescu C., Ulariu A. Colorimetric determination of osmium with o-dianisidine. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*. 1963. Vol. 8. N 1. P. 23–25.
- 25. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Концентрирование и определение осмия в виде комплексов с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном. *Bonp. xum. xum. mexн.* 2006. № 2. С. 14–21.
- 26. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном и его аналитическое применение. *Журн. аналит. хим.* 2005. Т. 60. № 11. С. 1141–1146.
- 27. Чмиленко Ф.О., Худякова С.Н., Винниченко И.Г. и др. Комплексообразование осмия(VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном в щелочной среде. *Вопр. хим. хим. техн.* 2005. № 1. С. 32–36.
- 28. Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Spectrophotometric determination of osmium with the use of 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone in concentrates and alloys. *Journ. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. N 5. P. 439–445.
- 29. Бусев А.И., Акимов В.К. Галогенидные комплексные соединения осмия(IV) с производными пиразолона. *Журн. неорг. хим.* 1962. Т. 7. № 9. С. 2071–2077.

- Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. Комплексоутворення осмію(IV) з ксиленоловим оранжевим. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 115–119.
- 31. Бонішко О., Врублевська Т., Гуль Л. та ін. Взаємодія іонів осмію(IV) з хромазуролом S. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім.* 2006. Вип. 47. С. 99–104.
- 32. Врублевська Т.Я., Бонішко О.С. Спектрофотометрія комплексів Os(IV) з метилтимоловим синім. *Вопр. хим. хим. техн.* 2006. № 1. С. 8–12.
- 33. Соловей-Вандерстен О.И., Бонишко О.С., Врублевская Т.Я. Спектрофотометрия ионов платиновых металлов с некоторыми трифенилметановыми красителями. Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 1. С. 73–79.
- 34. О.С. Бонішко, Полько М.В., Коркуна О.Я. та ін. Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів осмію(IV) з тропеоліном О. *Вісн. Харків. унту. Сер. хім.* 2007. Вип. 15(38). №.770. С. 70–75.
- 35. Полько М., Врублевська Т., Коркуна О. та ін. Спектрофотометричне дослідження взаємодії тропеоліну ООО з іонами осмію(IV). Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 144–151.
- 36. Rydchuk M., Vrublevska T., Boiko M. et al. Masking is the Effective Alternative to the Separation during Osmium Determination by Means of Azo Dyes in Complex Samples. *Chem. Chem. Techn. Chem.* 2010. Vol. 4. N 2. P. 115–124.
- 37. Rydchuk M., Vrublevska T., Korkuna O. et al. Application of Orange G as a Complexing Reagent in Spectrophotometric Determination of Osmium(IV). *Chem. Anal. (Warsaw).* 2009. Vol. 54. N 5. P. 1051–1063.
- 38. Ридчук М.В., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я. Тропеолін ООО-ІІ– аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Os(IV). *Bonp. хим. хим. техн.* 2009. № 5. С. 75–81.
- 39. Balcerzak M. Sensitive spectrophotometric determination of osmium with tin(II) chloride and Rhodamine B after flotation using cyclogexan. *Analyst.* 1988. Vol. 113. N 1. P. 129–132.
- 40. Zubi L., Jialin W., Qiheng X. et al. Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molybdate and rhodamine B (RB) in the presence of PVA. *Fenxi Shiyanshi*. 1995. Vol. 14. N 2. P. 18–21.
- Marczenko Z., Balcerzak M., Pasek H. Sensitive flotation–spectrophotometric determination of osmium based on the osmium(IV) chloride-Rhodamine 6G system. *Microchim. Acta.* 1982. Vol. 2. N 5-6. P. 371–381.
- 42. Ramakrishna J.S., Venkatraman T. Spectrophotometric determination of osmium by ternary complex formation with thiocyanate and Rhodamine 6G. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1982. Vol. 55. N 8. P. 2633–2635.
- 43. Neeb R. Analytical chemistry of the platinum metals. IV. Spectrophotometric determination of osmium with tetraphenylarsonium chloride. *Zhurn. Anal. Chem.* 1957. Vol. 154. P. 23–26.

- 44. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. / Под ред. Ю.А. Золотова. Москва : Мир. 1967. 408 с.
- 45. Ayres G.H., Wells W.N. Spectrophotometric determination of osmium with thiourea. *Anal. Chem.* 1950. Vol. 22. N 2. P. 317–320.
- 46. Бусев А.И. Открытие осмия в присутствии рутения при помощи тиомочевины и диэтилдитиофосфорной кислоты. *Журн. аналит. хим.* 1949. Т. 4. № 1. С. 49–53.
- 47. Усатенко Ю.И., Климкович Е.А., Панченко И.С. Спектрофотометрическое определение комплексообразования осмия (VI) с бензолсульфонилбензимидоилфенил-тиомочевиной. *Журн. аналит. хим.* 1975. Т. 30. № 5. С. 1200–1208.
- 48. Kamil F., Sindhwani S.K., Singh R.P. Spectrophotometric determination of osmium using phenanthrenequinone monosemicarbazone (PQCS) as a sensitive and selective reagent. *Mikrohim. Acta*. 1980. Vol. 1. N 5–6. P. 345–351.
- 49. Kamini M., Sindhwani S.K., Sing R.P. 2-metyl-1,4-naphthoquinone thiosemicarbazone as a sensitive reagent for the spectrophotometric detrmitation of osmium. *Fresen*. ×*Z*. *Anal. Chem.* 1982. Vol. 311. N 5. P. 521.
- 50. Jaya S., Ramakrisha T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazide. *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 7. P. 619–622.
- 51. Баюлеску Г., Лазэр К., Кристеску К. К вопросу об органических реагентах на осмий. *Журн. аналит. хим.* 1960. Т. 15. № 4. С. 505–506.
- 52. Guzman M., Perez–Bendito D., Pino F. Spectrophotometric determination of osmium with phthalimide dithiosemicarbazone by means of complex formation and catalytic reactions. *Anal. Chim. Acta.* 1976. Vol. 83. N 1. P. 259–266.
- 53. Вопросы анализа благородных металлов / Под ред. О.Е. Звягинцева. Сборник трудов V Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов. Новосибирск : Изд. Сибирского отдел. АН СССР. 1963. 106 с.
- 54. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Применение селеномочевины в анализе. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевины без их разделения. Состав и прочность селеномочевидного комплекса рутения. *Журн. аналит. хим.* 1961. Т. 26. № 1. С. 73–77.
- 55. Середа И.П., Разниченко В.Г. Взаимодействие осмия с селеносечовиной. *Укр. хим. журн.* 1985. Т. 51. № 4. С. 413–417.
- 56. Богданович Л.И., Бусев А.И., Иванов В.М. Раздельное спектрофотометрическое определение рутения и осмия при совместном присутствии с применением 4-(2-пиридилазо)-резорцина. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 1971. № 2. С. 197–200.
- 57. Бусев А.И., Иванов В.М., Богданович Л.И. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия осмия(IV, VIII) с 1-(2-тиазолилазо)-2нафтолом. *Журн. аналит. хим.* 1969. Т. 24. № 8. С. 1273–1276.

- 58. Иванов В.М., Бусев А.И., Попова Л.В. и др. 4-(2-тиазолилазо)-резорцин как реагент для спектрофотометрического определения рутения и осмия. *Журн. аналит. хим.* 1969. Т. 24. № 7. С. 1064–1068.
- 59. Савостина В.М., Хомушку Г.М. Исследование комплексообразования осмия(IV) с α-фурилмонооксимом (α-ФМО) и α-фурилдиоксимом (α-ФДО). Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Хим. 1983. Т. 24. № 2. С. 272–277.
- 60. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Экстракционнофотометрическое определения осмия(VI) N'-(п-толилсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты. *Журн. аналит. хим.* 1989. Т. 44. № 3. С. 467–471.
- 61. Kormosh Zh., Korolchuk S. New reagent for indirect spectrophotometric redox determination of Osmium(VI). *Chinese Chem. Lett.* 2008. Vol. 19. № 6. P. 716–719.
- 62. Корольчук С.І., Кормош Ж.О. Ред-окс фотометричне визначення Os (VI). *Наук. Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Сер. "Хімічні науки".* 2007. № 13. С. 32–35.
- Kormosh Zh., Korolchuk S. 2-(4-Diethylaminostyryl)-1,3,3-trimethyl-5-thio-cyanato-3H-indolium chloride as a new reagent for indirect spectrophotometric red-ox determination of Osmium(VI). *Polish Journ. Chem. Techn.* 2008. Vol. 10. № 2. P. 17–19.
- 64. Корольчук С.І., Кормош Ж.О., Черняк Б.І. Гідразид родаміну С–новий ефективний реагент для фотометричного визначення Os (VI). *Наук. Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Сер. "Хімічні науки".* 2008. № 13. С. 62–66.
- 65. Кормош Ж.О., Корольчук С.І. Нова аналітична форма для фотометричного визначення Осмію. *Методы и объекты химического анализа*. 2007. Т. 2. № 2. С. 182–185.
- 66. Kosiorek-Rupińska A., Święcicka-Füchsel E., Balcerzak M. Speciation analysis of osmium(VIII) and osmium(IV) by UV-VIS spectrophotometry using quercetin as the reagent. *Anal. Lett.* 2006. Vol. 39. № 3. P. 589–602.
- 67. Palchaudhury S. N,N'-Dipyridylthiourea as a new sensitive reagent for the extraction and spectrophotometric determination of osmium(VI) and iridium(III). *Journ. Indian Chem. Soc.* 2003. Vol. 80. № 8. P. 797–799.
- Sawant S.S. Sequential Separation and Spectrophotometric Determination of Osmium and Platinum with 5-Chloro-2-hydroxythiobenzhydrazide. *Anal. Sci.* 2009. Vol. 25. P. 813–818.
- 69. Manku G. S., Bhat A.N., Jain B.D. Spectrofotometric determination of Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) and separation and determination of Pd(III), Ru(III) in the present of other platinum metals, with oximidobenzotetronic acid as reagent. *Talanta*. 1969. Vol. 16. № 10. P. 1421-1429.

- Gupta R.D., Manku G.S., Bhat A.N. et al. Spectrophotometric determination of Ru(III) and Ir(IV) with 1,8-hydroxyquinoline N-oxide. *Talanta*. 1970. Vol. 17. № 8. P. 772-781.
- 71. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов. Москва : Металлургия. 1982. С. 72.
- Kohli N., Kohli R., Singh M. Spectrophotometric determination of Ir(IV) with 3-nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumarin. J. Chim. Chem. Soc. 1975. Vol.22. №1. P. 107-111.
- 73. Keshovan B., Nagorach A. Spectrophotometric determination of Ir(IV) with propionil promozin phosphate. J. Indian Chem. Soc. 1987. Vol. 64. № 8. P. 497–499.
- 74. Дедков Ю.М., Корсакова Н.В., Радугина О.Г. Влияние микроволнового излучения на комплексообразование родия(III) и иридия(IV) с реагентами группи ПАР. *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 12. С. 1256–1259.
- 75. Прониецова Р.Ф., Савин С.Б., Чернецкая Т.Н. Методы фотометрического определения Pt, Rh, Ir, Au, Ag з сульфохлорфенолазородамином и Pd з сульфонитрофенолом. В сб. Новые методы виделения и определения благородних элементов. Москва : Наука. 1975. С. 69–79.
- 76. Прокофьева И.В., Буканова А.Е. Формамидсульфиновая кислота в аналитической химии платиновых металлов. *Журн.* аналит. химии. 1965. Т.20. № 5. С. 598–601.
- 77. Барбат В.Ф., Долгих В.И., Круба Э.Ф. и др. Закономерности экстракции благородных металлов первинними аминами. Изд. высш. учеб. завед. цвет. металлов. 1969. № 1. С. 49–55.
- 78. Данилова В.Н., Лисеченок С.Л. Экстракционно-фотометрический способ определения микроколичеств Иридия. Опубл. 4.06.1970. № 42. А.С. N263982 СССР, МКИ G 01 №3/08:
- 79. Marczenko Z., Kalinowski K. Extractive of iridium with tatraphenylarsonium chloride its flotation determination with rhodamine 6G. *Anal. Chim. Acta.* 1982. Vol. 144. P. 173–181.
- Савостина В.М., Хвостова В.П., Чебрикова Т.В. и др. Экстаркционноспектрофотометрическое определение палладия, платины, рутения, родия и ирдия с помощью α-бензилмонооксима. XII Всесоюзное Чернявское совещание по химии, анализу и технологии платиновых метталов.: Сб. докладов XII Всесоюзного Черняэвского совещания (Новосибирск, 26–28 июня, 1982). Москва : Наука. 1982. С. 217.
- Голубев В.Н., Куликова Л.Д., Филатова Т.А. Экстракционнофотометрическое определение палладия, осмия и иридия при совместном присутствии. Заводская лаборатория. 1974. Т.40. С. 503–507.

- Z. Li., Zhao M. Изучение цветной реакции в системе иридий-двухвалентное олово-хлорид ион-малахитовий зеленый и ее применение в присутствии аравийськой камеди. Фэньсы Хуась. *Anal. Chem.* 1988. Vol.16. № 7. P. 647–650.
- 83. Сухарева О., Сухарев С. Новые аналитические формы для экстракционнофотометрического определения родия(III) и иридия(III). *Журн. аналит. химии.* 2005. Т.60. № 10. С. 1030–1035.
- 84. Grand R.A., Buznham R.F., Collard S. The separation of iridium from rhodium by solvent extraction using a mono N-substituted amide. *Int. Solv. Extr. Conf.* Kyoto. July 16-21. 1990. P. 171.
- 85. Чиркинянц Г.А., Загарская Н.И., Бумачина Л.Ф. Экстракционный метод розделения и спектрофотометрического определения следовых количеств Rh и Ir. *Науч. mp. Сиб. и-н. и проекты ин-та цветн. мет.* 1968. Т. 5. C. 172–177.
- Braijter K., Kozichka U. Sequential spectrofotometric determination of rhodium and irirdium with 1,5-diphenilcarbazide. *Anal.Chem.* 1984. Vol. 156. № 21. P. 323–327.
- 87. Al-Bazi S., Chow A. Extraction of rhodium and iridium with poliuretan foam. *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. № 7. P. 1073–1076.
- 88. Раковський Э.Е., Шведова Н.В., Шкиль А.Н. Экстракционнофотометрическое определение палладия, платины, родия и иридия. *Журн. аналит. химии.* 1984. Т.39. № 8. С. 1463–1467.
- Kalinowski K., Marczenko Z. Flotation-Spectrophotometric Determination of Rhodium Using Stannous Chloride and Rhodamine 6G. *Mikrochimica Acta*. 1985. Vol. 1. P. 161–175.
- Keshavan B., Nagaraja P. Propionyl Promazine Phosphate as a New Reagent for the Spectrophotometric Determination of Rhodium(III). *Mikrochimica Acta*. 1984. Vol. 3. P. 283–294.
- 91. Issa Y. M., Issa F. M. Spectrophotometric Determination of Rhodium with EDTA and CDTA. Z. Anal. Chem. 1975. Vol. 72. P. 276.
- 92. Sharma Y. M., Sindhwani S.K. Spectrophotometric determination of rhodium after extraction with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone monoxime into molten naphthalene. *Anal. Chem.* 1988. Vol. 332. P. 819.
- 93. Иванов В.М., Трояновский И.В., Яцимирская Н.Т. Комплексообразование родия(III) с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом. *Журн. аналит. хим.* 1986. Т. 41. № 6. С. 1085–1088.
- 94. Энсафи А.А., Рахимей Мансор Х., Араб Чамжангали М. Спектрофотометрический метод скоростей реакций для определения ультрамикроколичеств родия по его каталитическому влиянию на окисление нильского голубого периодатом. *Журн. аналит. хим.* 1999. Т. 54. № 5. С. 483–486.

- 95. Шкиль А.Н. Экстракционно-спектрофотометрическое определение родия в присутствии иридия с использованием 2-мекаптобензимидазола. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 5. С. 848–852.
- 96. Пилипенко А.Т., Пархоменко Е.П., Фалендыш Н.Ф. Фотометрическое определение родия с пиразолон-(4-азо-2)-1-нафтол-4-сульфокислотой. Журн. аналит. хим. 1988. Т. 43. № 10. С. 1822–1826.
- 97. Wiersma J.H., Lott P.F. Spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate. *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. № 6. P. 674–676.
- 98. Шленская В.И., Хвостова В.П. Спектрофотометрическое определение осмия(VIII) при помощи роданида. *Журн. аналит. хим.* 1968. Т. 23. № 2. С. 237–240.
- Карпова Л.В., Аленгикова В.Н., Смирнов П.П. и др. Спектрофотометрическое определение ииридия. Сб. вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск. 1963. С. 30.
- 100. Чиркинянц Г.А., Загарская Н.И., Бумачина Л.Ф. Экстракционный метод розделения и спектрофотометрического определения следовых количеств Rh и Ir. Науч. тр. Сиб. и-н. и проекты ин-та цветн. мет. 1968. Т. 5. С. 172–177.
- 101. Gurta J.G. Determination of microgram amounts of the six platinumgroup metels in iron and stony meteorites. *Anal. Chim. Acta.* 1968. Vol. 42. N 3. P. 481–488.
- Berg E.W., Youmans H.L. Spectrophotometric determination of Ir with stannous iodide reagent. *Anal. Chim. Acta.* 1961. Vol. 25. N 5. P. 470–475.
- 103. Clark G.R., Clifton E.F. Spectrophotometric determination of noble metals with tin(II) in bromide solutions. *Anal. Chim. Acta.* 1971. Vol. 5. N 19. P. 524–528.
- 104. Норкус П.К., Розовский Г.И., Янкаускас Ю.Ю. О взаимодействии соединений осмия с некоторыми восстановителями и окислителями в щелочной среде. *Журн. аналит. хим.* 1971. Т. 26. № 8. С. 1561–1566.
- 105. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. Москва : Мир. 1991. 395 с.
- 106. Алексеева И.И., Хворостухина Н.А., Рысев А.П. и др. Кинетическое определение микроколичеств осмия на основе индикаторной арсенит-периодатной реакции. *Журн. аналит. хим.* 1980. Т. 35. № 3. С. 505–510.
- 107. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Орлова В.А. и др. Определение следовых количеств осмия в природных объектах. *Журн. аналит. хим.* 2004. Т. 59. № 9. С. 982–987.
- 108. Tang B., Zhang H., Wang Y. Flow injection kinetic spectrofluorimetric determination of trace amounts of osmium. *Spectrochim. Acta*. 2005. Vol. 61. N 9. P. 2239–2244.
- 109. Муштакова С.П., Краснова Т.П., Гуменюк А.П. и др. Новые индикаторные реакции в слабокислой и щелочной средах в каталитических методах определения осмия. *Журн. аналит. хим.* 1988. Т. 43. № 11. С. 2014-2017.

- Zhang H., Tang B., Wang Y. Determination of trace osmium by supramolecular catalytic kinetic spectrofluorimety of beta-CD-osmuim-KBrO₃-o-vanilin furfural-hydrazone. *Talanta*. 2004. Vol. 63. № 4. P. 825–831.
- 111. Яцимирский К.Б., Пархоменко Н.В.. Кинетический метод определения микроколичеств осмия в растворе. *Журн. аналит. хим.* 1963. Т. 18. № 2. С. 229–236.
- 112. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. Киев : Октябрь. 1966. 251 с.
- 113. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В. Хемилюминесцентное определение осмия. *Журн. аналит. хим.* 1972. Т. 27. № 8. С. 1570–1577.
- 114. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. Москва : Химия. 1967. 200 с.
- 115. Manzoori J.L., Sorouraddin M.H., Amjadi M. Spectrophotometric determination of osmium based on its catalytic effect on the oxidation of carminic acid by hydrogen peroxide. *Talanta*. 2000. Vol. 53. N 1. P. 61–68.
- Chen Z., Zhang N., Zhuo L. et al. Catalytic kinetic methods for photometric or fluorometric determination of heavy metal ions. *Mikrochim. acta.* 2009. Vol. 164. P. 311–336.
- 117. Мюллер Х., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. Москва : Мир, 1983. 195 с.
- 118. Алексеева И.И., Игнатова Н.К., Рысев А.П. и др. Кинетический метод определения осмия в сложных продуктах. Зав. лаб. 1972.–N 38. С. 919–920.
- Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Ya., Orlova V.A. et al. Determination of Osmium Traces in Natural Samples. *Journ. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. N 9. P. 885–889.
- Bugess A.E., Ottaway J.M. Catalysis of the arsenic(III)-potassium bromate reaction-II. Catalytic determination of osmium. *Talanta*. 1975. Vol. 22. N 4–5. P. 401–409.
- 121. Ling N.C., Svehla G. Determination of traces of osmium by the catalysed hydrogen peroxide-cyanocuprate(I) reaction. *Talanta*. 1984. Vol. 31. N 1. P. 61–67.
- 122. Rao N.V., Ramana P.V. Kinetic-Catalytic Determination of Osmium. *Mikrochim.* acta (Wien). 1981. Vol. II. P. 269–276.
- 123. Zhu Q., Gong G., Wang H. Kinetic-Catalytic Determination of Osmium by Fluorescence Quenching with Salicylfluorone and Hydrogen Peroxide. *Mikrochim. acta.* 1994. Vol. 116. P. 197–204.
- 124. Nikolesis D.P., Hadjiioannou T.P. Kinetic-Catalytic Ultramicrodetermination of Chromium(III) and Osmium(VIII) Based on Their Accelerating Effect on the Periodate-Arsenite Reaction. *Mikrochim. Acta (Wien)*. 1978. Vol. II. P. 105–112.

- Mori I., Fujita Y., Toyoda M. et al. Highly sensitive spectrophotometric determination of osmium(VIII) with pyrogallolphtalein and hydrogen peroxide in the presence of Brij 35. *Fresen. Journ. Anal. Chem.* 1992. Vol. 344. P. 292–294.
- 126. Xingguo C., Haiping G., Qin Z. et al. Determination of Osmium(VIII) by Flow Injection-Kinetic Methods Using Bromopyrogallol Red and Hydrogen Peroxide. *Microchem. Journ.* 1995. Vol. 52. P. 364–369.
- 127. Huang Z., Hu Q., Yang G. et al. Catalytic Spectrophotometric Determination of Osmium Using Diantipyrylphenylmethane. *Chem. Anal. (Warsaw).* 2005. Vol. 50. P. 913–923.
- 128. Cao Q., Li Z., Wang J. et al. Catalytic Spectrophotometric Determination of Osmium Based on Oxidation of Basic Dyes. *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2002. Vol. 47. N 5. P. 701–712.
- Li Z., Cao Q., Wang J. et al. Kinetic spectrophotometric determination of trace osmium by its catalytic effect on the oxidation of methlyene blue. *Fenxi Huaxue*. 2000. Vol. 28. N 3. P. 364–368.
- 130. Ensafi A.A. Spectrophotometric flow injection determination of osmium. *Anal. Lett.* 1996. Vol. 29. N 7. P. 1177–1191.
- Ensafi A.A., Shamss-E-Sollari E. Spectrophotometric reaction rate method for the determination of osmium by its catalytic effect on the oxidation of gallocyanine by bromate. *Talanta*. 1994. Vol. 41. N 10. P. 1651–1655.
- Ensafi A.A., Safavi A. Sensitive spectrophotometric kinetic determination of osmium by catalysis of the pyrogallol red-bromate reaction. *Anal. Chim. Acta*. 1991. Vol. 244. N 2. P. 231–238.
- 133. Huang Z., Hu Q., Yin J. et al. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace osmium. *Fenxi Huaxue*. 2001. Vol. 29. N 12. P. 1439–1441.
- 134. Тихонова Л.П., Яцимирський К.Б. Новая каталитическая реакция определения иридия. *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 23. № 9. С. 1413-1415.
- 135. Алексеева И.И., Латышева Г.Н., Романовская Л.Е. и др. Определения микроколичеств иридия каталитическим методом. *Заводск. лаборатория*. 1984. Т. 50. №3. С. 5.
- 136. Биленко О.А., Муштакова С.П. Новые каталитические методы определения иридия(IV). Изв. вузов. химия и химич. технология. 1988. Т. 31. № 9. С. 52.
- 137. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Романовская Л.Е. и др. Каталитическая реакция опредиления иридия(IV). *Журн. аналит. химии.* 1995. Т.50. №12. С. 1271.
- 138. Tang B., Han F., Zhang G. Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amount of iridium. *Talanta*. 2002. Vol. 56. N 10. P. 603–611.
- 139. Энсафи А.А., Кейванфард М. Кинетический спектрофотометрический метод определения родия по его каталитическому воздействию не окисление о-толуидинового синего периодатом в мицелярной среде. *Журн.* аналит. хим. 2003. Т. 58. № 11. С. 1183–1187.

- 140. Федорина Л.И., Левинсон Н.А., Рысев А.П. и др. Определения микроколичеств родия каталитическим методом. *Журн. аналит. хим.* 1996. Т. 51. № 5. С. 518–520.
- 141. Никоноров П.Г., Муштакова С.П., Бурмистрова Н.А. и др. Каталиметрическое определение родия на основе реакции окисления трифениламин-4сульфокислоты периодатом натрия. *Журн. аналит. хим.* 2004. Т. 59. № 2. С. 161–165.
- 142. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Кожина Л.Ф. и др. Каталиметрическое определение родия с фотометрическим контролем сигнала. Журн. *аналит. хим.* 1999. Т. 54. № 7. С. 749–752.
- 143. Житенко Л.П., Рысев А.П., Романовская Л.Е. и др. Каталитический метод определение родия в промышленных объектах. *Журн. аналит. хим.* 1990. Т. 45. № 11. С. 2216–2219.
- 144. Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Федотова И.А. и др. Определения родия кинетическим методом в материалах на основе никеля и меди. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 6. С. 1176–1180.
- 145. Езерская Н.А. Полярографические методы определения платиновых металлов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1974. № 3(4). С. 32–43.
- 146. Kolthoff I.M., Parry E.P. Determination of osmium. Application of polarographic kinetic hydrogen peroxide current. *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. № 1. P. 188–189.
- 147. Бардин М.Б., Гончаренко В.П., Кетруш П.М. Раздельное вольтамперометрическое определение рутения и осмия при их совместном присутствии. *Журн. аналит. хим.* 1987. Т. 42. № 11. С. 2013–2016.
- 148. Езерская Н.А. Вольтамперометрическое определение платиновых металлов. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 4. С. 675–682.
- 149. Медянцева Э.П., Улахович Н.А. Романова О.Н. и др. Экстракционная переменнотоковая полярография 8-меркаптохинолинатов рутения, осмия и иридия. *Журн. аналит. хим.* 1989. Т. 44. № 4. С. 695–698.
- 150. Медянцева Э.П., Романова О.Н., Будников Г.К. и др. Экстракционновольтамперометрическое определение платины и осмия по каталитическим токам водорода в сульфидных рудах. Зав. лаб. 1987. Т. 53. № 7. С. 12–14.
- 151. Kawasaki M., Muraguchi T., Kakizaki T. et al. A differential pulse polarographic method for the determination of trace amounts of osmium(VIII) using a polarographic maximum wave. *Bunseki Kagaku*. 1997. Vol. 46. N 3. P. 169–174.
- 152. Khoo S.B., Ye R. Differential pulse voltammetric determination of trace Os(IV) at a sol-gel-ceramic-carbon powder-9-phenyl-3-fluorone composite electrode in flow systems. *Electroanalysis.* 2002. Vol. 14. N 6. P. 420–426.
- 153. Švancara I., Galík M., Vytřas K. Stripping voltammetric determination of platinum metals at a carbon paste electrode modified with cationic surfactant. *Talanta*. 2007. Vol. 72. № 2. P. 512–518.

- 154. Galík M., Cholota M., Švancara I. et al. A study of stripping voltammetric determination of osmium(IV) at a carbon paste electrode modified in situ with cationic surfactant. *Electroanalysis*. 2006. Vol. 18. N 22. P. 2218–2224.
- Ensafi A., Zarei K. Determination of Ultratrace Amount of Osmium Using Catalytic Wave of OsO₄–Bromate System by Voltammetric Method. *Anal. Sci.* 1999. Vol. 15. P. 851–855.
- 156. Kolpakova N.A., Kaminskaya O.V., Yagovkina E.V. Determination of osmium in mineral raw materials by the method of kinetic inversion voltammetry. *In*-*dustrial Laboratory*. 1998. Vol. 64. N 4. P. 225–228.
- 157. Майстренко В.Н., Кузина Л.Г., Амирханова Ф.А. и др. Вольтамперометрическое опредиление платины(IV) и иридия(IV) после єкстракционного концентрирования на угольном пастовом єлектроде. *Журн. аналит. химии.* 1989. Т.34. № 9. С. 1658–1661.
- 158. Езерская Н.А., Киселева И.Н. Каталитические полярографические токи в растворах комплексов платиновых металлов и их применение для определения микроконцентраций этих элементов. *Журн. аналит. химии.* 1984. Т.39. № 9. С.1541–1545.
- 159. Kharchuk R., Tymoshuk O. Voltammetric determination of Iridium in allous using ksilenol orange. *Chemistry and Chemical Tecnology*. 2011. Vol 5. N 3. P.245–248.
- 160. Шифрис Б.С., Колпакова Н.А. Совместное определение родия и иридия методом инверсионной вольтамперометрии в медно-никелевых концентратах. *Журн. аналит. химии.* 1982. Т.37. № 12. С.2217–2220.
- 161. Улаханович Н.А., Медянцева Э.П., Романова О.Н. и др. Исспользование каталитических токов выделения водорода для экстакционновольтамперометрического определения родия и рутения в сульфидной руде. Завод. лаб. 1985. Т.51. № 8. С. 4–6.
- 162. Медянцева Э.П., Будников Г.К., Романова О.Н. и др. Вольтамперометрическое определение рутения и родия по каталитическим токам водорода. *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42. № 10. С. 1846–1850.
- 163. Астахова Р.К., Балушкина С.Р., Благудатин Ю.В. и др. Исследование состава комплексов родия(III) с тиомочевиной и кинетика их восстановления на ртутном электроде. *Журн. неорган. химии.* 1996. Т.41. № 7. С.1168–1172.
- 164. Езерская Н.А., Киселева И.Н., Казакевич И.Л. и др. Каталитические токи водорода в растворах комплексов родия(III) с органическими лигандами содержащими различные функциональные группы. *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. № 4. С.654–658.
- 165. Езерская Н.А., Г.В. Прохорова, Е.А.Осипова и др. Каталитические волны водорода в растворах комплексов родия(III) с тиосемикарбазонами ряда α-кетокислот. *Журн. аналит. хим.* 1988. Т. 43. № 5. С. 846–850.

- 166. Нейман Е.Я., Доронин А.Н., Дрозд Л.Е. Вольтамперометрия оксалатных комплексов родия(III) на углеситалловом электроде, модифицированном ртутью. *Журн. аналит. хим.* 1990. Т. 45. № 8. С. 1602–1607.
- 167. Киселева И.Н., Езерская Н.А., Афанасьева М.В., Шубочкин Л.К. Циклическая вольтамперометрия системы родий(IV)/ родий(III) в щелочных растворах. *Журн. аналит. хим.* 1988. Т. 43. № 12. С. 2235–2239.
- 168. Ридчук П.В., Тимошук О.С. Вольтамперометричне визначення родію(III) з використанням саліцилового жовтого. Методи і об'єкти хім. аналізу. 2010. Т. 5. № 3. С. 148–153.
- 169. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 1. Москва : Мир. 1969. 298 с.
- Rao C.R.M., Reddi G.S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. N 9. P. 565–586.
- 171. Бусев А.И., Ломакина Л.Н., Игнатьева Т.И. и др. Микрогравиметрическое определение осмия и рутения с помощью 2-меркаптобензимидазола, 2-меркапто-бензоксазола, 2-меркаптобензотиазола. Журн. аналит. хим. 1974. Т. 29. № 11. С. 2117–2120.
- 172. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М.и др.Органические реагенты в неорганическом анализе / Под ред. З.З. Высоцкого. Москва : Мир. 1979. 752 с.
- 173. Бусев А.И., Акимов В.К. Гравиметрическое определение осмия и иридия с помощью некоторых производных антипирина. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* 1961. Т. З. № 1. С. 43–47.
- 174. Busev A.I., Akimov V.K. Some antipyrine derivatives in the analytical chemistry of the platinum metals. *Talanta*. 1964. Vol. 11. N 12. P. 16–75.
- 175. Uphadhyay R.K., Verma M. Agarwal N. Application of p-dimethylaminoanil of 2-thopheneglyoxal in gravimetric estimation of Ru(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV). *J. Indian. Chem. Soc.* 1987. Vol. 64. N 4. P. 241–242.
- 176. Шуваева О.В., Юделевич И.Г., Иванова С.Н. и др. Экстракционно-атомноэмисионный метод анализа родия высокой чистоты. *Журн. аналит. хим.* 1988. Т. 43. № 7. С. 1284–1287.
- 177. Turner A.G., Clifford A.F., Ramachandra Rao C.N. Crystallographic Data. 174. Potassium Hexachloro-osmate, K₂OsCl₆, and Potassium Hexabromo-osmate, K₂OsBr₆. Anal. Chem. 1958. Vol. 30. N 10. P. 1708–1709.
- 178. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / Пер. с англ. Под. ред. Р.Н. Щелокова. Москва : Мир. 1978. 366 с.
- 179. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. / Под ред. С.З. Яковлевой. Ленинград : Химия, 1983. 144 с.

- 180. Юдлевич И.Г., Старцева Е.А., Гордеева Г.А. Атомно-абсорбционные методы определения платиновых металлов. Зав. лаб. 1982. Т. 48. № 8. С. 23–31.
- 181. Ott I., Sharwitz M., Sheffer H. et al. Atomic absorption spectrometric determination of the iridium content in tumor cells exposed to an iridium metallodrug. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2008. Vol. 47. № 4–5. P. 938–942.
- 182. Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Рыжова Р.И. и др. Атомно-абсорционное (в пламени и графитовой печи) опредиление платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования. *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. № 8. С. 1475–1481.
- 183. Flanice J., Robert V.P. Measurement of platinum, palladium, rhodium, ruthenium and iridium dy atomic-absorbtion spectroscopy using electrothermal atomization. S. *Afr. J. Chem.* 1984. Vol. 37. N 3. P. 121–123.
- 184. Бельский Н.К., Небольсина Л.А. Атомно-абсорбционный гибридный метод определения платиновых металлов. Анализ медного сплава. Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 9. С.942-944.
- Vasilyeva A., Yudelevich I.G., Gindin L.M. et al. Extractive concentration of platinum-group elements and determination by atomic-absorbtion spectrofotometry. *Talanta*. 1975. Vol. 22. N 9. P. 745–749.
- 186. Ширяева О.А., Колонин Л.Н., Владимирская И.Н. и др. Атомноабсорбционное определение платиновых металлов после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире. *Журн. аналит.* хим. 1982. Т. 37. № 2. С. 281–284.
- 187. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Бахвалова И.П. и др. Закономерности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления (VIII, VI, IV) кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевины. Журн. аналит. хим. 2001. Т. 56. № 4. С. 386–393.
- 188. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов. *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39. № 2. С. 280–288.
- 189. Ставнивенко Е.Б., Кубракова И.В., Щербинина Н.И. и др. Концентрирование платины, палладия и родия на сорбенте полиоргс-XXVII и их последующее электротермическое атомно-абсорбционное определение. *Журн. аналит. хим.* 1995. Т. 50. № 12. С. 1243–1246.
- 190. Рунов В.К., Стрепетова Т.В., Трофимчук А.К. и др. Сорбция хлоридных комплексов родия(III) анионообменниками на основе кремнезена. *Журн. аналит. хим.* 1994. Т. 49. № 7. С. 680–682.

- 191. Ковалев И.А., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. Концентрирование родия, палладия и платины на сорбенте с диэтилентриаминными группировками. *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40. №5. С.823–833.
- 192. Ковалев И.А., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. Сорбция иридия и рутения модифицированным аминным полимером. *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40. № 1. С. 55–60.
- 193. Золотов Ю.А., Шкиль А.Н., Виленкин В.А. и др. Экстракционное выделение благородных металлов и атомно-абсорбционное определение палладия, платины, иридия после пробирной плавки. *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 53. № 7. С. 1266–1271.
- 194. Садвакасова С.К., Головина А.П., Дмитриева Н.Б. и др. Применение 1,10-фенантролина для люминесцентного определения осмия. *Журн. аналит. хим.* 1985. Т. 40. № 4. С. 702–708.
- 195. Голованова Н.В., Рунов В.К., Садвакасова С.К. и др. Люминесцентные и сорбционно-люминесцентные методы определения рутения и осмия гетеро-циклическими аминами. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 12. С. 2336–2341.
- 196. Druškovič V., Vojkovič V., Miko S. Spectrofluorimetric determination of iridium(IV) trace using 4-pyridone derivatives. *Talanta*. 2004. Vol. 62. № 4. P. 489–495.
- 197. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стрепетова Т.В. и др. Люминесцентное определение иридия 2,2'-дипиридилом после выделения анионообменниками на основе кремнезема. *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 48. № 12. С. 1915–1919.
- 198. Басова Е.М., Иванов В.М., Бондарева Л.Г. Возможности комплексонов как лигандов для определения платинидов методом ион-парной ВЭЖХ. *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 9. С. 954–960.
- 199. Ермаков А.Н., Панкратова И.В., Дуброва Т.В. Выделение и определение микрограммовых количеств иридия с использованием тонкослойной хроматографии и кинетического метода. В сб. новые методы виделения и определения благородних элементов. Москва : Наука. 1975. 38–42 с.
- 200. Пазухина Ю.Э., Шпигун О.А. Ионнохроматографическое определение Pt(IV), Ir(IV), Pd(II) при совмесном присутствии. *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 42. № 11. С. 2003–2009.
- 201. Kanert G., Ghow A. The separation of rhodium and iridium by anion-exchenge. *Anal. Chim. Acta.* 1975. Vol. 78. № 2. P. 375–378.
- 202. Ishida K., Morita T., Hamada T. Anion-exchange separation of Rh and Ir by ECTEOLA-cellulose column. *Anal. Chem.* 1988. Vol. 332. № 7. P. 791–794.
- 203. Басова Е.М., Иванов В.М., Большова Т.А. и др. Концентрирование палладия, платины и родия методом экстракционной хроматографии. *Журн. аналит. хим.* 1990. Т. 45. № 4. С. 671–677.

- 204. Езерская Н.А., Кабанова О.Л., Стрильченко Т.Г. Кулонометрия благородных металлов. *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 11. С. 1925–1938.
- 205. Van L., Page J. Analisys of platinium metals. Analyt. *Chem.* 1971. Vol. 43. P. 602.
- 206. Стрильченко Т.Г., Кабанова О.Л., Данилова Ф.И. Кулонометрическое при контролируемом потенциале определение иридия(IV). Заводск. лаборатория. 1986. Т. 52. № 8. С. 11.
- 207. Каприелов В.Б., Езерская Н.А., Торопченова Е.С. и др. Кулонометрическое при контролируемом потенциале определение иридия в гексанитроиридате(III) с предшествующей микроволновой пробоподготовкой. *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 11. С. 1237–1217.
- 208. Езерская Н.А., Киселева И.Н. Кулонометрическое определение иридия во фторидно-хлоридных растворах. *Журн. аналит. химии.* 2001. Т. 56. № 9. С. 967–970.
- 209. Езерская Н.А., Торопченова Е.С., Кубракова И.В. и др. Получение под действием микроволнового излучения биядерного тетраацетата родия(II) исходного соединения для кулонометрического определения родия. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 12. С.1260–1264.
- 210. Киселева И.Н., Езерская Н.А., Шубочкин М.В. и др. Изучение окислительновосстановительных процессов в щелочных растворах родия(III, IV) и кулонометрическое потенциостатическое определение родия. *Журн. аналит. хим.* 1986. Т. 41. № 9. С. 1641–1646.
- 211. Оганесян Л.Б., Бутакова Н.А. Кулонометрическое титрование рутения(IV) и иридия(IV) генерированным гидрохиноном. *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40. № 11.С. 2032–2035.
- Huang K.S., Zhuang G.S., Cheng Y.D. et al. Neutron activation analysis of some noble metods with preconcentration procedure using a new type of cation chelating resin. *J. Radioanal. And Nucl. Chem Art.* 1987. Vol. 112. N 1. P. 193– 198.
- Kong P., Chai Ch. A new quantitative radiochemichal separation procedure to determine Ir at 10⁻¹² g/g level in geological samples by a long chain primary amine extraction. *J. Radioanal. and Nucl. Chem Art.* 1989. Vol. 130. N 2. P. 321–331.
- 214. Волынец М.П., Дуброва Т.В., Ермаков А.Н. и др. Радиоактивационное опреде-ление иридия в зонах тонкослойных хроматограм при анализе сульфатных ростворов. // Сб. Новые методы виделения и определения благородних элементов. Москва : Наука. 1975. 50–51 с.
- 215. Колотов В.П., Андриянов А.Ю., Догадкин Н.Н. и др. Определения элементов платиновой группы и золота в силикатах методами гамма-активационной

авторадиографии и инструментального гаммаактивационного анализа. *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 9. С. 987–991.

- 216. Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю. Определение благородных металлов радиоактивационным методом с микропробирным концентрированием на сульфиде никеля. *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 2. С. 234–241.
- 217. Van Loon J.C., Barefoot R.R. Determination of the Precious Metals. Selected Instrumental Methods. Chichester, UK : J. Wiley and Sons. 1991. 276 p.
- 218. Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O. et al. Simple Titrimetric Method for the Determination of Osmium(IV) in Chloride Standard Solutions and Intermetallic Alloys. *Materials Science* (Фізико-хімічна механіка матеріалів). 2010. Vol. 46.N 3. P. 108–115.
- 219. Сырокомский В.С., Прошенкова Н.Н. Объемный метод определения родия. *Журн. аналит. хим.* 1947. Т. 2. № 5. С. 247–252.
- 220. Супрунович В.И., Федорова Н.Г., Авдиенко Т.Н. и др. Применение 8-меркаптохинолина для потенциометрического и амперометрического титрования осмия(VI) в присутствии платиновых металлов. *Журн. аналит. хим.* 1989. Т. 44. № 8. С. 1452–1456.
- 221. Захаров В.А., Сонгина О.А., Айтхожаева Т.А. Амперометрическое титрование иридия(IV) йодидом калия. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30. № 7. С. 1430–1432.
- 222. Бардин М.Б., Хоанг Тхо Тин. Амперометрическое определение родия в щелочной среде. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30. № 9. С. 1771–1774.
- 223. Башилов А.В., Ланская С.Ю., Золотов Ю.А. Спектрофотометрическое определение рутения в растворах нитрозо- и сульфатокомплексов с использованием микроволнового излучения. *Журнал аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 9. С. 948-954.
- 224. Hoffman I., Schweitzeer J.E., Ryan D.E. et al. Quantitative organic precipitants for osmium. *Anal. Chem.* 1953. Vol. 25. № 7. P. 1091–1094.
- 225. Сырокомский В.С. Новый объемно-аналитический (ванадатометрический) метод определения осмия. Докл. АН СССР, ОХН. 1945. Т. 46. № 7. С. 307–309.
- 226. Santrûček J., Nêmec I., Zýka J. Oxydimetrische Osmiumbestimmung Im Sauren Medium. *Journ. Coll. Czech. Chem. Comm.* 1966. Vol. 31. P. 2679–2685.
- 227. Santrûček J., Nêmec I., Zýka J. Oxydimetrische Bestimmung des Osmiums in Alkalischem Medium. *Mikrochim. Acta.* 1966. Vol. 54. N 1–2. P. 10–16.
- 228. Норкус П.К., Янкаускас Ю.Ю. Применение гидроксиламина в титриметрии. Потенциометрическое определение осмия в щелочной среде. *Журн. аналит.* хим. 1973. Т. 28. №.1. С. 127–129.

- 229. Chughtai N.A. D.N. Sharma, J. Doležal et al. A Reductometric Determination of Os(VIII) with a Standard Solution of a Ferrous Salt in Alkaline Mannitol or Triethanolamine Media. *Mikrochim. Acta.* 1976. Vol. I. P. 141–145.
- 230. Волков А.А., Хаин В.С. Титриметрическое определение осмия(VIII) и рутения(VI) при совместном присутствии с применением двух титрантов. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. № 3. С. 566–570.
- 231. Волков А.А., Хаин В.С. Потенциометрическое определение осмия в присутствии окислителей. *Журн. аналит. хим.* 1982. Т. 37. № 8. С. 1473–1476.
- 232. В.И. Мартынов Потенциометрическое определение осмия(VIII) фотометрическим титрованием тиосульфатом или боргидридом натрия в щелочной среде. *Журн. аналит. хим.* 1981. Т. 36. № 11. С. 2156–2159.
- 233. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Воропаєва О.О. Визначення осмію(VI) у присутності платини(IV), паладію(II), ауруму(III), аргентуму(I) і рутенію(VI). *Вопр. хим. хим. техн.* 2005. № 6. С. 43–49.
- 234. Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Complexation of Osmium(IV) with 3-Methyl-2,6-Dimercapto-1-Thiopyrone-4 and Its Catalytic Application. *Journ. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. № 11. P. 1014–1018.
- 235. Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Titrimetric Determination of Small Amounts of Osmium in the Gas Condensate and Mine Water. *Journ. Water Chem. Techn.* 2008. Vol. 30. № 3. P. 157–160.
- 236. Кузнецов В.В., Решетникова В.Н. Внешнесферная дентатность хлоридных комплексов осмия(IV) и рутения(IV) в косвенной спектрофотометрии. *Журн. аналит. хим.* 1996. Т. 51. № 3. С. 283–286.
- 237. Qu B. Recent developments in the determination of precious metals. A review. *Analyst.* 1996. Vol. 121. P. 139–161.
- 238. Zaky M., Killa H.M., Issa Y.M. Some observations on the application of arsenite reduction to the potentiometric determination of osmium(VIII) and to the analysis of mixtures. *Microchem. Journ.* 1991. Vol. 44. N 1. P. 54–58.
- Amin A.S., Saleh H.M. Utilization of hydralazine hydrochloride in the potentiometric determination of osmium(VIII): Analysis of binary and ternary mixtures. *Scientia Pharmaceutica*. 2001. Vol. 69. N 4. P. 367–374.
- 240. Змиевская И.Р., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. и др. Сорбционнолюминесцентное определение осмия в фазе кремнезема, химически модифицированного сульфогруппами. *Журн. аналит. хим.* 1989. Т. 44. № 3. С. 461–466.
- 241. Голованова Н.В., Рунов В.К., Садвакасова С.К. и др. Люминесцентные и сорбционно-люминесцентные методы определения рутения и осмия гетеро-циклическими аминами. *Журн. аналит. хим.* 1991. Т. 46. №.12. С. 2336–2341.

- 242. Meites L. Polarographic characteristics of osmium. I. The +8 state. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. P. 4631–4637.
- 243. Connery J.G., Cover R.E. Electrochemistry of osmium in sodium hydroxide solutions. +8, +6 and +4 states. *Anal. Chem.* 1968. Vol. 40. N 1. P. 87–91.
- 244. Анализ благородних металлов: Сб. статей. / Под ред. Н.К. Пшеницына и О.Е. Звягинцева. Москва : Изд-во АН СРСР. 1959. 150 с.
- 245. Пшеницын Н.К., Езерская Н.А., Бардин М.Б. Полярография благородних металлов. *Журн. аналит. хим.* 1959. Т. 14. № 4. С. 466–471.
- 246. Швец Л.А., Колпакова Н.А. Определение осмия методом инверсионной вольтамперометрии в технологических продуктах. *Журн. аналит. хим.* 1987. Т. 42. № 10. С. 1858–1862.
- Xu H., Li J., Chen X. et al. Catalytic spectrophotometric determination of osmium using osmium(IV)-KIO₄-chlorophosphonazo-mA system. *Fenxi Huaxue*. 2001. Vol. 29. N 5. P. 546–548.
- 248. Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р. та ін. Екстракційно-спектрофотометричне визначення осмію(IV) в присутності рутенію(III). Науковий вісник Ужгородського університету : Серія: Хімія. 2011. Вип. 2 (26). С. 49–53.
- 249. Бонішко О.С., Врублевська Т.Я., Звір О.З. та ін. Спектрофотометричне визначення іонів осмію(IV) в інтерметалідах. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2008. Т. 44. № 2. С. 82–86.
- 250. Seddon E.A., Seddon R.R. The chemistry of ruthenium. Amsterdam etc. : *Elsevier*, 1984. 1373 p.
- 251. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. Москва : Изд-во АН СССР, 1962. 264 с.
- 252. Врублевская Т.Я., Мальцева Г.С., Чайкин А.Н. и др. Экспрессное фотометрическое определение рутения в сложных органометаллических композициях. *Зав. лаб.* 1991. Т. 57. № 2. С. 9–10.
- 253. Врублевская Т.Я., Вронская Л.В. Фотометрическое определение рутения в присутствии железа в сложных образцах. *Зав. лаб.* 1995. Т. 61. № 12. С. 4–5.
- 254. Гринберг А.Н., Кириченко Н.П., Костенко И.Г. и др. Фотометрическое определение рутения в использованных РК-3 катализаторах. *Зав. лаб.* 1984. Т. 50. № 1. С. 10–11.
- 255. Kou Z., Liu X., Chen X., Hu Z. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium with Ru(III)-KIO4-tribromochlorophosphonazo system. *Yejin Fenxi*. 1994. Vol. 14. № 4. P. 18–20.
- 256. Cai Y. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of ruthenium. *Fenxi Ceshi Xuebao.* 1996. Vol. 15. № 3. P. 85–86.

- Majeed A., Asma R. N., Firdos N. et. al. Spectrophotometric determination of micro concentration of strontium with xylenol orange. *J. Chem. Soc. Pak.* 1997. Vol. 19. N 3. P. 218–221.
- Li Z., Zhao M. Hypersensitive color reaction of the ion associate in the system of ruthenium-tin(II) chloride-malachite green-centrifugation-spectrophotometric determination of ruthenium. *Fenxi Huaxue*. 1989. Vol. 17. N 11. P. 966–970.
- 259. Gowda H.S., Ramappa P.G. Rapid spectrophotometric determination of ruthenium with diethazine hydrochloride. *Talanta*. 1976. Vol. 23. N7. P. 552.
- 260. Бадик В.С., Зинчук В.К. Фотометрическое определение рутения(II) и осмия(II) в виде гексацианокомплексов. Вестн. Львовск. Политехн. инстта. 1979. Т. 130. С. 50–52.
- 261. Gowda H.S., Ramappa P.G. Rapid spectrophotometric determination of ruthenium(III) with prochlorperazine maleate. *Anal. Chim. Acta.* 1976. Vol. 83, N 1. P. 283-288.
- 262. Patil M. R., Haldar B. C. Extraction and direct spectrophotometric determination of ruthenium with ethyl-α-isonitrosoacetoacetate. *Talanta*. 1976. Vol. 23, N 7. P. 550–551.
- 263. Shome S.C., Gangopadhyay P.K., Gangopadhyay S. Extraction and spectrophotometric determination of ruthenium and osmium with thiobenzhydrazide. *Talanta*. 1976. Vol. 23. N 8. P. 603–605.
- 264. Gowda H.S., Keshavan B. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with promethazine hydrochloride. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 8. P. 630–631.
- 265. Gowda H.S., Ramappa P.G. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with trifluoperazine dihydrochloride. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 8. P. 631–632.
- 266. Gowda H.S., Keshavan B. Chlorpromazine hydrochloride as a new reagent for the spectrophotometric determination of ruthenium(III). *Mikrochim. Acta.* 1977. Vol. 1. N 3–4. P. 211–217.
- Sharma J.L., Srivastava J.N., Garg B.S. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and iridium(IV) with thiotropolone. *Annali di Chimica (Rome)*. 1976. Vol. 66. N 5–6. P. 329–331.
- 268. Datta K., Das J. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and osmium(III) with acetothioacetanilide. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 11. P. 917–918.
- 269. Рысев А.П., Алексеева И.И., Житенко Л.П. и др. Спектрофотометрическое определение рутения. *Журн. аналит. химии.* 1977. Т.32. № 2. С. 389–391.
- 270. Garg, B.S., Singh R.P., Rishi A.K. Solvent extraction and spectrophotometric determination of ruthenium(III), rhodium(III), and palladium(II) using

1-(2'-pyridylazo)-2-phenanthrol. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1977. Vol. 15A. N4. P. 367–369.

- 271. Gowda H.S., Thimmaiah K.N. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with promazine hydrochloride. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1977. Vol. 15A. N 5. P. 477–478.
- Reeves R.R., Williams H.P., Bedenbaugh J.H. Spectrophotometric determination of ruthenium using 1-pentyl-4,6-dihydroxy-5-nitrosopyridine-3-carboxylate. *Mikrochim. Acta.* 1977. Vol. 1.N 5–6. P. 489–493.
- 273. Yeole V.V., Shinde V.M. Spectrophotometric determination of ruthenium with isonitrosoacetylacetone. Z. Anal. Chem. 1977. Vol. 286. N 3-4. P. 251-252.
- Tanaka T. Analytical chemical studies on thiopyrazolone derivatives. XIII. Spectrophotometric determination of ruthenium with thiopyrine. *Bunseki Kagaku*. 1977. Vol. 26. N 9. P. 597–600.
- 275. Gowda H.S., Keshavan B. Mepazine hydrochloride as a new reagent for the spectrophotometric determination of ruthenium(III). J. Indian Chem. Soc. 1977. Vol. 54. N 6. P. 603–606.
- 276. Sasaki Y. Spectrophotometric determination of ruthenium with 2,4,6-tris (2'-pyridyl)s-triazine. *Anal. Chim. Acta.* 1978. Vol. 98. N 2. P. 335–342.
- 277. Shome S.C., Nandy S., Guhathakurta A. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium, rhenium, osmium and platinum with organic thiohydrazides. *Mikrochimica Acta*. 1978. Vol. 2. N 3–4. P. 343–357.
- 278. Савостина В.М., Шпигун О.А., Климова Н.В. и др. Спектрофотометическое определение рутения(III) с α-фурил монооксимом. *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. № 3. С. 607–609.
- 279. Keshavan B., Gowda H.S. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and osmium(VI) with phenothiazine and a study of its complexes. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1979. Vol. 17A. N 3. P. 315–317.
- Purohit D.N., Nizamuddin N., Rodriguez J.S. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 3-hydroxy-3-(p-dimethyl-aminophenyl)-1-phenyltriazene. *Z. Anal. Chem.* 1979. Vol. 298. N 2–3. P. 160.
- 281. Kamini M., Kamil F., Sindhwani S.K. et. al. Extractive spectrophotometric determination of ruthenium employing 2-methyl-1,4-naphtho-quinone monooxime as a reagent. *Z. Anal. Chem.* 1979. Vol. 298. N 2–3. P. 128.
- 282. Jain P., Katyal M., Singh R.P. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and osmium(VIII) with 2,4,5-triamino-6-pyrimidinol. *J. Indian Chem. Soc.* 1980. Vol. 57. N 9. P. 944.
- 283. Pradhan N.M., Patkar D.N. Spectrophotometric determination of ruthenium (III) with thiophene-2-aldoxime. *Sci. Letters (India)*. 1980. Vol. 3. N 3. P. 83–84.
- 284. Pramanik J., Ghosh J.P., Mazumdar M. et. al. Dibenzylidene-thiocarbohydrazide as a new reagent for the spectrophotometric determination of ruthenium(III). *J. Indian Chem. Soc.* 1981. Vol. 58. N 3. P. 235–238.

- 285. Roy B., Singh R.P., Singh A.K. Spectrophotometric determination of ruthenium(III), rhodium(III), and iridium(III) with a substituted pyrimidine-2-thiol. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1981. Vol. 20A. N 9. P. 930–931.
- 286. Jaya S., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) by ternary complex formation. *Analyst (UK)*. 1982. Vol. 107. N 1276. P. 828–832.
- Jiang Z., Meng P. Spectrophotometric determination of ruthenium as rutheniumthiocyanate-Rhodamine 6G ternary complex. *Yejin Fenxi*. 1988. Vol. 8. N 1. P. 26–28.
- 288. Савостина В.М., Шпигун О.А., Чебрикова Т.В. Екстракционноспектрофотометрическое определение рутения(III), родия(III) и иридия(III) по реакции с α-бензилмонооксимом в присутствии карбонат-иона. Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 2. С. 285–288.
- 289. Halmos P., Vizi Orosz A. Spectrophotometric determination of ruthenium with tin(II) chloride. *Magyar Kemiai Folyoirat*. 1982. Vol. 88. N 8. P. 238–240.
- Shome S.C., Haldar P.K. N-phenyl-N'-acetylthiourea. A specific reagent for spectrophotometric determination of ruthenium. *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 11A. P. 937–938.
- 291. Gowda H.S., Gowda A.T. Spectrophotometric determination of ruthenium with prochlorperazine bis(methanesulfonate). *Indian Chem. Soc.* 1982. Vol. 59. N 10. P.1201–1203.
- Kamini M., Sindhwani S.K., Singh R.Pal. Spectrophotometric determination of ruthenium and osmium with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone monoxime. *Annali di Chimica (Italy)*. 1983. Vol. 73. N 3–4. P. 223–229.
- 293. Gowda A.T., Gowda H.S., Gowda N.M.M. Propericiazine as a reagent for the spectrophotometric determination of ruthenium(III). *Anal. Chim. Acta.* 1983. Vol. 154. P. 347–350.
- 294. Tsurubou S., Sakai T. Highly sensitive extraction-spectrophotometric determination of ruthenium(II) with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetrabromophenolphthalein ethyl ester. *Bunseki Kagaku*. 1984. Vol. 33. N 3. P. 139–143.
- 295. Roebisch G., Dietel R. Reaction and spectrophotometric determination of ruthenium with dithizone. *Mikrochim. Acta.* 1984. P. 447–452.
- 296. Mohite B.S., Shinde V.M. Extractive spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 3-chloro-1-nitroso-2-naphthol. *J. Indian Chem. Soc.* 1983. Vol. 60. N 10. P. 1006–1007.
- 297. Jain P., Singh R.P., Katyal M. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with substituted pyrimidines. *Chem. Era.* 1983. Vol. 19. N 7. P. 159–160.
- Mehra M.C., Sindhu R.S., Katyal M. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 2-amino-3-hydroxypyridine in presence of quinoline. *Oriental J. Chem.* 1985. Vol. 1. N 1. P. 9–10.

- 299. Федотова Т.Д., Знобищева Л.В., Кирьянова А.Г. Экстракционно-спектрофотометрическое определение рутения с оксином. Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1987. Т. 1. С. 95–100.
- Sindhu R.S., Singh R.P. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) using 6-amino-5-nitroso-2,4-pyrimidinediol and pyridine. *J. Indian Chem. Soc.* 1985. Vol. 62. N 1. P. 80–81.
- 301. Лазарева В.И., Лазарев А.И. Спектрофотометрическое определение рутения с унитиолом. Зав. лаб. 1985. Т. 51. № 12. С. 1–5.
- Balcerzak M. Flotation-spectrophotometric determination of ruthenium in the ruthenium(IV)-chloride-Rhodamine 6G-toluene system. *Mikrochim. Acta.* 1985. Vol. 2. N 5–6. P. 389–400.
- 303. Межарауп Г., Куницкая И., Янсон Е. Использование реакции этилдиаминоацетата рутения(III) с дитиокарбоновыми кислотами для раздельного спектрофотометрического определения рутения и палладия. Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 1. С. 99–103.
- Singh S., Pradhan V., Sharma S. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 3-phenylazohydroxylamine. J. Instit. Chem. (India). 1986. Vol. 58. N 6. P. 197–198.
- 305. Shijo Y., Nakaji K., Shimizu T. Spectrophotometric and second-order derivative spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-3-sulfopropylamino)phenol. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1987. Vol. 1. P. 31–34.
- 306. Hayashi K., Sasaki Y., Tagashira S. et. al. Analytical application of O,O'-dialkyl dithiophosphate. Part VI. Extraction-spectrophotometric determination of ruthenium(III) with O,O'-diethyl dithiophosphate. *Analytical Sciences*. 1987. Vol. 3. N 1. P. 55–57.
- 307. Саввин С.В., Гурьева Р.Ф., Трутнева Л.М. и др. Спектрофотометрическое и дифференциально спектрофотометрическое определение рутения с сульфохлорофенолазороданином. Методы концентрирования и определения благородных элементов. Москва. 1986. С. 42–44.
- 308. Balcerzak M., Wozniak W. Sensitive flotation-spectrophotometric determination of ruthenium with tin(II) chloride and Rhodamine 6G. *Microchem. J.* 1988. Vol. 37. N 3. P. 326–337.
- 309. Li Z., Zhao M. Hypersensitive color reaction of the ion associate in the system of ruthenium-tin(II) chloride-malachite green-centrifugation-spectrophotometric determination of ruthenium. *Fenxi Huaxue*. 1989. Vol. 17. N 11. P. 966–970.
- Balcerzak M. Studies on the optimum flotation system for separation and spectrophotometric determination of ruthenium with Crystal Violet and Victoria Blue B. *Analusis*. 1990. Vol. 18. N 6. P. 365–370.
- 311. Arseneau A., Mehra M.C., Campanella L. Spectrophotometric determination of ruthenium with a novel chromogen disodium 5-5'-(3-(2-pyridyl)-1,2,4-

triazine-5,6-diyl)bis(2-furansulfonate). *Rassegna Chimica*. 1986. Vol. 38. N 5. P. 269–274.

- 312. Grzedzicki K., Bujewski A. Spectrophotometric determination of ruthenium in complexes containing $[Ru(L-L)_3]^{2+}$ cations, where L-L = 2,2'-dipyridyl or 1,10-phenanthroline. *Zeszyty Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej. Chemia.* 1988. Vol. 958. N 119. P. 147–156.
- 313. Sharma R.K. Spectrophotometric determination of ruthenium after solidphase extraction with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone 4-oxime into microcrystalline p-dichlorobenzene. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1993. Vol. 66. N 4. P. 1084–1085.
- Chen X., Gong H., Jiang H., Hu Z. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium in the ruthenium(III)-potassium persulfate-Amido Black 10B system. *Fenxi Huaxue*. 1993. Vol. 21. N 6. P. 701–703.
- Kou Z., Liu X., Chen X., Hu Z. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium with Ru(III)-KIO4-tribromochlorophosphonazo system. *Yejin Fenxi*. 1994. Vol. 14. N 4. P. 18–20.
- 316. Cai Y. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of ruthenium. *Fenxi Ceshi Xuebao.* 1996. Vol. 15. N 3. P. 85–86.
- 317. Chen X., Sun Z., Hu Z. Study on catalytic spectrophotometric determination of ruthenium(III). *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*. 1997. Vol. 33. N 3. P. 62–65.
- Hou N.B., Xu Q.H. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium in the ruthenium(III)-potassium periodate-diantipyrylphenylmethane system. *Guangpu Shiyanshi*. 2000. Vol. 17. N 2. P. 169–172.
- 319. Zhao X., Li Z., Cao Q., Fang W. Kinetic spectrophotometric determination of ruthenium based on its catalytic effects on the oxidation of azocarmine B by KIO₄. *Fenxi Shiyanshi.* 2001. Vol. 20. N 5. P. 38–40.
- 320. Chaudhury S.P., Shome S.C. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and iridium(III) using bis(thiophene-2-aldehydo) thiocarbohydrazone as a sensitive and selective complexing agent. *J. Indian Chem. Soc.* 1991. Vol. 68. N 7. P. 430–431.
- 321. Huang Z., Yang G., Yin J., Xu Q. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of ruthenium. *Fenxi Huaxue*. 2000. Vol. 28. N 6. P. 712–715.
- 322. Ensafi A.A., Chamjangali M.A., Mansour H.R. Catalytic spectrophotometric determination of ruthenium by flow injection method. *Talanta*. 2001. Vol. 55. N 4. P.715–720.
- 323. Nagahiro T., Uesugi K. Spectrophotometric determination of ruthenium after separation by extraction of its ternary complex with 1,10-phenanthroline (I) and tetraphenylborate (II) anion into melted naphthalene. *Kenkyu Hokoku - Himeji Kogyo Daigaku Kogakubu*. 1990. Vol. 43. P. 18–22.

- 324. Zhao X., Li Z., Cao Q., Fang W. Kinetic spectrophotometric determination of ruthenium based on its catalytic effects on the oxidation of azocarmine B by KIO₄. *Fenxi Shiyanshi*. 2001. Vol. 20. N 5. P. 38–40.
- 325. Huang Z., Yang G., Yin J., Xu Q. Study on kinetic catalytic spectrophotometric determination of ruthenium with diantipyryl-(p-bromo)-phenylmethane. *Yejin Fenxi*. 2002. Vol. 22. N 1. P. 4–5.
- 326. Hou N., Chen J. Kinetic spectrophotometric determination of ruthenium with its catalytic effects on oxidation of ponceau G by KIO₄. *Fenxi Shiyanshi*. 2002. Vol. 21. N 2.- P. 60–62.
- 327. Amin A. S. Simple and selective spectrophotometric determination of ruthenium after solid phase extraction with some quinoxaline dyes into microcrystalline p-dichlorobenzene. *Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2002. Vol. 58A. N 9. P. 1831–1837.
- 328. Chaudhari R.A., Sawant A.D. Solvent extraction and spectrophotometric determination of ruthenium(III) with isonitrosomalondianilide. *J. Indian Chem. Soc.* 1991. Vol. 68. N 11. P. 635.
- 329. Islam M.A., Stephen W.I. Evaluation of some as-triazines and re-evaluation of PDT and ferrozine as reagents for spectrophotometric determination of ruthenium. *Talanta*. 1992. Vol. 39. N 11. P. 1429–1435.
- 330. Лазарева В.И., Лазарев А.И. Фотометрическое определение рутения с применением диметилдиоксима. Материалы семинара: "Химические методы анализа промышленных материалов." 1982. С. 68–74.
- 331. Лазарева В.И., Лазарев А.И. Фотометрическое определение рутения с применением α,α '-фурилдиоксима. Зав. лаб. 1983. Т. 49. № 2. С. 11–15.
- 332. El-Shahawi M.S., Almehdi M. Qualitative, semi-quantitative and spectrophotometric determination of ruthenium(III) by solid-phase extraction with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-4-oxime-loaded polyurethane foam columns. *J. Chromatography: A.* 1995. Vol. 1-2. P. 185–190
- 333. Atamjyot M., Sharma J.D., Rao A.L.J. Spectrophotometric determination of ruthenium with 1-(4'-tolyl)-4,4,6-trimethylpyrimidine-2-thiol. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry.* 1996. Vol. 35A. N 2. P. 166–167.
- Ganescu I., Pleniceanu M., Mureseanu M. et. al. Spectrophotometric study of the binary system ruthenium(III)-1,2,3-cyclohexanetriontrioxime. Spectrophotometric determination of ruthenium(III). J. Indian Chem. Soc. 1997. Vol. 74. N 1. P. 70–71.
- 335. Malik A.K. Spectrophotometric determination of ruthenium with cyclohexylcarbodithioate. J. Indian Council Chemists. 1998. Vol. 15. № 1–2. P. 55–56.
- 336. Nagahiro T., Nishioka H. Spectrophotometric determination of ruthenium by a column method using 1,10-phenanthroline and ammonium tetraphenylborate supported on microcrystalline naphthalene. *Oriental J. Chem.* 1999. Vol. 15. N 3. P. 399–401.

- 337. Balcerzak M. Spectrophotometric studies on ruthenium chloride complexes. Flotation-spectrophotometric determination of ruthenium(IV) with Rhodamine 6G. Chem. Anal. (Warszawa). 1986. Vol. 31. N 5–6. P. 859–867.
- 338. Усатенко Ю.И., Фёдорова Н.Г., Дрюк Л.Ф и др. Экстракционно-фотометрическое определение рутения(VI). Журн. аналит. химии. 1981. Т.36. № 10. С. 1977–1981.
- 339. Климкович Е.А., Усатенко Ю.И., Фёдорова Н.Г. Бензол-, метан- и этансульфонилбензамидоксимы как реагенты для фотометрического определения рутения(VI). Изв. высш. уч. завед. Хим. хим. техн. 1971. Т. 14. № 3. С. 346–349.
- 340. Uttarwar, R.M., Joshi A.P. 1-Benzoyl-3-phenylthiocarbamide as a reagent for the extraction and photometric determination of ruthenium, osmium and iridium. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1981. Vol. 20A. N 9. P. 937–939.
- 341. McDonald C.W., Bedenbaugh J.H. Photometric determination of ruthenium with 3-nitroso-2,6-pyridinediol. *Mikrochim. Acta.* 1970. Vol. 3. P. 612–615.
- 342. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Применение селеномочевины в анализе. II. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевины без их разделения. Состав и прочность селеномочевинного комплекса рутения. *Журн. аналит. химии.* 1961. Т. 16. № 1. С. 73–78.
- 343. Шленская В.И., Бикбулатов А.Б. Дитиофталимид реагент для колориметрического определения рутения. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 1961. Т. 1. № 6. С. 51–52.
- 344. Currah J.E., Fischel A., McBryde W.A.E. et. al. Colorimetric determination of ruthenium with p-nitroso-dimethylaniline. *Anal. Chem.* 1952. Vol. 24. P. 1980–1982.
- 345. Барановский В.И. и др. Спектры Я.Г.Р. некоторых комплексов платиновых металлов с двухлористым оловом и природа химической связи в них. Докл. *АН СССР*. 1969. Т. 184. № 3. С. 632–634.
- 346. Арабова З.М. и др. Активация родия(III) с гетероциклическими азосоединениями с помощью ацетатно-спиртовых сред. Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2012. № 2. С. 40–43.
- 347. Арабова З.М. и др. Лабилизация родия(III) в фотометрических реакциях. Вестник Казахского национального университета им. АльФараби. 2010. № 4 (60). С. 20–21.
- 348. Арабова З.М., Корсакова Н.В., Дедков Ю.М. Сорбционно-спектрофотометрическое определение родия с помощью гетероциклических азосоединений. *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 1. С. 102–106.
- Vrublevska Teodoziya Ya., Mykhalyna Galyna M., Burys Maryana. Spectrophotometric determination of rhodium in intermetallic compounds using flavonoids. *Chem. Met. Alloys.* 2012. N 5. 113–117.

- 350. Середа П.І., Максютіна Н.П., Давтян Л.Л. Фармакогнозія. Лікарська рослинна сировина та фітозасоби. Вінниця : Нова Книга. 2006. 352 с.
- 351. Михалина Г.М., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я. Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів осмію(IV) з кверцетином. Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2009. Вип. 50. С. 170–176.
- 352. Михалина Г.М., Врублевська Т.Я. Спектрофотометричне дослідження взаємодії морину з іонами родію(III). *Bonp. хим. хим. техн.* 2010. № 5. С. 80–83.
- 353. Михалина Г., Врублевська Т., Урись М. та ін. Аналітичний контроль багатокомпонентних систем на вміст платинідів. *Materials Science* (Фізикохімічна механіка матеріалів). 2011. Т. 47. N 3. C. 125–128.
- 354. Rydchuk M.V., Mykhalyna G.M., Bonishko O.S. et. al. Spectrophotometric methods for osmium determination using organic reagents: application to intermetallides. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009. N 2. P. 89–93.
- 355. Yuntao C., Lishend W., Wei W. Separation of platinum, palladium, rhodium and gold by liquid- liquid extracted systems of n-propyl alcogol–(NH₄)₂SO₄-water. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 29. N 8. P. 901–903.
- 356. Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь, В. А. Дубровина экстракционно-фотометрическое определение платины с хлоридом олова в промышленных отходах с применением водорастворимых экстрагентов. *Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология.* Фармация. 2017. № 3. С. 23-27.
- 357. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г. Спектрофотометрическое исследование комплексов платины с хлоридом олова(II). Журнал аналит. химии. 1970. Т. 25. № 2. С. 301–306.
- 358. Гундобин Н.В., Титов В.И., Пилипенко Л.В. Определение палладия в покрытиях спектрофотом етрическим методом с применением в качестве реагента тиопирина. *Труды ВИАМ*. 2016. Т. 47. № 11. С. 63–67.
- 359. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмуто-полиметаллической руде. *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 4.
- 360. Balcerzak M., Święcicka E., Balukiewicz E. Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt–Ru catalysts with carbon support by direct and derivative spectrophotometry. *Talanta*. 1999. Vol. 48. N 1. P. 39–47.
- 361. Kundu D., Roy S.K. Spectrophotometric determination of platinum in glass after extraction with polyurethane foam. *Talanta*. 1992. Vol. 39. N 4. P. 415–418.
- 362. Ma D., Li Y., Ma K. Wang ep. A high-selectivity spectrophotometric reagent for determining platinum(IV). *Talanta*. 2001. Vol. 53. № 5. P. 937–941.
- 363. Jianwei Z., Qiheng X. Colour reaction of platinum(II) with 5-(4-nitrophenylazo)-8-(p-toluenesulphonamido)quinoline and its analytical applications. *Talanta*. 1991. Vol. 38. N 8. P. 909–912.
- 364. Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М. та ін. Фотоколориметричне визначення платини у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. *Вісн. Нац. ун-ту «Львів. політехніка»*. 2008. № 609. С. 49–53.

- 365. Базель Я.Р., Балог Й.С., Сербин Р. Безэкстракционное спектрофотометрическое определение платины в виде комплекса с астрафлоксином FF. Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. : Хімія. 2008. Вип. 19. С. 40–44.
- 366. Gowda H.S., Jagadeesh K.S. Rapid spectrophotometric determination of platinum with trifluoperazine dihydrochloride. *Talanta*. 1978. Vol. 25. N 7. P. 416–417.
- 367. Bandekar S.V., Dhadke P.M. Solvent extraction separation of platinum (IV) and palladium(II) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A). *Sep. Purif. Technol.* 1998. Vol. 13. N 2. P. 129–135.
- Gowda A.T., Gowm N.M.M., Gowda H.S. Spectrophotometric determination of microgram amounts of platinum. *Microchim. J.* 1985. Vol. 32. N 2. P. 211–219.
- 369. Brajter K., Kozicka U. Extractive spectrophotometric determination of platinum, rhodium and iridium. *Talanta*. 1979. Vol. 26. N 5. P. 417–419.
- Kojło A., Puzanowska-Tarasiewicz H. Application of methopromazine for the extractive spectrophotometric determination of platinum. *Talanta*. 1983. Vol. 30. N 7. P. 529–530.
- 371. Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Спектрофотометрическое определение платины(II) йодидом. Ученые записки Ереванского Государственного Университета. Естественные науки. Химия. 2008. № 2. С. 84–88.
- 372. Геокчян Н.О. Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств платины(IV) тиазиновым красителем диметилтионом. Доклады Национальной академии наук Армении. 2011. Т. 11. № 4. С. 359–363.
- Sawant S.S. Sequential separation and spectrophotometric determination of osmium and platinum with 5-chloro-2-hydroxythiobenzhydrazide. *Anal. Sci.* 2009. Vol. 25. N 6. P. 813–818.
- 374. Соловей О. І., Врублевська Т. Я. Комплексоутворення Ir(IV) і Pt(IV) з ксиленолом оранжевим. Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2004. Т. 40. № 1. С. 120-122.
- 375. Вандерстен Модюї Ларів О.І. Спектрофотометрія сполук рутенію з трифенілметановими барвниками в присутності іридію(III),(IV) та платини(IV): автореф. дис...канд. хім. наук: 02.00.02 "Аналітична хімія". Український держ. хіміко-технологічний ун-т. Дніпропетровськ, 2004. 20 с.
- 376. Manku G.S., Bhat A.N., Jain B.D. Spectrofotometric determination of Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) and separation and determination of Pd(III), Ru(III) in the present of other platinum metals, with oximidobenzotetronic acid as reagent. *Talanta*. 1969. Vol. 16. № 10. P. 1421–1429.
- 377. Kavlentis E. Extractive spectrophotometric determination of palladium(II) and platinum(II) with 2-allylthiourea and thiocyanate in the presence of EDTA. *Microchem. J.* Vol. 36. N 3. P. 306–308.

- 378. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов. *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 11. С. 1158–1175.
- 379. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Дифференциально-фотометрическое определение благородных металлов с использованием высокоизбирательных органических реагентов. *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 11. С. 1150–1157.
- 380. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. и др. Состояние ацидокомплексов платины и их реакции с сульфохлорфенолазороданином и тиродином. *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 5. С. 881–887.
- 381. Саввин С.Б., Прописцова Р.Ф., Розовский Ю.Г. О взаимодействии платиновых элементов и золота(III) с азозамещенными роданина и тиороданина в средах различных кислот. *Журн. аналит. химии.* 1972. Т. 27. № 8. С. 1554–1560.
- 382. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение. Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 236–251.
- 383. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Мерзлякова А.Н. Новые гетероциклические азосоединения как фотометрические реагенты на платину. Заводск. лаборатория. 1972. Т. 38. № 3. С. 260–263.
- 384. Прописцова Р.Ф., Саввин С.Б., Розовский Ю.Г. Азосоединения на основе роданина и тиороданина реагенты для фотометрического определения золота, серебра и платиновых элементов. *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 12. С. 2424–2433.
- 385. Savvin S.B., Gur'eva R.F. 5-azo derivatives of rhodanine and its analogues in the analytical chemistry of the noble metals. *Talanta*. 1987. Vol. 34. № 1. P. 87–101.
- 386. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов. Москва : Металлургия, 1982. 72 с.
- 387. Симонова Т.Н., Дубровина В.А. Экстракция хлоридных комплексов палладия(II) в раслаивающихся водных системах с последующим спектрофотометрическим определением. *Вестник ВГУ*. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 14. С. 42-46.
- 388. Mathew B., Innocent D. Spectrophotometric determination of palladium(II) using thioglycollic acid. *Asian J. Chem.* 2010. Vol. 22. № 10. P. 7551–7556.
- 389. Perez-Bustamante J.A. Burriel-Marti F. Analytical application of arsenazo III to the spectrophotometric determination of palladium: Preliminary investigation of the complex formation in the arsenazoIII-Pd(II)-H₂O system. *Anal. Chim. Acta.* 1967. Vol. 37. P. 62–74.
- 390. Gao J., Peng B., Fan H. et al. Spectrophotometric determination of Pd after solid-liquid extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol at 90 °C. *Talanta*. 1997. Vol. 44.№ 5. P. 837–842.
- 391. Perez-Bustamante J.A., Burriel-Martf F."Palladiazo" a new selective metallochromic reagent for palladium. *Anal. Chim. Acta.* 1967. Vol. 37. P. 49–61.
- 392. Kovacheva P., Djingova R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by induc-

tively coupled plasma atomic emission spectrometry . *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 464. № 1. P. 7–13.

- 393. Симонова Т.Н., Дубровина В.А., Морозова И.А. Экстракционное концентрирование и спектрофотометрическое определение Pd с 4-(2-пиридилазо)резорцином с водорастворимыми экстрагентами. *Вопросы хим. и хим. технол.* 2009. № 5. С. 81-85.
- 394. Mizuno Kingo, Uvano Atsuko, Miyatani Ciroku. Определение и спектрофотометрическое определение палладия с использованием ПАР и ЭДТА. *Jap. Analyt.* 1976. Vol. 25. №2 Р. 113-117.
- 395. Kurahashi M. Crystal Structure of Chloro-1-(2-thiazolylazo)-2-naphtholatopalladium(II) Dioxane Solvate. Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. Vol. 47. P. 2045–2047.
- 396. Lozynska L., Tymoshuk O., Chaban T. Spectrophotometric studies of 4-[N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of palladium. *Acta Chimika Slovenica*. 2015. Vol. 62. № 1. P. 159–167.
- 397. Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides. *Chemistry of Metals and Alloys*. Vol. 7. № 1/2. P. 119–122.
- 398. Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Исследование взаимо-действия Pd(II) с тиомочевиной и фенилтиомочевиной спектрофотометрическим методом. Ученые записки Ереванского Государственного Университета. Естественные науки. Химия. 2004. № 3. С. 65–68.



3.1. Загальна характеристика трифенілметанових барвників

Гідроксотрифенілметанові барвники (ТФМБ) з функціональною аналітичною сульфогрупою першопочатково були синтезовані як комплексонометричний індикатор. Використання ТФМ барвників пов'язане з їх властивістю змінювати своє забарвлення зі зміною кислотності середовища та у процесі комплексоутворення з іонами металів. У літературі накопичена значна кількість даних щодо протолітичної поводження барвників. Дослідження таутомерії ТФМБ у розчинах проведено переважно методом електронної спектроскопії у воді [1–3], в неводних середовищах [4–5], а також у розчинах ПАР та неіонних водорозчинних полімерів [6]. З метою ідентифікації деяких структур у розчинах використовували ІЧ-спектроскопію. Залежно від кількості лабільних протонів, а також центрів основності в молекулі того чи іншого барвника катіон може бути зображений брутто-формулою H_3R^+ , H_2R^+ , HR^+ або R^+ , аніон–формулою HR^- , R^- і тощо.

3.1.1. Аналітична характеристика ксиленолового оранжевого

Ксиленоловий оранжевий (натрієва сіль 3, 3' біс-дикарбоксиметил-амінометил-о-кризолсульфофталеїн, $C_{31}H_{28}O_{13}N_2SNa_4$, KO) – важливий фотометричний реагент для визначення багатьох елементів, таких як Al, Fe, Ca, Sc, La, V. N to K, Zr, Th (рис. 3.1) [8–30]. Реагент належить до фенолкарбонових кислот трифенілметанового ряду і є аналогом пірокатехінового фіолетового та метилфталеїну. Усі перелічені реагенти піддаються багатоступеневій дисоціації, причому залежно від pH–середовища змінюється їх забарвлення. Оскільки межі оптимальної кислотності середовища під час взаємодії Ме та R залежать від природи центрального іона, стану іона ліганду, іонної сили і складу буферного розчину, KO не може бути однаково цінним для всіх іонів, з якими взаємодіє. Вивченню рівноваги в розчинах самого реагента присвячено праці [8, 12, 13]. Авторами роботи [13] були визначені константи дисоціації для дев'яти форм барвника (рис. 3.2) спектрофотометричним та потенціометричним методами (табл. 3.1).



Рис. 3.1. Структурна формула ксиленолового оранжевого (*H*₆KO)

Константи К_{а9}, К_{а8} відповідають дисоціації двох фенольних груп. Їхня цінність є відносно малою, оскільки не впливають на спектрофотометричні характеристики самого реагенту, при цьому фенольні протони утворюють водневі мостики з гідрогеном протонованої амінодиоцтової групи.



Рис. 3.2. Розподіл форм існування (α, %) водних розчинів ксиленолового оранжевого (H₆KO) залежно від кислотності середовища

Дисоціацію карбоксильних груп характеризують константи К₂₇-К₂₄. Забарвлення розчинів КО змінюється від жовтого до червоного кольорів (K_{a7}). Константи К_{а2}, К_{а3} відповідають дисоціації протонованих аміногруп. Рівновага, що стосується константи К_{а2} відповідає за зміну кольору жовтого на оранжевий у кислому середовищі. Остання константа К_{а1} спричинена депротонізацією сульфо-групи. Величина такої константи збільшується індуктивними ефектами завдяки позитивному заряду на $H_8 KO^{2+}$, де KO^{6-} – депротонований аніон ксиленолового оранжевого. Різні стадії дисоціації КО показують різницю в їх кольорових характеристиках. Для іонної форми барвника жовтого забарвлення $H_{0}KO^{3+} - H_{0}KO^{3-}$ при pH < 6,4 простежується максимум світлопоглинання при $\lambda_{max} = 430$ нм, а при переході з кислого у лужне середовище (pH > 6,4) для іонних форм барвників фіолетового забарвлення H₂KO⁴⁻ – KO⁶⁻ відбувається багатохромний зсув з максимумом світлопоглинання реагенту з $\lambda_{max} = 430$ нм до λ_{max} = 585–595 нм. При постійній іонній силі та змінному pH для різних форм барвника спостерігаються чіткі ізобестичні точки. При рНопт для кожної форми (Н₆КО³⁺ – КО⁶⁻) за градуйованими графіками вирахувані молярні коефіцієнти поглинання (табл. 3.2) [13].

Таблиця 3.1

Константи дисоціації ксиленолового оранжевого [12, 13]

Реагент	рК _{ап}									
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 7	<i>n</i> =8	<i>n</i> = 9	
КО	-1,74	-1,09	0,76	1,15	2,58	3,23	6,40	10,46	12,58	

 $K_{an} = [H_{9-n}L][H]/[H_{9-n+1}L]; pK_{an} = -log K_{an}$

Таблиця 3.2

Молярні коефіцієнти поглинання іонних форм КО при pH = 5,9 [13]

pН	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$								
	л•моль ⁻¹ •см ⁻¹								
5,90	5,58×10 ⁴	1,19×10 ⁴	1,49×10 ³	3,90×10 ⁴	2,66×10 ⁴	4,99×10 ⁴			

3.1.2. Аналітична характеристика метилтимолового синього

Метилтимоловий синій (натрієва сіль 3,3'-біс[N,N-біс-(карбоксиметил)амінометил]-тимолсульфофталеїну, МТС) – барвник трифенілметанового ряду, аналог ксиленолового оранжевого (рис. 3.3). Реагент застосовують як металохромний індикатор при комплексонометричному титруванні, для фотометричних визначень *Pd, Co, Ni, Fe, Zn* і ряду інших металів [32–35].



Рис. 3.3. Структурна формула метилтимолового синього

Метилтимоловий синій синтезований при пошуку нових реагентів у комплексонометрії Кьорбелем [30]. Кольорові реакції КО є чутливішими за відповідні реакції МТС. Нижча чутливість МТС пов'язана з просторовими перешкодами, спричиненими ізопропіловою групою по сусідству з хелатною. Реагент МТС високої чистоти важко одержується, оскільки реакція Маніх, що застосована у приготуванні як КО так і МТС, відбувається швидко лише у випадку синтезу КО. Останнє твердження підтверджується тим фактом, що КО, на відміну від МТС, можна приготувати реакцією Маніх класичним способом, тобто у водно-спиртовому середовищі [31].

Кислотно-основні властивості МТС вивчали автори робіт [50, 55–56]. У водних розчинах цей реагент піддається багатоступеневій дисоціації, оскільки недисоційована форма барвника шестипротонована (H₆R). Під час дослідження рівноваги МТС у розчинах виділено десять різних форм барвника. Зміну кольору при цьому простежують у лужному (від жовтого до синього, K_{a7}) та кислому (від фіолетового до жовтого, K_{a2}) середовищах. Автори праці [55] знайшли значення останніх констант кислотної дисоціації МТС: pK₄=7,3; pK₅=11,15; pK₆=13,4. Вони добре відтворюються зі значеннями констант дисоціації МТС, наведених у табл. 3.3 [7].

Таблиця 3.3

Іонні форми барвника	$H_{g}R^{3+}$ $n = 1$	$H_8 R^{2+}$ $n = 2$	$H_{\tau}R^+$ $n=3$	$H_6 R$ $n = 4$	$H_5 R^2$ $n = 5$	$H_4 R^{2-}$ $n = 6$	$H_{3}R^{3-}$ $n=7$	$H_2 R^{4-}$ n = 8	$\frac{\mathrm{H}R^{5-}}{n=9}$
pН	0-1,0	0-1,0	1,0-1,5	1,5-2,2	2,5-4,5	4,5-6,0	6,2-8,0	10,0- 12,0	12,0- 14,0
λ, нм	436	436	436	436	432	432	606	606	606
рК	-1,76	-1,11	0,78	1,13	2,60	3,24	7,20	11,10	13,40

Характеристика спектрів поглинання водних розчинів іонних форм метилтимолового синього [7]

Ступеневі константи дисоціації МТС проходять по трьох фукціональноаналітичних групах: карбоксильній, фенольній, амінній. Величина кожної константи є різною. Для цього реагенту важливими є ті константи, що відповідають за зміну кольору. До них належать константи K_{a7} , K_{a2} . Крива поглинання сильнокислих розчинів МТС (pH = 0–3) містить максимум при λ = 436 нм.

Цьому спектрові світлопоглинання відповідають частинки $H_4 R^{2^*}$, $H_5 R^*$, $H_6 R$ (pK_{1,2,3} \leq 4,5) [7]. У спектрах нейтральних та лужних розчинів (pH = 7–10) домінують іони $H_2 R^{4^*}$, $H R^{5^*}$, максимальне поглинання простежується при $\lambda_{\text{макс}} = 606$ нм. Частина спектрів залежно від кислотності середовища наведена на рис. 3.4. Оптична густина розчинів МТС при 606 нм зростає зі збільшенням кислотності середовища [56].


Рис. 3.4. Спектри світлопоглинання систем МТС– H_2O (числа на кривих позначають pH): $C_{\rm MTC} = 1,25 \times 10^{-4}$ M, l = 0,5 см

Особливість застосування МТС полягає в багатохромному зсуві, сприятливий у застосуванні комплексів у вигляді металохромних індикаторів, але несприятливий для використання як селективного хромогенного реагента.

Фотометричне використання МТС обмежене pH = 0,0–6,0 i pH = 11,5–12,5 через зміну кольору та депротонізацією самого барвника. Крім цього реакція взаємодії МТС з іонами за умов високої чутливості відбувається повільно внаслідок гідролізу іонів металу.

3.1.3. Аналітична характеристика хромазуролу S

Як і всі представники трифенілметанових барвників, хромазурол S у розчині зазнає багатоступеневої дисоціації. Дисоціація молекул XAS відбувається по сульфатній і двох карбоксильних групах у кислому середовищі, по гідроксильній групі бензольного кільця і карбонільній групі хіноїдного кільця у лужному середовищі та описується рівнянням: $H_4R \iff H_3R^- \iff H_2R^2$ $HR^{3-} \iff R^{4-}$. Отже, утворення забарвлених сполук відповідають значенням

констант дисоціації барвника: при pH>5,8 відбувається дисоціація другої з карбоксильних груп (форма існування XAS– HR^{3-} , pK₄ = 4,87), а при pH>11,2 – дисоціація гідроксильної групи (форма існування XAS– R^{4-} , pK₅ = 12,21) [37–41]. Так, у системі при pH = 10,2 іони *Os(IV)* координуються з атомом оксигену однієї з карбоксильних груп барвника, а комплекс з pH = 12,2 утворюється у ході заміщення гідроген-іону гідроксильної та карбоксильної груп у іоні R^{4-} .

3.1.4. Аналітична характеристика еріохромціаніну R

Еріохромціанін R (2-сульфо-3,3-диметил-4-оксифлуксон-5,5-дикарбонова кислота) – барвник трифенілметанового ряду, що використовується як кислотноосновний індикатор, реагент для фотометричного визначення [32–34, 42–46]. У барвниках трифенілметанового ряду сильною електроакцепторною групою є карбоксильна група. Акцепторні властивості її зростають під час взаємодії з іонами металів. Деякі відновники (гіпосульфіт натрію, сульфіт натрію) руйнують хромоформну групу еріохромціаніну R, але дана реакція є оборотньою. Надлишок пероксиду гідрогену відновлює хромофорні властивості реагента. Інші відновники (гідроксиламін, аскорбінова кислота, тіогліколева кислота, сірководень) не діють на еріохромціанін R.



Рис. 3.5. Розподіл протонованих форм еріохромціаніну (α_i, %) залежно від кислотності середовища розчину [45]

аналітичній хімії B використовують 0,1-0,4% водні розчини або 0,1% спиртовий розчини еріохромціаніну R. Багатостадійна дисоціація чотириосновної кислоти посилюється зі збільшенням кислотності середовища. У водному середовищі еріохромціанін R існує в різних протонованих формах згідно зі схемою протолітичної рівноваги (1, 2) і часткової діаграми (рис. 3.5). Першою дисоціює сульфогрупа, далі карбоксильні групи і останніми дисоціюють гідроксильні групи.

Схема протолітичної рівноваги еріохромціаніну R у водному середовищі [44–45]:



Рівновага характеризується константами кислотності [44]: $pK_{al} < 1,0$, $pK_{a2} = 2,32, pK_{a3} = 5,45, pK_{a4} = 12,1 (\mu = 0,1 \text{ M})$. Протоновані форми по-різному забарвлені: H_3R^- оранжево-червона ($\lambda_{max} = 480$ нм, pH = 1), H_2R^2 – рожево-червона ($\lambda_{max} = 515$ нм, pH = 3), HR³⁻ – жовта ($\lambda_{max} = 430$ нм, pH = 8), R^4 –синьо-фіолетова ($\lambda_{max} = 580$ нм, pH = 13) [44, 45].

3.2. Застосування барвників трифенілметанового ряду в аналітичній хімії

Сьогодні ТФМБ широко використовуються не лише у титриметрії, а також і у СФМ, вольтамперометричних, екстракційно-фотометричних та інших методах аналізу. Зокрема, лише для чотирьох представників цього класу органічних реагентів – пірокатехінового фіолетового (PV), хромазуролу S (XAS), еріохромціаніну R (ER) та ксиленолового оранжевого присвячено понад 800 наукових праць у галузі аналітичної хімії у період з 1960 по 2003 рр. і запропоновані методики для визначення багатоьх металів періодичної системи. Використання ТФМБ у СФМ пов'язане із їх властивістю змінювати своє забарвлення зі зміною кислотності середовища та у процесі комплексоутворення з іонами металів. PV, XAS, ER, MTC і КО знайшли своє застосування для визначення Zr^{4+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Sc^{3+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , P3M, Th^{4+} , Al^{3+} , MoO_4^{2-} , Ti^{4+} , U^{IV} , Sn^{IV} , In^{3+} , UO_2^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+} [34, 47–91].

ТФМБ використовують для титриметричного визначення *Pd(II)* [23–24, 60, 62–63, 84–88, 89], *Ru(III)* [69–72, 82], *Rh(III)* [72, 73, 90–91, 26, 27], *Pt(IV)* [34, 73, 87] та *Ir(IV)* [28]. У СФМ визначення платинідів серед зазначених ТФМБ використовуються XAS [67–69], ER [82–87, 89, 91], KO [8–11, 26–27, 92–93]. Застосування КО, XAS та ER для СФМ визначення платинових елементів детально розглянуто у розділах 3.2.1–3.2.3.

3.2.1. Застосування ксиленолового оранжевого в спектрофотометрії платинідів

Ксиленоловий оранжевий використовують для фотометричного та титримитричного визначення багатьох елементів [10–12, 14–16, 18–28, 30–31]. Під час дослідження комплексів КО важливу роль відіграє чистота реагенту; методи очистки КО описані у [8, 93–94]. КО утворює забарвлені, переважно у червоний колір, комплексні сполуки з такими елементами: *Al, Be, Ba, Bi, Co, Cu, Cr, Ce, Cd, Fe, Ge, Ga, In, Hf, Hg, P3M, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sc, Sn, Sr, Tl, Th, Te Ti, V, Y, Zn, Zr* [10–11, 26–27, 30, 93]. Серед платинідів у літературі описані комплекси *Pd(II)* [11, 24, 27], *Ru(III)* [25, 26] та *Rh(III)* [10, 27], *Ir i Pt(IV)* [27], *Os* [95–96]. Частково дослідженим є комплексоутворення іонів Ru(III) з КО [26] (див. табл. 3.6): встановлено, що комплекс утворюється під час нагрівання розчинів на водяній бані протягом 70 хв, а ЕСП даної комплексної сполуки характеризується плечем при 500–550 нм. Умовна константа стійкості комплексоутворення іонів *Rh(III)* з КО (табл. 3.6). Умовна константа стійкості визначена за pH = 2,50 має значення 2,8×10³.

Таблиця 3.6

Система рН	λнм	t _{нагр} ,	ε _λ ,	М·Т	Лінійність,	Літера-	
Cherema	nema pri	max, mm	XB	л.моль-1.см-1	1VI . L/	мкг/мл	тура
Ru(III)+KO	4,0	500-550	70	12000	1:2		[26]
<i>Rh(III)</i> +KO	2,7–3,3	520	60		1:1	0–60	[10]
		598			2:1		
<i>Pd(II)</i> +KO	1,1–1,7 н	518	2–3	26000	1:2	0,8–3,2	[27]
	$HClO_4$						
Pd(II)+KO	1,2–2,6	520		18000	1:2	2,1–4,2	[24]
<i>Pd(II)</i> +KO	5,8–6,2	595		73000	2:1	0–0,3	[24]
	5,8–6,2	520		28500	1:1		

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Pd(II), Rh(III)* і *Ru(III)* з ксиленоловим оранжевим

Детально дослідженими є комплекси Pd(II) з КО [10, 24, 27]. Автори [10] вказують на комплексоутворення Pd(II) з КО у 1,1–1,7 М розчинах нітратної, сульфатної чи хлорної кислот, причому у середовищі хлорної кислоти простежують максимальну інтенсивність забарвлення комплексів. Комплексоутворення можливе як без нагрівання розчинів, так і під час їх кип'ятіння впродовж 2-3 хв, що пришвидшує появу забарвлення комплексів. Умовна константа стійкості становить 2,0×10¹⁰. Дані, які одержав Смірнов [25], добре узгоджуються з результатами [24]. Проте Смірнов досліджував комплексоутворення за кімнатної температури у середовищах HNO, і H,SO, тоді як максимальна інтенсивність забарвлення комплексів простежується у розчинах HClO₄ [24], чим пояснюють значно менше значення розрахованого є, комплексу. Комплекс іонів *Pd(II)* з КО не утворюється у середовищі хлоридної кислоти [24, 25]. Автори [25] досліджували комплексоутворення іонів Pd(II) з КО у нейтральному середовищі (рН = 5,8-6,2): було визначено існування двох комплексних сполук: з $\lambda_{\max} = 595$ нм, Pd(II) : КО = 2 : 1 та з $\lambda_{\max} = 520$ нм, Pd(II) : КО = 1:1. Аналіз наукових джерел довів, що існуючі дані щодо комплексоутворення платинідів із ТФМБ є неповними, тому потребують проведення додаткових досліджень.

3.2.2. Застосування хромазуролу S у спектрофотометрії платинідів

Хромазурол S взаємодіє з іонами більш як тридцятьох металів [38–41, 47– 75], утворюючи з кожним з них до чотирьох комплексних сполук. Серед металів платинової групи, XAS знайшов застосування для визначення *Pd(II)* [60–64, 66–68], *Pt(IV)* [73], *Rh(III)* [72, 73], *Ru(III)* [69–72] та *Os* [92, 95]. Більшість робіт присвячені вивченню комплексів *Pd(II)*–ХАЅ: досліджено дво- і трикомпонентні системи (з цетилпіридин бромідом (СРВ), цетилтриметиламоній бромідом (САВ), алкілтриметиламоній бромідом (ААВ), S-цефіраміном (SЦА)) [64–65, 67–68]. Дані, одержані різними дослідниками, суперечливі (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Досліджувана	лЦ)	t vp	ε _λ ,	M : L	Лінійність,
система	рп	λ_{max} , HM	ι _{нагр} , XB	л моль ⁻¹ см ⁻¹	(: R)	мкг/мл
Pd(II)+XAS	3,5-8,0	580	_		1:1	0,3–7,3
Pd(II)+XAS	5,8-6,7	610		43400	1:1	
	5,8–6,7	610	_	43400	1:2	0,12-2,8
Pd(II)+XAS	4,3-5,3	596		18600	1:1	0-7
Pd(II)+XAS	4,4–6,8	610		1400	1:1	
Pd(II)+XAS+CAB	3,8-5,0	630		8800	1:2:2	0,01–0,04
Pd(II)+XAS+CAB	4,6-5,6	620		52500	1:1:2	0,05-2,98
Pd(II)+XAS+CPB	4,6–5,6	620	_	61600	1:1:2	0,05-2,98
Pd(II)+XAS+AAB	5,0	636		130000	1:1:2	0-1
<i>Pd(II)</i> +XAS+SЦA	5,0	620		65000		0-0,0016
Ru(III)+XAS	3,0	615	90	12000		
Ru(III)+XAS	4,0	540			1:2	0,45–7
<i>Ru(III)</i> +XAS+CAB	4,6-5,6	610		4400	1:2:4	0,05-6,47
Rh(III)+XAS	4,0	570		8000	1:2	0,7–7
Rh(III)+XAS+CPB	3,8	650	30	1600	1:2:2	0,006-0,15
Pt(IV)+XAS+CPB	4,5	650	40	100		0,5-5,8
<i>Pt(IV)</i> +XAS+EAB	3,5	650	100	9600		0,5-6,8

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Pd(II), Rh(III), Ru(III)* і *Pt(IV)* з хромазуролом S [60–64, 66–74, 92, 96]

ЕАВ-1-(етоксикарбоніл)-пентадецилтриметиламоній бромід

Суперечності між результатами досліджень пояснюються, насамперед, багатьма формами існування іонів Pd(II) у розчинах, а стан іонів металу залежить від таких факторів, як спосіб приготування розчинів, їх концентрація, концентрація H^+ -іонів. Крім того, процес комплексоутворення залежить від активної іонної форми металу за умов дослідження. Розбіжності також пов'язані із якістю (чистотою) реагента-комплексоутворювача [39, 97–99], про що свідчить визначення різного співвідношення М : L для одного комплексу різними авторами [60–63, 65]. Значення λ_{max} при дослідженні комплексоутворення для іонів одного й того самого металу (табл. 3.7) можуть дещо змінюватися залежно від надвишку реагенту [102]. Очевидно власне тому, для системи *Pd(II)*–XAS автори отримують різні значення λ_{max} для одного комплексу: 580 [60], 585 [61], 596 [63], 610 нм [64, 66]. Оптимальне pH утворення комплексів *Pd(II)*–XAS для всіх описаних методик є в межах 3,5–8,0 та добре узгоджується між собою. Величини коефіцієнтів екстинкції для комплексу *Pd(II)*–XAS встановлювалися лише деякими дослідниками [62, 63, 66].

Авторами [63, 66] використовувався очищений XAS: значення ε_{λ} мають значення 1,4×10⁴ та 1,86×10⁴ л·моль⁻¹·см⁻¹, відповідно. При використанні неочищеного барвника [62] результати ε_{λ} суттєво відрізняються – 4,34×10⁴ л·моль⁻¹·см⁻¹. Аналізуючи літературні дані [60–63, 66], можна зробити подальші висновки: двокомпонентний комплекс Pd(II)–XAS з λ_{max} = 610 нм та співвідношення M : L = 1 : 1 утворюється за pH = 4–5, а ε_{610} набуває значення у межах (1,4–1,86)×10⁴ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Дослідженню комплексів Ru(III) з ХАЅ присвячені роботи [69–72], з яких двокомпонентну систему вивчали автори [69, 72]. Одержані дослідниками дані є суперечливими (табл. 3.7), роботи виконувалися в різний час з проміжком в 10 років, крім того, суттєвим фактором є те, що автори [69] використовували для досліджень очищений ХАЅ. Зважаючи на різні умови комплексоутворення – під час нагрівання [69] та без [72] Ru(III) утворює кілька комплексів з ХАЅ з різними спектрофотометричними характеристиками (табл. 3.7). Так, за кімнатної температури іони Ru(III) утворюють з ХАЅ комплексну сполуку із $\lambda_{max} = 540$ нм (pH = 4,0) [72], тоді як під час нагрівання простежується утворення комплексу Ru(III)–ХАЅ із максимумом світлопоглинання при $\lambda_{max} = 615$ нм (pH = 3,0) [69]. Комплексоутворення Rh(III) з ХАЅ досліджували для бінарної [72] і трикомпонентної Rh(III)–ХАЅ–СРВ систем [73]; трикомпонентні системи Pt(IV)–ХАЅ–ПАР (де ПАР – СРВ, ЕАВ) досліджували Я. Сарбатова та ін. [73].

3.2.3. Застосування еріохромціаніну R в спектрофотометрії платинідів

Еріохроціанін R – представник ТФМБ, який є аналогом хромазуролу S. До недоліків цього реагенту варто зазначити різноманітність його іонних форм при зміні pH розчину, що зумовлене наявністю в молекулі кількох груп, здатних до кислотної дисоціації [44–46, 103–107]. ЕR застосовують як комплексно-метрич-

ний індикатор [32], а також у фотометрії для визначення *Al, Be, Fe, Cu, Mg, Ca, Ti, Zr, Hf, Th, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Ga, In, U, Y, La* [76–83], а серед платинідів–*Pd(II)* [84–91], *Rh(III)* [90–91] та *Ru(III)* [82] (табл. 3.8).

Комплексоутворення Pd(II) з ER вивчали багатьма дослідниками у дво- [83– 85] та трикомпонентних системах [86–88] (табл. 3.8). Автори [84] зазначають на утворення бінарного комплексу Pd(II)–ER в межах pH 4,0–5,6 із максимумом світлопоглинання при 575 нм та співвідношенням компонентів M : L = 1 : 2. Відповідно [85], комплекс Pd(II) з ER із λ_{max} при 550 нм утворюється за pH = 4,5 (M : L = 1:1). Тіхонов В.Н. [83] досліджував комплекси Pd(II) з ER за pH = 6,3–6,5, з'ясовано, що світлопоглинання комплексу ML₂ є максимальним за λ_{max} = 610 нм. Отже, дані, одержані різними дослідниками для системи Pd(II)–ER є різними, що свідчить про існування кількох комплексних сполук Pd(II)–ER залежно від умов їх одержання та форми існування іонів у розчині.

Таблиця 3.8

Спектрофотометричні	характеристики комплексних сполук
Pd(II), Rh(III)	i <i>Ru(III)</i> з еріохромціаном R

Досліджувана	pН	λ _{max} , нм	ε _λ ,	M : L:(R)	Лінійність,	Література
система			л•моль-1•см-1		мкг/мл	
Pd(II)+ER	6,3–6,5	575	46000	1:2		[83]
Pd(II)+ER	4,0–5,6	605	68000	1:2		[84]
<i>Pd(II)</i> +ER+TBC	4,0–5,6	620	99000	1:2:3	0,1-1,2	
Pd(II)+ER	4,5	550	135000	1:1	0,21-5,12	[85]
<i>Pd(II)</i> +ER+CAB	5,5-6,0	600–620	96000	1:2:3		[86]
<i>Pd(II)</i> +ER+CPB	3,5-5,5	630	65000		0,2–2,7	[87, 90]
<i>Pd(II)</i> +ER+CAB	5,0	625	68000	—	0,1–2,8	[88]
<i>Pd(II)</i> +ER+TL	3–4	480-510	14000	1:2:4	20-160	[89]
<i>Rh(III)</i> +ER+CPB	3,2-3,6	600	12000	1:2:4	0,2–3,2	[90, 91]
<i>Ru(III)</i> +ER	3–5	570		1:2	0,4–6,5	[82]

ТВА-тетрадецилдиметилбензиламоній хлорид, TL-тіолактам.

Взаємодію Ru(III) з ER вивчали індійські науковці [82]: цей комплекс утворюється в межах pH = 3–5 під час нагрівання розчинів протягом 40–50 хв, максимум світлопоглинання забарвленої сполуки ML₂ простежується за 570 нм. Комплекси Rh(III) з ER досліджували лише у трикомпонентній системі в присутності CPB [90, 91] (табл. 3.8).

3.2.4. Застосування метилтимолового синього у спектрофотометрії платинідів

Метилтимоловий синій реагує з багатьма металами з утворенням інтенсивно забарвлених комплексів [20, 422, 423, 426]. Більшість з них руйнується комплексоном III, однак на забарвлення стійкіших комплексів майже не впливає (наприклад, з алюмінієм). Реагент використовується для спектрофотометричного визначення *Ga(III)*, *La(III)*, *Ce(IV)*, *Y(III)*, *In(III)*, *Zr(IV)*, *Hf(IV)*, *Fe(III)*, *Al(III)*, *Mg(II)*, *Nb(V)*, *Cr(III)*, фторидів, неперервного колориметричного визначення pearentrib. У кислому середовищі утворюється комплекс у співвідношення M : MTC = 1:1, а в менш кислому середовщі та нейтральному – 1:2.

Відомості про комплексні сполуки платинідів з МТС мізерні. Доведено існування комплексу *Pd* з МТС [25], який використаний для його спектрофотометричного визначення. Також вивчено взаємодію іонів *Os* з МТС [100].

3.3. Спектрофотометрія платинідів з трифенілметановими барвниками

Дослідження показали, що такі ТФМБ, як еріохромціанін R, хромазурол S, ксиленоловий оранжевий та метилтимоловий синій взаємодіють з платинідами, забарвлені продукти яких можна використовувати для визначення деяких платинідів, зокрема, *Ru, Pd, Os, Ir, Pt*. Тому в цьому розділі містяться результати спектрофотометричних досліджень взаємодії деяких іонів платинідів з ER, XAS, КО та МТС. Мотивація вибору барвників спирається на поступовому зростанні складності молекул реагентів.

3.3.1. Спектрофотометрія взаємодії платинідів з еріохромціаніном R

Спектрофотометрія рутенію з еріохромціаніном R

Іони Ru(II), Ru(III) чи Ru(IV) не утворюють оптично активних комплексних сполук з еріохромціаніном R, а електронні спектри поглинання, записані для реагенту в присутності та у відсутності іонів Ru(II), Ru(III) чи Ru(IV) за

співвідношеннія метал : барвник від 1 : 10 до 10 : 1 та при різних значеннях рН (1–12) є ідентичними. Нагрівання даних систем при 98°С впродовж 0–5 год не спричинює комплексоутворення – забарвлення розчинів та їх ЕСП залишаються ідентичними. Утворення забарвлених комплексних сполук Ru(III)з еріохромціаніном R за умовами, описаними у [82], не спостерігалося.

Спектрофотометрія осмію(IV) з еріохромціаніном R

Спектри розчинів еріохромціаніном R у присутності та у відсутності іона Os(IV) на всій ділянці pH (1,0–12,0) є ідентичними в середовищі натрій нітрату та хлориду. Нагрівання розчинів осмію з ER впродовж 0–3 год на водяній бані не виявило контрастності реакції.

Спектрофотометрія іридію(III), іридію(IV) з еріохромціаніном R Дослідження взаємодії Ir(III) із еріохромціаніном R засвідчили, що при різних значеннях концентрації гідроген-іонів і співвідношеннях M : L від 1 : 10 до 10 : 1 електронні спектри поглинання реагенту та системи*Ir(III)*– ЕR залишаються однаковими. Нагрівання таких систем протягом 0–5 год не спричинює до комплексоутворення – вигляд електронних спектрів поглинання реагенту та суміші *Ir(III)* з ER залишається ідентичним. Узагальнення результатів досліджень свідчить про відсутність утворення забарвлених координаційних сполук *Ir(III)* з еріохромціаніном R.

Під час дослідження комплексоутворення Ir(IV) з еріохромціаніном R простежується утворення оптично активних комплексних сполук червоного забарвлення. Забарвлений комплекс Ir(IV) з ER характеризується максимумом світлопоглинання за довжини хвилі $\lambda_{max} = 533$ нм (рис. 3.6). Інтенсивність світлопоглинання реагенту за аналогічних умов є максимальним за $\lambda_{max} = 430-440$ нм. Контрастніть при комплексоутворенні іонів Ir(IV) з ER щодо поглинання самого реагенту становить $\Delta \lambda = 100$ нм. За природою ЕСП одержаного комплексу можна стверджувати про утворення внутрішньосферної сполуки, забарвлення якої зумовлено $\pi^* - \pi$ переходами в молекулі барвника [101].

Дослідження впливу pH на комплексоутворення іонів *Ir(IV)* з ER засвідчили, що цей комплекс утворюється у межах pH від 5,5 до 7,2, а інтенсивність світлопоглинання розчинів комплексу є максимальною при pH = 6,0–6,5 (рис. 3.7). За pH < 6,3 величина аналітичного сигналу розчину порівняння є значною, що зумовлено існуванням у розчині, поряд із домінуючою формою реагенту жовтого забарвлення H_3R^2 , іонної форми барвника H_2R^2 (pK(HR³⁻) = =5,46), максимум світлопоглинання якої простежується при λ = 520 нм [32, 40, 42, 44, 46]. Тому всі подальші дослідження проводили при значенні кислотності середовища 6,4–6,6 – за умов, коли інтенсивність світлопоглинання розчину порівняння реагенту є іон HR³⁻ жовтого забарвлення.



Рис. 3.6. Спектри світлопоглинання розчинів ER і комплексної сполуки *Ir(IV)* з еріохромціаніном R (pH = 6,50, μ = 0,01): 1 – ER, c_{ER} = 1,95×10⁻⁵ M; 2, 3 – комплексу *Ir(IV)* з ER, c_{Ir(IV)} = 4,10×10⁻⁵; 5,18×10⁻⁵ M, c_{ER} = 1,95×10⁻⁵ M

Склад забарвлених комплексів, у тому числі Ir(IV) з ER встановлювали спектрофотометричними методами–методом ізомолярних серій (Жоба) та методом молярних співвідношень (насичення) [102–104] (рис. 3.8, 3.9). Іони Ir(IV) утворюють з еріохромціаніном R одну комплексну сполуку зі співвідношенням компонентів комплексу M : L = 2 : 1.



Рис. 3.7. Вплив концентрації гідроген-іонів на інтенсивність світлопоглинання комплексу Ir(IV) з ER, $c_{Ir(IV)} = 3,10 \times 10^{-5}$ M, $c_{ER} = 3,16 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$, $\lambda = 533$ нм



Рис. 3.8. Крива насичення для комплексу Ir(IV)з ER, $c_{Ir(IV)} = 2,59 \times 10^{-5}$ M, pH = 6,5, $\mu = 0,01$, $\lambda = 533$ нм



Рис. 3.9. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу *Ir(IV)* з ER від складу ізомолярного розчину, pH = 6,5, μ = 0,01, λ = 533 нм

Оптимальною температурою комплексоутворення Ir(IV) з еріохромціаніном R кімнатна температура 18–22 °C, де інтенсивність забарвлення розчинів досліджуваного комплексу зберігає своє постійне значення протягом 45 хв, після чого простежується значне зниження величини аналітичного сигналу розчинів, а після 5–10 хв нагрівання розчинів простежується повне його зникнення. Максимальна інтенсивність світлопоглинання розчинів комплексної сполуки Ir(IV) з ER досягається лише за умов послідовності змішування реагентів, які зливаються у сильнокислому середовищі, створеному аліквотою розчину Ir(IV). Спектрофотометричні характеристики комплексу іонів Ir(IV) з ER наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Комплекс	λ _{max} , ΗΜ	pH _{onr}	$\epsilon_{\lambda} \times 10^{-3},$	lg β	Me:R	T, °C
Ir(IV)–ER	533	6,5	12,0	10,70(±0,12)	1:2	20–22

Спектрофотометричні характеристики комплексу Ir(IV) з еріохромціаніном R

Спектрофотометрія платини з еріохромціаніном R

Внаслідок труднощів одержання та зберігання стандартних розчинів Pt(II) – при розчиненні металічної платини відбувається її окиснення до Pt(IV), - у представленій роботі досліджували тільки комплексоутворення іонів Pt(IV) з ТФМБ. Іони *Pt(IV)* утворюють з ER комплексну сполуку яскраво-червоного забарвлення. Інтенсивність світлопоглинання комплексної сполуки Pt(IV) з ER є максимальною при довжині хвилі $\lambda_{max} = 533$ нм, а максимальна інтенсивність світлопоглинання розчину барвника за аналогічних умов простежується за $\lambda_{max} = 430-440$ нм (рис. 3.10). Утворення комплексу *Pt(IV)* з ER характеризується багатохромним зсувом 90-100 нм, що забезпечує високу контрастність реакції, а природа електронних спектрів поглинання свідчить про утворення внутрішньосферної комплексної сполуки, забарвлення якої зумовлено $\pi^* - \pi$ переходами в молекулі барвника [101]. Комплексна сполука Pt(IV) з ER утворюється у широких межах pH 5,5-7,5, а вихід забарвленої сполуки є максимальним за оптимального значення рН_{опт} від 6,2 до 6,7 (рис. 3.10). Комплексоутворення вивчали за кислотності середовища pH = 6,4-6,7,3а умов, коли інтенсивність світлопоглинання реагенту при 520 нм є незначною, а домінуючою формою існування реагенту в розчині є іони HR³⁻.



Рис. 3.10. Спектри світлопоглинання розчинів ER та комплексної сполуки Pt(IV) з еріохромціаніном R (pH = 6,50, μ = 0,01): 1 – ER, c_{ER} = 6,42×10⁻⁵ M; 2 – комплекс Pt(IV)–ER, $c_{Pt(IV)}$ = 4,30×10⁻⁵ M, c_{ER} = 6,42×10⁻⁵ M



Рис. 3.11. Вплив концентрації гідроген-іонів на інтенсивність світлопоглинання комплексу Pt(IV) з ER, $c_{Pt(IV)} = 4,30 \times 10^{-5}$ M, $c_{ER} = 6,42 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$, $\lambda = 533$ нм

Характер ізомолярної кривої та кривої насичення (рис. 3.12, 3.13) свідчить про утворення іонами Pt(IV) з еріохромціаніном R комплексної сполуки із співвідношенням компонентів Pt(IV) : ER = 1 : 2. Оптимальною концентрацією реагенту при комплексоутворенні іонів Pt(IV) з ER є його 2,1–2,4 кратний надвишок.



Рис. 3.12. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу Pt(IV) з ER від складу ізомолярного розчину, pH = 6,5, μ = 0,01, λ = 533 нм



Рис. 3.13. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексної сполуки Pt(IV) з ER від концентрації реагенту, с_{Рt(IV)} = 5,38×10⁻⁶ M, pH = 6,5, μ = 0,01, λ = 533 нм

Величина оптичної густини комплексу Pt(IV) з ER зберігає постійним своє значення лише протягом 20–25 хв, після чого простежується зменшення інтенсивності забарвлення розчинів, а після 2 год зберігання спричинює до знебарвлення розчинів та повного руйнування комплексу. Нагрівання комплексної сполуки іонів Pt(IV) з ER спричинює знебарвлення розчинів комплексу вже після 5 хв внаслідок його руйнування. Максимальна інтенсивність світлопоглинання розчинів комплексу Pt(IV) з ER досягається лише після змішування всіх реагентів у сильнокислому середовищі, зумовленому аліквотою стандартного розчину Pt(IV). Спектрофотометричні характеристики комплексу іонів Pt(IV) з ER наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Pt(IV)* з еріохромціаніном R

Комплекс	λ_{max} , нм	$\text{pH}_{_{\text{опт}}}$	ε _λ ×10 ⁻³ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg β	Me:R	T, ℃
Pt(IV) - ER	533	6,5	23	11,40(±0,09)	1:2	20–22

3.3.2. Спектрофотометрія взаємодії платинідів з хромазуролом S

Як засвідчив огляд літератури, комплексні сполуки Pt(IV), Pd(II), Ru(III) і Rh(III) з хромазуролом S досліджували багато дослідників [61–73]. Натомість дані про комплексоутворення іонів Ir(III), (IV), Ru(II), (IV) та Os(IV), (VIII) з хромазуролом S у наукових джерелах відсутні і описані в цьому підрозділі.

Спектрофотометрія рутенію з хромазуролом S

Іони Ru(II) не взаємодіють із хромазуролом S з утворенням оптично активних комплексних сполук: ЕСП барвника і суміші реагенту та Ru(II) (у співвідношеннях від 1 : 10 до 10 : 1) залишаються ідентичними незалежно від значення кислотності середовища (від 1 до 12). Нагрівання розчинів XAS та суміші Ru(II) з XAS протягом 0–5 год не спричинює до комплексоутворення, на що свідчить ідентичність їх електронних спектрів поглинання.

При дослідженні комплексоутворення іонів *Ru(IV)* з XAS, простежується утворення координаційної сполуки синього забарвлення у сильнолужному середовищі 11,4–13,0, а оптимальним рН комплексоутворення визначено межі рН від 11,5 до 11,8 (рис. 3.14).

Інтенсивність світлопоглинання розчинів комплексу Ru(IV)–XAS є максимальною при довжині хвилі 600 нм; електронний спектр поглинання розчину реагенту, записаний за аналогічних умов, характеризується максимумом світлопоглинання при 425–430 нм (рис. 3.14) та плечем при 580–590 нм. Домінуючою формою реагенту за умов комплексоутворення є іон HR³⁻ ($\lambda_{max} = 425-430$ нм), проте за умов виконання експерименту поряд із формою HR³⁻ у розчині співіснує іонна форма R^{4-} (рК(R^{4-})= 12,21, $\lambda_{max} = 590$ нм) [253, 263, 274]. Комплексоутворення іонів Ru(IV) з хромазуролом S супроводжується батохромним зсувом ЕСП на 170 нм, що забезпечує високу контрастність реакції, а характер електронних спектрів поглинання комплексу свідчить про утворення внутрішньосферної комплексної сполуки (рис 3.14) [101].



Рис. 3.14. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки Ru(IV)–XAS, $c_{Ru(IV)} = 1,05 \times 10^{-5}$ M, $c_{XAS} = 4,20 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$, $\tau_{cтояния} = 90$ хв, $\lambda = 600$ нм

Співвідношення компонентів комплексу Ru(IV): XAS дорівнює M : R = 1 : 1 (рис. 3.16, рис. 3.17). Оптимальною концентрацією реагенту при комплексоутворенні Ru(IV) з хромазуролом S є 1,5–2 кратний надвишок реагенту.



Рис. 3.15. Спектри світлопоглинання розчинів хромазуролу S та комплексної сполуки Ru(IV) з хромазуролом S (pH = 11,70, $\mu = 0,01$, $\tau_{_{\text{стояння}}} = 90$ хв): $1 - XAS, c_{_{XAS}} = 4,20 \times 10^{-5}$ M; 2 -комплекс Ru(IV) з XAS, $c_{_{Ru(IV)}} = 1,05 \times 10^{-5}$ M, $c_{_{XAS}} = 4,20 \times 10^{-5}$ M.



Рис. 3.16. Крива насичення для комплексної сполуки Ru(IV) з хромазуролом S, $c_{_{Ru(IV)}} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ M}, \text{ pH} = 11,70, \mu = 0,01, \tau_{_{_{CTORHHS}}} = 90 \text{ xb}, \lambda = 600 \text{ нм}$





Інтенсивність забарвлення досліджуваної комплексної сполуки незначно змінюється в часі (за 18–25 °С) та досягає максимального значення через 90 хв. Однак, вже через 45 хв інтенсивність забарвлення майже сягає свого максимального значення, тому подальші вимірювання оптичної густини розчинів комплексу Ru(IV) з XAS виконувалися через зазначений (45 хв) проміжок часу. Величина аналітичного сигналу під час утворення комплексної сполуки Ru(IV) з XAS не залежить від умов змішування реагентів, оскільки вимірювання інтенсивності світлопоглинання розчинів ведеться через 45 хв після їх приготування.

Спектрофотометричні характеристики комплексу іонів рутенію(IV) з XAS наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Ru(IV)* з хромазуролом S

Комплекс	λ_{max} , нм	рН _{опт}	ε _λ ×10 ⁻³ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg β	Me:R	T, ℃
Ru(IV)– XAS	600	11,70	14	5,78(±0,14)	1:1	20–22

Спектрофотометрія Os(IV) з хромазуролом S

Іони осмію (IV) утворюють з хромазуролом S дві забарвлені сполуки салатового та синьо-фіолетового кольору залежно від умов комплексоутворення. Утворення салатової сполуки під час взаємодії іонів Os(IV) з XAS відбувається з незначним батохромним зсувом, її світлопоглинання є максимальним при $\lambda_{max} = 430$ нм (рис. 3.18). Розчин реагенту за тих самих умов поглинає світло у тій самій ділянці спектра, але з $\lambda_{max} = 410$ нм. Для подальших досліджень ми вибрали світлофільтр з $\lambda = 440$ нм.

ЕСП синьо-фіолетового комплексу Os(IV)–XAS (рис. 3.19) характеризується двома смугами поглинання при довжинах хвиль 370 нм та 460 нм. Реагент максимально поглинає світло за $\lambda_{max} = 410$ нм. Досліджували утворену сполуку за $\lambda = 440$ нм. Контрастність цієї фотометричної реакції становить $\Delta \lambda \sim 30$ нм.

Комплексоутворення Os(IV) з хромазуролом S відбувається у лужному середовищі: салатового кольору в межах pH 9,5–10,8 та синьо-фіолетового кольору за pH = 11,0–13,0 (рис. 3.20). Максимальну лінійність ділянок кислотності середовища простежуєють в інтервалі з pH = 10,2–10,5 та pH = 12,0–12,7. Для подальших досліджень вибрали оптимальне значення pH_{опт} 10,2 та 12,2, відповідно.



Рис. 3.18. Спектри світлопоглинання комплексу Os(IV) з хромазуролом S і барвника, $C_{OS} = 2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{XAS} = 2,8 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, pH = 10,2, $\tau_{CTORHHR} = 12$ xB, l = 1 см: 1 – розчин барвника, 2 – розчин комплексу



Рис. 3.19. Спектри світлопоглинання комплексу Os(IV) з хромазуролом S і барвника, $C_{Os(IV)} = 2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{XAS} = 2,8 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, pH = 12,2, $\tau_{croяння} = 12$ xB, l = 1 см: 1 – розчин барвника; 2 – комплекс Os–XAS

У лужному середовищі іони Os(IV) переходять у змішаний гідроксохлоридний комплекс, який є реакційноздатніший у реакції взаємодії іонів Os(IV)з XAS. За таких умов іони Os(IV) утворюють забарвлені сполуки з XAS із співвідношенням Os(IV):XAS = 1:1 (рис. 3.21).



Рис. 3.20. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід комплексних сполук *Os(IV)* з хромазуролом S, $C_{Os(IV)} = 2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{XAS} = 2,8 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, $\lambda = 440$ нм, $\tau_{croяння} = 12$ хв, l = 3 см



Рис. 3.21. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексних сполук Os(IV) з хромазуролом S від складу ізомолярного розчину, $C_{(XAS+Os(IV))} = 5,3 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, $\lambda = 440$ нм, $\tau_{croяння} = 12$ хв, l = 3 см: 1 -комплекс, pH = 10,2; 2 -комплекс, pH = 12,2

Стан іону Os(IV) в хлоридних розчинах є стійкішим, ніж у сульфатних і нітратних розчинах, тому для збереження необхідної форми існування Os(IV) у розчині та усунення конкуруючих процесів як фоновий електроліт використовували натрій хлорид.

Максимальна інтенсивність забарвлення комплексів досягається через 10–15 хв за стандартних умов (25°С), після чого забарвлення сполук упродовж 30–40 хв поступово знижується. Кип'ятіння розчинів XAS та забарвлених сполук Os(IV)– XAS на водяній бані (95–98°С) упродовж 10–12 хв спричинює до різкої зміни pH "сліпої проби" унаслідок дисоціації барвника, а отже, до зміни оптимальних умов комплексоутворення. Оптимальні умови комплексоутворення Os(IV) з XAS та їх спектрофотометричні характеристики наведені в табл. 3.12. Забарвлені сполуки Os(IV) з XAS проявляють різну оптичну активність залежно від кислотності середовища: комплекс за pH = 12,2 характеризується дещо вищою чутливістю та міцністю, ніж координаційна сполука Os(IV) з XAS за pH = 10,2 (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

 λ_{max} , $\varepsilon_{1} \times 10^{-3}$ Комплекс pH_{onr} Os:R β lg β $\tau_{\rm ctorshhr}$, XB л.моль-1.см-1 нм 1,58(±0,20)×104 430 10,2 12 1:1 1,2 4.2 Os(IV)-XAS 2,00(±0,14)×105 460 12,2 12 1:1 8.8 5.3

Спектрофотометричні характеристики сполуки Os(IV) з хромазуролом S

Спектрофотометрія іридію з хромазуролом S

Дослідження взаємодії іонів Ir(III) з хромазуролом S засвідчили відсутність комплексоутворення: вигляд електронних спектрів поглинання розчину реагенту та суміші аліквот розчинів Ir(III) та XAS у різних співвідношеннях (від 1 : 10 до 10 : 1) та при різних значеннях кислотності середовища (від 1 до 12) залишається однаковим. Нагрівання таких розчинів (0–5 год) не спричинює до утворення оптично активних сполук Ir(III) з XAS, про що свідчить ідентичність ЕСП реагенту у відсутності і присутності іонів Ir(III). Іони Ir(IV) взаємодіють з хромазуролом S з утворенням комплексної сполуки яскраво-рожевого забарвлення. Комплекс Ir(IV) з XAS характеризується смугою поглинання при довжині хвилі $\lambda_{max} = 545$ нм (рис. 3.22). Інтенсив-



Рис. 3.22. Спектри світлопоглинання розчинів хромазуролу S і комплексної сполуки іонів Ir(IV) з хромазуролом S (pH = 6,00, μ = 0,01): 1 - XAS, $c_{XAS} = 2,60 \times 10^{-5}$ M; 2 -комплекс Ir(IV) з XAS, $c_{Ir(IV)} = 5,18 \times 10^{-5}$ M, $c_{XAS} = 2,60 \times 10^{-5}$ M

ність світлопоглинання розчину барвника за таких самих умов є максимальною при 425–430 нм. Утворення комплексної сполуки Ir(IV) з XAS супроводжується батохромним зсувом – контрастність реакції комплексоутворення становить 100–120 нм. Комплексоутворення іонів Ir(IV) з XAS простежується в широких межах pH від 4 до 7, а світлопоглинання розчинів комплексу є максимальним за оптимального значення кислотності середовища pH = 5–6 (рис. 3.23). Домінуючою формою існування реагенту у розчині за умов фотометрування (pH = 5–6) є іон HR^{3-} (pK(HR^{3-})= 4,87), проте при pH менше 5,5 у розчині співіснує велика кількість іонної форми XAS– H_2R^{2-} із максимумом світлопоглинання за довжини хвилі 490–500 нм [253, 263, 274], унаслідок цього збільшується значення оптичної густини розчину порівняння. Усі подальші дослідження виконувалися при pH = 6,0, коли величина інтенсивності світлопоглинання розчину порівняння є мінімальною.



Рис. 3.23. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки Ir(IV)з хромазуролом S, $c_{Ir(IV)} = 2,59 \times 10^{-5}$ M, $c_{XAS} = 2,10 \times 10^{-5}$ M, $pH = 6,00, \mu = 0,01, \lambda = 540$ нм

Іони Ir(IV) утворюють з XAS біядерну сполуку зі співвідношенням компонентів комплексу Me : L = 2 : 1 (рис. 3.24, рис. 3.25). Дослідження показали, що 0,8–1,2-кратний надвишок реагенту є достатнім для повного зв'язування іонів і Ir(IV) у комплекс з хромазуролом S.



Рис. 3.24. Крива насичення для комплексної сполуки Ir(IV) з хромазуролом S, $c_{Ir(IV)} = 2,59 \times 10^{-5}$ M, pH = 6,00, $\mu = 0,01$, $\lambda = 540$ нм



Рис. 3.25. Ізомолярна крива для комплексної сполуки Ir(IV) з хромазуролом S, pH = 6,00, μ = 0,01, λ = 540 нм

Інтенсивність світлопоглинання комплексної сполуки Ir(IV)–XAS є максимальною одразу після приготування розчинів та зберігає своє постійне значення протягом 48 год і більше, а нагрівання розчинів комплексу на водяній бані за температури 98° С протягом 3 год не змінює величину аналітичного сигналу. Спектрофотометричні характеристики комплексу іонів Ir(IV) з хромазуролом S наведені в табл. 3.13.

Таблиця 3.13

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Ir(IV)* з хромазуролом S

Комплекс	λ_{max} , нм	pН _{опт}	ε _λ ×10 ⁻³ , л моль ⁻¹ см ⁻¹	lg β	Me:R	T, ℃
Ir(IV)-XAS	545	6,00	40,8	11,13(±0,04)	2:1	20–22

3.3.3. Спектрофотометрія взаємодії платинідів з ксиленоловим оранжевим

Як показав огляд літератури, комплексоутворення іонів Pt, Ir та Os із таким представником ТФМБ, як ксиленоловий оранжевий, раніше не було досліджено. Вивченню комплексів Ru(III) з КО присвячена одна робота [26], а даних про комплексоутворення іонів Ru(II),(IV) з ксиленоловим оранжевим у літературі немає. Згідно з даними наукових джерел відомо, що дослідники часто використовували неочищений препарат ксиленолового оранжевого, що може ставити під сумнів одержані дослідниками результати про склад, значення констант стійкості комплексних сполук та їх ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Тому ми детально досліджували взаємодію іонів Ru(II),(III),(IV), Pt(IV), Ir(III),(IV) та Os(IV) з ксиленоловим оранжевим.

Спектрофотометрія рутенію(II, III, IV) з ксиленоловим оранжевим

Іони рутенію (II), (III), (IV) з КО утворюють п'ять комплексних сполук залежно від кислотності середовища (рис. 3.26).

Комплексна сполука Ru(II) з КО утворюється в межах pH 2,5–5,0; комплекси Ru(III),(IV), які характеризуються плечем поглинання при 500–600 нм утворюються в межах pH = 3,0–5,5; а координаційні сполуки Ru(III),(IV) із максимумом світлопоглинання при 575 нм утворюються в межах pH = 5,8–7,5. Для максимального виходу забарвлених сполук Ru(III),(IV) з КО (pH = 4,2–4,7) достатньо додавати 2,2–2,4 надвишок реагенту щодо концентрації металу у



Рис. 3.26. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід забарвлених комплексів іонів Ru(II), (III), (IV) з KO: 1 – комплекс Ru(II) з KO, $c_{Ru(II)} = 1,60 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 1,02 \times 10^{-5}$ M, $cNH_2OH = =2,0 \times 10^{-2}$ M, $t_{Harp} = 90$ хв, $\lambda = 583$ нм, $\mu = 0,05$; 2 – комплекс Ru(III) з KO, $c_{Ru(III)} = 3,21 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 6,47 \times 10^{-5}$ M, $t_{Harp} = 70$ хв, $\lambda = 550$ нм, $\mu = 0,01$; 3 – комплекс Ru(IV) з KO, $c_{Ru(IV)} = 2,86 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 6,47 \times 10^{-5}$ M, $t_{Harp} = 70$ хв, $\lambda = 550$ нм, $\mu = 0,01$; 4 – комплекс Ru(III) з KO, $c_{Ru(III)} = 3,42 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 3,84 \times 10^{-5}$ M, $\lambda = 575$ нм, $\mu = 0,01$; 5 – комплекс Ru(IV) з KO, $c_{Ru(IV)} = 3,14 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 3,84 \times 10^{-5}$ M, $\lambda = 575$ нм, $\mu = 0,01$

розчині. Оптимальною концентрацією КО є його 1,1–1,2-кратний надвишок щодо концентрації металу у розчині: за таких умов величина аналітичного сигналу розчину порівняння є мінімальною, а інтенсивність світлопоглинання комплексу є максимальною.

Іони Ru(II) утворюють комплексну сполуку з КО фіолетового забарвлення при нагріванні на водяній бані (95 °С) через 90 хв (рис. 3.28) із співвідношенням реагентів Ru(II): КО = 2 : 1 (рис. 3.29). Інтенсивність світлопоглинання комплексу Ru(II)–КО є максимальною за довжини хвилі $\lambda_{max} = 583$ нм (комплекс I), тоді як реагент за таких самих умов максимально поглинає за 430 нм (рис. 3.27). Розчини Ru(II) одержували відновленням Ru(III) або Ru(IV) з аліквотних частин їх стандартних розчинів за допомогою розчину $NH_2OH \times HCl$, введенням 1000–2000-кратного надлишку щодо с_{ви(II)} у розчині (рис. 3.30).

Іони *Ru(III)* утворюють з КО дві комплексні сполуки за різних умов: описаний у літературі комплекс [299] утворюється під час нагрівання на водяній бані впродовж 90 хв співвідношенням реагентів Me : L = 1 : 2 і характеризу-



Рис. 3.27. Спектри світлопоглинання розчинів КО та комплексної сполуки іонів Ru(II) з КО (pH = 4,0, $\mu = 0.05$, $t_{\text{нагр}} = 90$ хв, $c_{_{NH2OH}} = 2.0 \times 10^{-2}$ M): 1 – KO, $c_{_{KO}} = 1.02 \times 10^{-5}$ M; 2 – комплекс Ru(II)–KO, $c_{_{Ru(II)}} = 1.60 \times 10^{-5}$ M, $c_{_{KO}} = 1.02 \times 10^{-5}$ M





Рис. 3.28. Вплив тривалості нагрівання на максимальних вихід забарвлених комплексних сполук Ru(II), (III), (IV) з ксиленоловим оранжевим (98 °C): 1 - Ru(II)-KO, $c_{Ru(II)} = 3,20 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 2,04 \times 10^{-5}$ M, pH = 4,0, $c_{NH2OH} = 2,0 \times 10^{-2}$ M, $\lambda = 583$ HM, $\mu = 0,05$; 2 - Ru(III)-KO, $c_{Ru(III)} = 4,48 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 100$ $8,44 \times 10^{-5}$ M, pH = 4,5, $\lambda = 550$ HM, $\mu = 0,01$; 3 - Ru(IV)-KO, $c_{_{Ru(IV)}} = 4,08 \times 10^{-5} \text{ M}, c_{_{KO}} = 8,44 \times 10^{-5} \text{ M}, pH = 4,5, \lambda = 550 \text{ hm}, \mu = 0,01$

ється широким плечем світлопоглинання у межах довжин хвиль 500–600 нм (комплекс II, рис. 3.28). Забарвлена сполука Ru(III) з КО утворюється без нагрівання із співвідношенням реагентів М : L = 1 : 1 (комплекс III, рис. 3.34) і має максимум світлопоглинання за довжини хвилі 575 нм (рис. 3.36).



Рис. 3.29. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексної сполуки Ru(II) з КО від складу ізомолярного розчину, с_{NH2OH} = 2,0×10⁻² M, pH = 4,0, μ = 0,05, t_{натр} = 90 хв, λ = 583 нм



Рис. 3.30. Вплив концентрації гідроксиламіну гідрохлориду (1), натрій хлориду (2) та натрій нітрату (3) на максимальний вихід комплексної сполуки *Ru(II)* з KO, с., т. = 1.60×10⁻⁵ M, с., = 1.02×10⁻⁵ M.

$$pH = 4,0, t_{harp} = 90 \text{ xB}, \lambda = 583 \text{ нм}$$

Іони Ru(IV) з КО утворюють дві комплексні сполуки. Комплекс IV утворюється під час нагрівання на водяній бані впродовж 70 хв (рис. 3.28) співвідношенням реагентів М : L = 1 : 2 (рис. 3.35) і характеризується розмитим плечем при $\lambda = 500-600$ нм (рис. 3.31). Комплекс V утворюється миттєво за стандартних умов із співвідношенням реагентів Me : L = 1 : 1 (рис. 3.34), спектр поглинання має максимум при $\lambda_{max} = 575$ нм (рис. 3.37).

Ксиленоловий оранжевий у розчинах підлягає багатоступеневій дисоціації [30, 32, 105–106], а ЕСП розчинів КО характеризуються батохромним зсувом при зміні середовища з кислого у лужне: $\lambda_{max} = 430$ нм для іонних форм жовтого забарвлення $H_6R - H_3R^{3-}$ (pH<6,4) і $\lambda_{max} = 585-595$ нм для іонних форм фіолетового забарвлення $H_4R^{2-} - R^{6-}$ (pH>6,4). Оскільки значення λ_{max} комплексу відповідає максимуму світлопоглинання іонної форми реагенту H_2R^{4-} із pK(H_2R^{4-})= 6,40 [251–253, 266], а контрастність такої реакції становить $\Delta\lambda = 153$ нм (зміна ЕСП під час комплексоутворення характеризується багатохромним зсувом), то згідно з природою ЕСП комплексу Ru(II)–КО можна констатувати утворення внутрішньосферної сполуки [101].

Внутрішньосферні координаційні сполуки, які утворюються у кислих середовищах, можуть бути малоконтрастними [101]. Утворення комплексів II і IV супроводжується незначним багатохромним зсувом $\Delta \lambda = 50-100$ нм. Оскільки це значення λ_{max} лежить між максимумами світлопоглинання іонних форм реагенту жовтого $H_6R - H_3R^{3-}$ ($\lambda_{max} = 430$ нм) і фіолетового $H_4R^{2-} - R^{6-}$ забарвлення ($\lambda_{max} = 585-595$ нм) [30, 32, 105–106], то згідно з даними авторів [101] можна стверджувати утворення внутрішньосферних комплексних сполук.

ЕСП розчину реагенту при утворенні усіх комплексів Ru(II), (III), (IV) з КО характеризується смугою поглинання із максимумом при $\lambda_{max} = 430$ нм. ЕСП ксиленолового оранжевого, записані при pH = 5,8–6,2, крім максимуму світлопоглинання при $\lambda_{max} = 430$ нм, характеризуються також незначною смугою поглинання при 580–590 нм. Наявність даної смуги зумовлена існуванням у розчині поряд із домінуючою (за умов фотометрування) формою реагенту жовтого забарвлення H_3R^{3-} із $\lambda_{max} = 430$ нм (рК $(H_4R^{2-}) = 6,4)$ [251–253, 266], частинок H_4R^{2-} із максимумом світлопоглинання при $\lambda_{max} = 585$ нм.

На основі даних ізомолярних кривих та кривих насичення (рис. 3.33– 3.35) ми обрахували значення умовних констант стійкості досліджуваних координаційних сполук *Ru(II),(III),(IV)* та ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання (табл. 3.15).



Рис. 3.31. Спектри світлопоглинання розчинів ксиленолового оранжевого і комплексних сполук *Ru(III),(IV)* з ксиленоловим оранжевим

(pH = 4,5, t_{нагр}=70 хв, $\mu = 0,01$): 1 – KO, с_{ко} = 8,46×10⁻⁵ M; 2 – комплекс *Ru(III)* з KO, с_{Ru(III)} = 4,01×10⁻⁵ M, с_{ко} = 8,46×10⁻⁵ M; 3 – комплекс *Ru(IV)* з KO, с_{Ru(IV)} = 4,24×10⁻⁵ M, с_{ко} = 8,46×10⁻⁵ M



Рис. 3.32. Спектри світлопоглинання розчинів ксиленолового оранжевого і комплексних сполук Ru(III),(IV) з ксиленоловим оранжевим (pH = 6,0, μ =0,01): 1 – KO, c_{KO} = 4,12×10⁻⁵M;

2 – комплекс Ru(III) з KO, $c_{Ru(III)} = 4,01 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 4,12 \times 10^{-5}$ M; 3 – комплекс Ru(IV) з KO, $c_{Ru(IV)} = 3,42 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 4,12 \times 10^{-5}$ M



Рис. 3.33. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексів Ru(III),(IV)з ксиленоловим оранжевим від складу ізомолярного розчину ($\mu = 0,01$, pH = 4,5, t_{нагр} = 70 хв, $\lambda = 550$ нм): 1 – Ru(III)–KO; 2 – Ru(IV)–KO



Рис. 3.34. Залежність світлопоглинання комплексних сполук Ru(III),(IV)з КО від складу ізомолярного розчину ($\mu = 0,01$, pH = 6,0, $\lambda = 575$ нм): 1 - Ru(III)-KO; 2 - Ru(IV)-KO

Унаслідок однакових умов утворення та спектрофотометричних характеристик комплексів II і IV, III та V, відповідно, окреме визначення іонів Ru(III) та Ru(IV) при використанні КО є неможливим. Найчутливішою є реакція комплексоутворення Ru(II) з КО, а утворюваний комплекс Ru(II)–КО є найміцнішим (табл. 3.15).



Рис. 3.35. Криві насичення для комплексних сполук іонів *Ru(III),(IV)* з ксиленоловим оранжевим (μ = 0,01; pH = 6,0, λ = 575 нм): 1–для комплексу *Ru(III)*–KO, c_{Ru(III)} = 4,01×10⁻⁵ M; 2–для комплексу *Ru(IV)*–KO, c_{Ru(IV)} = 3,61×10⁻⁵ M

Комплекс	λ_{max}	рН _{опт}	ε _λ ×10 ⁻³ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	β	lg β	M : L	t _{нагр} , хв
Ru(II)–KO	583	3–4	28,8	7,67(±0,13)×10 ¹⁰	10,89	2:1	90
<i>Ru(III)</i> –КО	плече	4,2–4,7	7,73	8,97(±0,30)×10 ⁹	9,95	1:2	70
Ru(IV)–KO	500– 600	4,2–4,7	7,61	8,38(±0,14)×10 ⁹	9,92	1:2	70
Ru(III)–KO		6,0–6,6	3,30	5,48(±0,09)×10 ⁶	6,74	1:1	_
Ru(IV)–KO	575	6,0–6,6	3,23	5,20(±0,13)×10 ⁶	6,72	1:1	_

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Ru(II),(III),(IV)* – КО

Таблиця 3.15

Спектрофотометрія осмію(IV) з ксиленоловим оранжевим Іони Os(IV) з ксиленоловим оранжевим утворюють дві комплексні сполуки і під час нагрівання на водяній бані за 98 °C, і за стандартної температури 25 °C зі співвідношенням компонентів Me : R = 1 : 2: жовто-оранжевого в слабкокислому середовищі (pH = 2–8) та червоно-оранжевого забарвлення в лужному середовищі (pH = 8–12,5) (рис. 3.36).

Реакція взаємодії іонів Os(IV) з КО в кислому середовищі (рH_{опт.} = 5,5) відбувається з багатохромним зсувом: максимум світлопоглинання жовтооранжевої сполуки Os(IV)–КО простежується за довжини хвилі 510 нм і на 80 нм віддалений від максимуму поглинання самого реагенту, що відповідає довжині хвилі $\lambda_{max} = 430$ нм (рис. 3.37). Домінуючою формою існування КО у розчині за даних умов є іон H₃R^{3–} жовтого кольору. При максимумі забарвлення сполуки Os(IV) з КО ($\lambda_{max} = 510$ нм) барвник мінімально поглинає світло (A=0,035). У цьому відношенні КО порівняно з XAS представляє собою перспективний реагент для фотометричного визначення Os(IV). Згідно з природою ЕСП утвореного комплексу можна стверджувати про утворення внутрішньосферної сполуки, забарвлення якої зумовлене π^* – π -переходами у молекулі барвника.



Рис. 3.36. Залежність інтенсивності світлопоглинання розчинів Os(IV) з КО від кислотності середовища, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 3,6 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1, l = 3$ см, $\lambda = 490$ нм: 1 – комплекс, pH = 5,5; 2 – комплекс, pH = 10,2



Рис. 3.37. Спектри світлопоглинання розчинів ксиленолового оранжевого та комплексної сполуки Os(IV) з ксиленоловим оранжевим, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 6,2 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, pH = 5,5, $t_{Harp.} = 10$ xB, l = 1 см: 1 - pearent; 2 - комплекс

Червоно-оранжева сполука Os(IV) з КО в лужному середовищі максимально поглинає світло при довжині хвилі 570 нм та характеризується розмитим плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 450–500 нм (рис. 3.38). Реагент за аналогічних умов максимально поглинає світло за $\lambda_{max} = 585$ нм. Наявність цієї смуги зумовлена існуванням у розчині іонної форми реагенту червоного забарвлення H, R^4 , що знаходиться у рівновазі з іоном H, R^3 -.

Фотометрування забарвлених сполук Os(IV) у слабкокислому середовищі за pH_{опт} = 5,5 проводили за 540 нм, а в лужному середовищі при pH_{опт} = 10,2 – за 490 нм, де досягається найбільша різниця (ΔA) оптичних густин комплексу та pearenty. За умов експерименту домінуючою формою існування реагенту є іони $H_4 R^{2-} (\lambda_{max} = 430 \text{ нм}, \text{pK}_3^a = 6,40)$ та $H_3 R^- (\lambda_{max} = 485 \text{ нм}, \text{pK}_4^a = 10,46)$, відповідно [10, 13, 14]. Стадії утворення координаційної сполуки Os(IV) з КО при pH_{опт} = 5,5 можна представити такими рівняннями:

$$[OsX_6]^{2-} + H_3R^{3-} \Leftrightarrow [Os(H_3R)X_3]^{2-} + 3X^-$$
(3.1)

$$[Os(H_3R)X_3]^{2-} + H3R3- \Leftrightarrow [Os(H_3R)_2]^{2-} + 3X^{-}$$
(3.2)

де X – координовані $C\Gamma$, OH-іони, H_2O .



Рис. 3.38. Спектри світлопоглинання розчинів ксиленолового оранжевого та комплексної сполуки Os(IV) з ксиленоловим оранжевим, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 6,2 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1$, pH = 10,2, $t_{Harp.} = 15$ xB, l = 1 cm: 1 - pearent; 2 - комплекс

Комплексоутворення Os(IV) з КО без нагрівання відбувається повільно і забарвлення розчинів розвивається упродовж 36 год зберігання і не досягає максимального значення. Нагрівання досліджуваних сполук спричинює до збільшення інтенсивності світлопоглинання, що пов'язано зі зростанням швидкості лігандного обміну за температури >25 °C, тобто з видаленням Cl^- іонів з внутрішньої сфери гексахлороосмата(IV) та його заміщенням молекулами реагенту. Тому для максимального утворення комплексів необхідне нагрівання розчинів впродовж 15 та 10 хв відповідно.

Для створення сталої іонної сили розчинів в якості фонових електролітів використані хлоридні та ацетатні солі натрію, які підвищують ΔA комплексу Os(IV) з КО як у слабкокислому, так і в лужному середовищах, на відміну від фосфат-іонів (pH_{our} = 10,2) та нітрат-іонів (pH_{our} = 5,5).

Для підтвердження утворення комплексної сполуки Os(IV) із КО дослідили процес відновлення барвника у присутності та у відсутності іонів металу вольтамперометричним методом з лінійною розгорткою потенціалу (0,0 - -1,7)В (рис. 3.39, 3.40).

Водний розчин КО відновлюється на р.к.е. в чотири стадії (пік $E_1 - E_4$), pH = 5,5 і в одну стадію (пік E_1) при pH = 10,2. Судячи з полярографічних хвиль барвника, його відновлення протікає за участю іонів гідрогену, характер віднов-
лення узгоджується з його кислотно-основними властивостями. Під час додавання до розчину КО хлоридів Os(IV) при співвідношенні 1:1 (pH = 5,5) спостерігали збільшення висоти піків E_2 , E_4 та незначний зсув їх у катодну область. Із збільшенням концентрації іонів Os(IV) (рис. 3.39, крива 3) простежується зникнення піків E_1 , E_3 та значний зсув піку E_4 у катодну область, що пов'язане зі зв'язуванням барвника у координаційну сполуку.



Рис. 3.39. Вольтамперограма процесу відновлення

ксиленолового оранжевого (1) у присутності іонів Os(IV) (2 – $c_{Os(IV)} = 4,8 \times 10^{-5}$ M, 3 – $c_{Os(IV)} = 9,6 \times 10^{-5}$ M) : $c_{KO} = 9,7 \times 10^{-5}$ M, pH = 5,5, $t_{Harp} = 10$ xB, $\tau_{продув} = 20$ xB



Рис. 3.40. Вольтамперограма процесу відновлення ксиленолового оранжевого (1) у присутності іонів *Os(IV)* (2): $c_{Os(IV)} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ M}, c_{KO} = 9,7 \times 10^{-5} \text{ M}, pH = 10,2, t_{Harp.} = 15 \text{ xB}, \tau_{продув} = 20 \text{ xB}$

Аналогічну полярограму для сполуки Os(IV) з КО ми спостерігали за pH = 10,2 (рис. 3.40, крива 2), що свідчить про те, що у процесі відновлення на р.к.е. бере участь одна і та сама сполука, що зумовлено зміною кислотності середовища у приелектродному шарі за рахунок вивільнення гідроген-іонів із барвника. Спектрофотометричні характеристики досліджуваних сполук наведені в табл. 3.15. Більшою міцністю володіє комплекс Os(IV)–КО у слабкокислому середовищі, а вищою чутливістю характеризується координаційна сполука у лужному середовищі. Значення умовних констант стійкості досліджуваних сполук знайдені методами ізомолярних серій і насичення та підтверджені вольтамперометричним методом (lg β = 7,35, pH = 5,5; lg β = 5,32, pH = 10,2).

Таблиця 3.15

				1			
Комплекс	λ, нм	рН _{опт}	$\epsilon imes 10^{-3}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	β	lgβ	Os:R	t _{нагрів.} , ХВ
Os(IV)–KO	510	5,0–6,0	5,76	$1,62(\pm 0,12) \times 10^{7}$	7,21	1:2	10
Os(IV)-KO	450-500	9.5-11.5	8.94	$1.85(\pm 0.14) \times 10^{5}$	5.28	1:2	15

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук Os(IV) з ксиленоловим оранжевим

Порівняння спектрофотометричних характеристик осмієвих сполук з КО та XAS свідчить про вищу чутливість визначення координаційних сполук Os(IV) з KO, а також можливість визначення їх додатково у слабкокислому середовищі. Перевагою методик визначення осмію з КО є можливість сумарного визначення іонів Os(III),(IV),(VI) (загальний вміст осмію у зразку) завдяки відновленню усіх існуючих у розчині форм осмію до Os(II,III) за допомогою відновників, наприклад, гідроксиламіну, стандартний окисно-відновний потенціал якого для рівняння (3.3) дорівнює -1,87В [107–108], та аскорбінової кислоти зі стандартним окисно-відновним потенціалом 0,058В [111, 112], вплив яких на процес комплексоутворення Os(IV) з КО перевіряли за оптимальних умов. Стандартний окисно-відновний потенціал системи $[OsCl_6]^{2-}/[OsCl_6]^{3-}$ дорівнює 0,85В, системи $[OsCl_6]^{3-}/[Os^{2+}] - 0,40B$ [109].

Дія гідроксиламіну. У кислому середовищі введення до розчину реагентів (Os(IV)–KO–NaCI) гідроксиламіну, порівняно з лужним середовищем, спричинює до різкого зменшення оптичної густини сполуки Os(IV) з KO, а за його двократних надвишках – відсутності забарвлення комплексу. Тому дію гідроксиламіну вивчали на реакції взаємодії іонів Os(IV) з KO при pH = 10,2 (рис. 3.41).

Інтенсивність світлопоглинання забарвленої сполуки прямолінійно залежить від концентрації гідроксиламіну та досягає максимуму при с_{NH2OH-HCl} ==1×10⁻⁴ M. Ідентична залежність $\Delta A = f(NH_2OH \cdot HCl, M)$ простежується для реакцій взаємодії іонів *Ru(II)* з KO у присутності гідроксиламіну [108]. Збільшення оптичної густини розчинів зумовлено тим, що іони *Os(IV)* відновлюються гідроксиламіном до іонів *Os(II)*, що підтверджено його ЕСП [110], та утворює



Рис. 3.41. Вплив концентрації $NH_2OH HCl$ на максимальний вихід комплексної сполуки Os(IV) з ксиленоловим оранжевим, $c_{Os(IV)} = 4,8 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 9,7 \times 10^{-5}$ M, pH = 10,2, $\lambda = 490$ нм, $t_{Harp} = 15$ хв

з КО сполуку, забарвлення якої за даних умов комплексоутворення є вищою, ніж для комплексу *Os(IV)*–КО:

$$Os^{4+} + 2NH_2OH + 2OH^- \rightarrow Os^{2+} + N_2 + H_2O$$
 (3.3)

$$Os^{2+} + n[H_2R]^{4-} \rightarrow [Os(H_2R)_n]^{2-4n}.$$
 (3.4)

Після введення гідроксиламіну максимальний вихід відновленої форми осмію простежується лише через 15–20 хв. Для повного відновлення іонів *Os(IV)* вміст гідроксиламіну має бути в межах 10–кратного надвишку.

Дія аскорбінової кислоти. Процес відновлення аскорбіновою кислотою іонів осмію відбувається м'якше порівняно з гідроксиламіном. Утворення іонів Os(II, III) у розчині відбувається після 15 хв уведення аскорбінової кислоти за рахунок електронів гідроксильної групи $C_6H_6O_4(OH)_2$ [107], а їх існування визначили за спектрами поглинання [110].

У лужному середовищі характер процесу комплексоутворення Os(IV) з КО у присутності 200–250 надвишок аскорбінової кислоти (С =0,001–0,015 М) не змінюється, оптична густина забарвленої сполуки набуває оптимальних значень, а за вищих концентрацій кислоти (С₆H₆O₄(OH)₂) зменшується (рис. 3.42).



Рис. 3.42. Вплив концентрації аскорбінової кислоти на комплексоутворення Os(IV) з ксиленоловим оранжевим, $c_{Os(IV)} = 4.8 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 9.7 \times 10^{-5}$ M, $t_{Harp.} = 10$ хв: 1 – комплекс, pH = 10,2, $\lambda = 490$ нм; 2 – комплекс, pH = 5,5, $\lambda = 540$ нм

Похила крива залежності $\Delta A = f(c(C_6H_6O_4(OH)_2,M)$ свідчить на проходження процесу відновлення Os(IV) і утворення двох форм осмію – Os(II), Os(III). Однак, лише іони Os(II) утворюють фотометрично активну сполуку з КО, що підтверджено реакцією з гідроксиламіном у лужному середовищі. У кислому середовищі незначні кількості аскорбінової кислоти зумовлюють зменшення забарвлення координаційної сполуки Os(IV) з КО, як і у випадку гідроксиламіну, тобто її руйнування чи відсутність взаємодії іонів Os(II, III) з барвником (рис. 3.42, крива 2).

Отже, апробування гідроксиламіну та аскорбінової кислоти у реакції взаємодії іонів Os(IV) з КО свідчить про можливе його застосування для більш чутливого визначення осмію в лужному середовищі за pH = 10,2 і дає змогу визначити сумарний вміст осмію у формі Os(II).

Спектрофотометрія іридію з ксиленоловим оранжевим

Дослідження комплексоутворення іонів Ir(III) з ксиленоловим оранжевим довели, що електронні спектри поглинання реагенту за відсутності та присутності іонів Ir(III) при співвідношеннях метал: реагент від 1 : 10 до 10 : 1 та при різних значення кислотності середовища залишаються однаковими. Нагрівання розчинів КО та суміші Ir(III) з КО за 98 °C упродовж 5 год не спричинює зміну забарвлення розчинів, яке характеризувалося б утворенням комплексної сполуки.

Згідно з одержаними експериментальними даними, ми зазначаємо, що іони *Ir(III)* не взаємодіють з КО з утворенням оптично активної координаційної сполуки.

Натомість, під час взаємодії іонів Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим утворюється комплексна сполука червоно-фіолетового забарвлення у слабкокислому середовищі. Оптимальною кислотністю середовища цього комплексу є вузькі межі рН 6,0–6,1 (рис. 3.43).



Рис. 3.43. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід комплексу Ir(IV)–КО, $c_{Ir(IV)} = 4,62 \times 10^{-5}$ М, $c_{KO} = 5,18 \times 10^{-5}$ М, $\mu = 0,01$, $\lambda = 575$ нм



Рис. 3.44. Спектри світлопоглинання розчинів ксиленолового оранжевого і забарвленої комплексної сполуки іонів Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим (pH = 6,00, μ = 0,01) : 1 – KO, c_{KO} = 3,07×10⁻⁵ M; 2 – комплекс Ir(IV)–KO, c_{Ir(IV)} = 5,17×10⁻⁵ M, c_{KO} = 3,07×10⁻⁵ M

Електронний спектр поглинання комплексної сполуки має максимум світлопоглинання за $\lambda_{max} = 575$ нм, тоді як розчин барвника характеризується максимумом світлопоглинання при $\lambda = 430$ нм та незначним поглинанням світла за $\lambda = 580-590$ нм (рис. 3.44). Спектр такого комплексу відповідає комплексним сполукам *Ru(III)*–КО та *Ru(IV)*–КО (рН = 6,0–6,6).

Ваємодія Ir(IV) з КО залежно від концентрації реагенту в розчині відбувається послідовно з утворенням сполук різного складу Ir(IV) : КО = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2, які характеризуються максимумом світлопоглинання за однакової довжини хвилі 575 нм (рис. 3.45). Константу стійкості біядерної координаційної сполуки Ir(IV) з КО обрахувати не вдалося через низьку стійкість утворюваного комплексу. Найчутливішим є комплекс Ir(IV)–(КО)₂, тому оптимальною концентрацією при комплексоутворенні Ir(IV) з КО є 2,1–2,2 надвишок реагенту, який забезпечує утворення комплексної сполуки Ir(IV)–КО₂.



Рис. 3.45. Крива насичення для комплексної сполуки Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим, $c_{Ir(IV)} = 5,18 \times 10^{-5} \text{ M}, \mu = 0,01, \text{ pH} = 6,0, \lambda = 575 \text{ нм}$

Спектрофотометричні характеристики комплексу Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим наведені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Ir(IV)* з ксиленоловим оранжевим

Комплекс	λ_{max} , нм	pH _{our}	ε×10 ³ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	β	lg β	M : L
Ir(IV)-КО			-	—	-	2:1
Ir(IV)-КО	570	6,0–6,1	1,07	2,16(±0,07)×105	5,33	1:1
Ir(IV)-КО			8,62	$8,14(\pm 0,20) \times 10^8$	8,91	1:2

Спектрофотометрія платини з ксиленоловим оранжевим

Іони Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим утворюють комплексну сполуку червоно-фіолетового забарвлення в межах pH = 5,4–6,5 (рис. 3.46) з максимумами світлопоглинання за довжини хвилі – λ_{max} = 575 нм (рис. 3.47), коли розчин барвника за 580–590 нм має другий максимум нижчої інтенсивності, ніж розчин комплексу. Крива залежності інтенсивності світлопоглинання комплексу від концентрації гідроген-іонів характеризується вузькою лінійною ділянкою з максимумом світопоглинання за pH = 6,0–6,2.



Рис. 3.46. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід комплексу Pt(IV) з KO, с_{Рt(IV)} =3,98×10⁻⁵ M, с_{ко} = 4,06×10⁻⁵ M, μ =0,01, λ = 575 нм



Рис. 3.47. Спектри світлопоглинання розчинів КО і комплексної сполуки іонів Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим (pH = 6,0, µ=0,01): 1 – KO, c_{KO} = = 3,07×10⁻⁵ M; 2 – комплекс Pt(IV)–KO, c_{Pt(IV)} = 2,97×10⁻⁵ M, c_{KO} = 3,07×10⁻⁵ M

Комплекс Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим після визначення оптимальної кислотності середовища зберігає постійним значення інтенсивності світлопоглинання впродовж 45 хв, після чого забарвлення розчинів швидко втрачає свою інтенсивність, що свідчить про руйнування цієї комплексної сполуки. Дослідження впливу тривалості нагрівання комплексу Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим засвідчили, що нагрівання розчинів Pt(IV) з КО спричинює до швидкого (протягом 3–5 хвилин) його руйнування. Змішування реагентів систем Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим не впливає на оптичні властивості комплексу.

Співвідношення компонентів у комплексній сполуці Pt(IV)—КО, знайдені за кривою насичення, ізомолярною кривою, становлять M : R = 1 : 1 (рис. 3.48).



Рис. 3.48. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу *Pt(IV)* з ксиленоловим оранжевим (XO) від концентрації реагенту, $c_{Pt(IV)} = 3,66 \times 10^{-5} \text{ M}, \mu = 0,01, \text{ pH} = 6,0, \lambda = 575 \text{ нм}$

Для утворення цього комплексу додавали 1,1–1,2-кратний надвишок реагенту по відношенню до стехіометрично розрахованого: за таких умов світлопоглинання розчину порівняння є мінімальним, вихід забарвленої комплексної сполуки максимальний. Порівняння спектрофотометричних характеристик платини з КО (табл. 3.17) із даними комплексів інших платинідів свідчать про нижчу чутливість цієї комплексної сполуки в ряді Pt(IV)–КО < Os(IV)–КО < Ir(IV)–КО < Ru(IV)–КО < Ru(II)–КО.

Таблиця 3.17

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук *Pt(IV)* з ксиленоловим оранжевим

Комплекс	$λ_{max}$, ΗΜ	pН	$\epsilon \times 10^3$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	β	lg β	M : L
Pt(IV)–KO	570	6,0-6,2	1,54	5,05(±0,11)×105	5,70	1:1

3.3.4. Спектрофотометрія взаємодії платинідів з метилтимоловим синім

Спектрофотометрія Os(IV) з метилтимоловим синім

У системі Os(IV)–МТС визначено існування двох забарвлених сполук: жовто-оранжевого та фіолетового кольорів. Забарвлені сполуки Os(IV) з МТС утворюються під час нагрівання на водяній бані впродовж 5–7 хв у широких межах кислотності середовища pH = 3,0–13,5 (рис. 3.48). Оскільки вихідною формою $Os(IV) \in [OsCl_6]^{2-}$, тому як фоновий електроліт використовували хлорид-іон при обох значеннях pH. Після кип'ятіння реагентів упродовж 5–7 хв інтенсивність світопоглинання комплексів зберігає постійним значення впродовж 12 год.

Жовто-оранжева сполука Os(IV)–МТС в слабкокислому середовищі з оптимальним значенням pH = 6,0 на фоні натрій хлориду (рис. 3.49, а) дає широку смугу поглинання в межах довжин хвиль 380–410 нм та максимум при $\lambda_{max} = 475$ нм. Максимуми поглинання світла розчином реагенту за аналогічних умов – $\lambda_{max} = 385$ нм та $\lambda_{max} = 475$ нм. Проте λ_{max} у спектрах поглинання розчину МТС (pH = 6,0), яку ми одержали відрізняється від наукових даних [36]. Для пояснення цих розбіжностей ЕСП барвника та комплексу одержали у відсутності фонового електроліту (рис. 3.48, б): максимальне забарвлення сполуки Os(IV) з *МТС (pH* = 6,0) простежують за довжини хвилі $\lambda_{max} = 420$ нм, розчин реагенту максимально поглинає світло за аналогічних умов за $\lambda_{max} = 435$ нм. Отже, зсув λ_{max} у розчинах МТС та досліджуваної сполуки пов'язаний з природою введених аніонів для створення сталої іонної сили розчину, а реагент за даних умов комплексоутворення існує у формі H_3R^{3-} .

Комплексна сполука Os(IV) з МТС фіолетового забарвлення в лужному середовищі з рН_{опт} = 11,0 має максимум світлопоглинання за $\lambda_{max} = 605$ нм і розмитим широким плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 450–500 нм (рис. 3.50). Реагент за таких самих уов максимально поглинає світло за $\lambda_{max} = 600$ нм, що відповідає іонним формам барвника H_2R^4 або HR^{5-} [8, 36].



Рис. 3.48. Вплив концентрації гідроген-іонів на комплексоутворення іонів *Os(IV)* з MTC, $c_{Os(IV)} = 1,5 \times 10^{-5}$ M, $c_{MTC} = 3,6 \times 10^{-5}$ M, $\mu = 0,1, \lambda = 400$ нм, 490 нм, l = 3 см



Рис. 3.49. Спектри світлопоглинання метилтимолового синього (1) та комплексної сполуки *Os(IV)* з метилтимоловим синім (2), pH=6,0, *l*=1 см, t_{нагр}=10 хв: $a - \mu = 0,1$, $c_{MTC} = 9,1 \times 10^{-6}$ M (1); $c_{Os(IV)} = c_{MTC} = 1,5 \times 10^{-5}$ M (2); $\delta - \mu = 0,1$, $c_{Os(IV)} = c_{MTC} = 5,0 \times 10^{-5}$ M (1, 2)



Рис. 3.50. Спектри світлопоглинання метилтимолового синього (1), комплексу *Os(IV)* з MTC (2), $\mu = 0,1$, pH=11,0, $t_{\text{нагрів}} = 15$ хв, l = 1 см: $1 - c_{\text{MTC}} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; $2 - c_{\text{Os(IV)}} = 1,6 \times 10^{-5}$ M, $c_{\text{MTC}} = 3,0 \times 10^{-5}$ M

Забарвлена сполука Os(IV) з МТС у слабкокислому середовиші утворюється при співвідношенні М : R = 1 : 1 (рис. 3.52, крива 1), тоді як у лужному середовищі утворюється сполука зі співвідношенням компонентів М : R = 1 : 2 (рис. 3.52, крива 2).



Рис. 3.52. Залежність оптичної густини комплексів *Os(IV)* з метилтимоловим синім від складу ізомолярноно розчину, $c_{(MTC+Os(IV))} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ M}, \mu = 0,1, l = 3 \text{ см: } 1 - \text{комплекс, pH} = 6,0, \lambda = 400 \text{ нм};$ $2 - \text{комплекс, pH} = 11,0, \lambda = 490 \text{ нм}$

Спектрофотометричні характеристики сполуки Os(IV) з МТС наведені в табл. 3.18. Комплексна сполука Os(IV) з МТС за рH = 6,0 порівняно з іншими ТФМБ має нижчі показники молярного коефіцієнта поглинання, але вищу стійкість.

Таблиця 3.18

Комплекс	λ_{max} , HM	рН _{опт}	ε _λ ×10 ⁻³ , л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹	lg β	Me:R	t _{нагр-ня} , ХВ
Os(IV)–MTC	380-410	59-61	0.95	8,28(±0,14)	2:2	5_7
	475	5,9-0,1	0,95	2,30(±0,12)	1:1	57
	605	11,0–11,4	3,30	7,83(±0,16)	1:2	5–7

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук Os(IV) з метилтимоловим синім

Для визначення сумарного вмісту осмію в розчині застосовували відновники гідроксиламін та аскорбінову кислоту. Процес відновлення Os(IV) з у присутності незначних кількостей гідроксиламіну супроводжується реакцією відновлення Os(IV) до Os(II). Однак іони Os(II) не взаємодіють з МТС і не утворюють оптично активної сполуки за різної кислотності середовища. Процес відновлення іонів Os(IV) за участі аскорбінової кислоти, яка виявляє слабші відновні властивості, ніж гідроксиламін, відбувається до Os(III) і Os(II), оскільки різниця окисновідновних потенціалів аскорбінової кислоти та осмію невелика. Іони Os(III) виявляють вищу реакційну здатність і реагують з МТС за рН = 11,0, тоді як за кислого середовища руйнуються. Залежність $\Delta A = f(C_{ack. к-ти}, M)$ для реакції взаємодії Os(IV) з МТС та КО є схожою (рис. 3.53). Це дає змогу визначати сумарний



Рис. 3.53. Вплив концентрації аскорбінової кислоти на процес комплексоутворення осмію з метилтимоловим синім та ксиленоловим оранжевим (95–98 °C), $c_{OS(IV)} = 4.9 \times 10^{-5}$ M, $c_{MTC} = 4.9 \times 10^{-5}$ M, $c_{KO} = 5.0 \times 10^{-5}$ M

вміст осмію. Оптимальною концентрацією аскорбінової кислоти відносно концентрації осмію при комплексоутворенні осмію з МТС за pH=11,0, яка необхідна для повного його відновлення, становить 100–110-кратний надвишок.

Утворення координаційної сполуки досліджували вольтамперометричним методом. МТС відновлюється на р.к.е. в слабкокислому та лужному середовищах з утворенням чотирьох піків при pH=6,0 (рис. 3.54) та двох піків при pH = 11,0 (рис. 3.55).



Рис. 3.54. Вольтамперограма процесу відновлення метилтимолового синього (1) у присутності іонів Os(IV) (2), $c_{Os(IV)} = c_{MTC} = 3,2 \times 10^{-5}$ M, pH=6,0



Рис. 3.55. Вольтамперограма процесу відновлення метилтимолового синього (1) у присутності іонів *Os(IV)* (2), $c_{Os(IV)} = 3,1 \times 10^{-5}$ M, $c_{MTC} = 6,4 \times 10^{-5}$ M; pH=11,0

Під час взаємодії МТС з Os(IV) у слабкокислому середовищі простежували зникнення першого та другого піків. У лужному середовищі у присутності іонів Os(IV) простежується зменшення піку барвника з $E_2 = -1,03B$ та виникнення нового піку, який зсувається в катодну область потенціалів $E_4 = -1,25B$ і характеризується екзальтацією струму. Даний пік залежить від

концентрації іонів осмію у розчині, тому може бути використаний для його вольтамперометричного визначення. Окрім того, на полярограмі комплексної сполуки також відбувається виникнення ще одного піку при –0,40В, який є менш чутливий щодо аналітичного визначення, ніж при –1,25В.

3.4. Дослідження механізму взаємодії платинідів з трифенілметановими барвниками

У процесі утворення комплексних частинок, координування значною мірою залежатиме від наявності тих чи інших функціональних груп, форми ліганду та стану іона металу-комплексоутворювача за умов комплексоутворення. Кожний із використаних барвників – XAS, ER, KO, MTC – містить у структурі карбокисильну, гідроксо- та сульфо-групу. Очевидно, що комплексоутворення відбуватиметься по одній чи кількох із зазначених груп.

Для визначення структури комплексів одержання цих сполук у кристалічному стані. Серед усіх досліджуваних сполук лише комплекс *Ru(II)*— КО виділено у твердому стані. Імовірну структуру інших комплексів вивчали на основі даних ізомолярних серій, іонного стану металів та барвників за умов комплексоутворення, а також заряду координаційних сполук визначених електрофоретично.

3.4.1. Імовірні структурні формули продуктів взаємодії Ru(II) з ксиленоловим оранжевим

Для синтезу комплексу Ru(II) з ксиленоловим оранжевим вихідними сполуками були: стандартний хлоридний водний розчин Ru(III), розчин ксиленолового оранжевого та гідроксиламіну гідрохлориду, розведені розчини HCl і NaOH (для визначення pH розчинів). Для одержання комплексу у мірну колбу ємністю 100 мл відбирали 25 мл 4,0×10⁻³ М стандартного розчину Ru(III), додавали 10 мл 2,5 М розчину гідроксиламіну гідрохлориду та 25 мл

2,0×10⁻³ М стандартного розчину ксиленолового оранжевого. Встановлювали рН розчину в межах 2,8–4,0 та нагрівали розчин протягом 90 хв. Під час нагрівання спостерігали зміну жовтого забарвлення барвника на темно-фіолетове забарвлення комплексної сполуки. Одержаний розчин темно-фіолетового забарвлення переносили у широкий термостійкий стакан та випаровували до утворення твердого залишку. Під час випаровування виділення леткого RuO_4 не спостерігалося.

Одержаний твердий залишок складався із суміші білих та червонофіолетових кристалів: білі кристали, кількість яких переважала, могли бути кристалами *NaCl* і *NH*₂*OH*×*HCl*, червоно-фіолетові кристали могли належати до комплексної сполуки *Ru*₂-КО. Оскільки всі кристали, які складали суміш були добре розчинними у воді, було досліджено розчинність даних компонентів в органічних розчинниках з метою відокремлення білих від червоно-фіолетових кристалічних сполук. Як розчинники використовували ацетон, CH₂C1₂, *CHC1*₃, тетрагідрофуран, діетиловий етер, бензол, метанол, етанол та суміші зазначених реагентів. Попередньо ми з'ясували, що натрій хлорид, гідроксиламін гідрохлорид є погано розчинні в абсолютизованому етанолі (розчинність 0,06 г у 100 мл C₂H₅OH) [111–112], тоді як рутеній(III) хлорид – сполука коричневого забарвлення є розчинна в абсолютизованому С,H₅OH.

Дослідження розчинності суміші кристалів засвідчило, що одержані білі кристалічні сполуки є нерозчинними у всіх використаних органічних розчинниках, натомість червоно-фіолетова сполука легко розчиняється у етиловому та метиловому спиртах. Невідома кристалічна речовина червоно-фіолетового забарвлення була відокремлена від супутніх білих продуктів синтезу при її розчиненні у невеликій кількості (7–10 мл) абсолютизованого етилового спирту. Отже, результати синтезу та подальші дослідження дали нам підстави вважати, що одержані червоно-фіолетові кристали є комплексною сполукою Ru(II) з КО.

Методом рентгенофазового аналізу (метод Брега–Брентану) показано (рис. 3.56), що одержана червоно-фіолетова сполука має кристалічну будову, тоді як вигляд рентгенограми ксиленолового оранжевого (рис. 3.57) характеризує даний реагент як аморфну сполуку.

Отже, одержана червоно-фіолетова сполука кристалічної структури є комплексною сполукою *Ru(II)*-КО.

Дослідження ІЧ-спектрів комплексів металів із реагентами, які містять карбоксильні групи, свідчать про можливість утворення сполук із координуванням типу унідентатного (монодентатного) комплексу (рис. 3.54, I), бідентатного комплексу (хелату) (рис. 3.58, II) та комплексу з містковим типом зв'язку



Рис. 3.56. Дифрактограма комплексної сполуки рутенію(ІІ) з ксиленоловим оранжевим



Рис. 3.57. Дифрактограма ксиленолового оранжевого

(рис. 3.58, III) [114–115]. Залежно від співвідношення компонентів комплексної сполуки, координування металу із лігандом, який містить одну чи кілька карбоксильних груп є можливим по типу зв'язків І, ІІ або ІІІ.



Рис. 3.58. Типи зв'язків у комплексах карбоксильних кислот [115]

З метою визначення структури одержаної комплексної сполуки Ru(II) з КО записано ІЧ-спектри комплексу та ксиленолового оранжевого, які наведено на рисунках 3.60 та 3.59, відповідно. Дані ІЧ-спектроскопії підтвердили утворення комплексної сполуки Ru(II) з ксиленоловим оранжевим (рис. 3.60). Характеристики ІЧ-спектрів комплексу та реагенту наведено у таблиці 3.19. Смуги поглинання при 1632 і 1400 см⁻¹ відповідають асиметричному та симетричному, відповідно, коливанням $v(CO_2)$ карбонільної групи пентанатрієвої солі ксиленолового оранжевого. Різниця антисиметричної та симетричної частот коливань $\Delta v = 232$ см⁻¹ свідчить про монодентатну структуру КО [390–392] (рис. 3.59).

Таблиця 3.19

Характеристики IЧ-спектрів ксиленолового оранжевого і комплексу *Ru(II)* з КО (Na₅KO – пентанатрієва сіль ксиленолового оранжевого)

Na ₅ KO	<i>Ru</i> ₂ KO	Відповідність смуги
ν, cm ⁻¹	ν, cm ⁻¹	
-	1874	C=O
1632	1570	(-СОО)-антисим
1400	1460	(-СОО)-сим
-	995	Ru–O
-	554	Ru–N



Рис. 3.59. ІЧ-спектр пентанатрієвої солі ксиленолового оранжевого



Рис. 3.60. IЧ-спектр комплексу *Ru(II)* з ксиленоловим оранжевим



Рис. 3.61. Структурна формула пентанатрієвої солі ксиленолового оранжевого

Смуга поглинання за 1874 см⁻¹ (табл. 3.19) може бути асигнована з поглинанням v(C = O)-групи бензольного кільця C₆H₂(O) комплексу, тоді як смуги поглинання за 1570 та 1460 см⁻¹ відповідають антисиметричному і симетричному коливанням v(CO₂) карбонільної групи [114–118]. Коливання за 995 см⁻¹ свідчать про утворення зв'язку Ru–O, а смуга поглинання за 554 см⁻¹ свідчить про утворення зв'язку N $\rightarrow Ru$ [115]. Згідно з одержаними результатами з достатнім ступенем імовірності можна стверджувати, що *Ru(II)* утворює з ксиленоловим оранжевим комплексну сполуку подальшої структури (рис. 3.62):



Рис. 3.62. Імовірна структурна формула комплексу *Ru*₂KO, де Х-координовані *Cl*, *OH*-іони чи аква-групи

Інші досліджувані комплексні сполуки рутенію, платини та іридію з трифенілметановими барвниками виділити у кристалічному стані не вдалося: під час випаровування розчинів цих сполук спостерігали виділення гідроксидів металів. Координування сполук платинідів з хромазуролом S, еріохромціаніном R та ксиленоловим оранжевим, очевидно, відбувається за карбоксильною групою реагенту за монодентатним, бідентаним чи містковим типами сполучення. Взаємодія платинових елементів з ксиленоловим оранжевим, на наш погляд, характеризується також утворенням координаційного донорно-акцепторного зв'язку N→M.

3.4.2. Імовірні структурні формули продуктів взаємодії Os(IV) з трифенілметановими барвниками

Комплекси Os(IV) з хромазуролом S

Заряд комплексів Os(IV) з XAS визначили електрофоретичним методом і з'ясували, що забарвлені сполуки за pH=10,2, pH=12,2 мають незначний від'ємний заряд, оскільки осмій одночасно не може координувати обидві карбоксильні групи реагенту, а "–" заряд на оксигені однієї з карбоксильних груп залишається нелокалізованим. Згідно з одержаними результатами ми запропонували імовірні структурні формули досліджуваних сполук (рис. 3.63, 3.64).



Рис. 3.63. Імовірна структурна формула комплексу Os(IV) з хромазуролом S, pH = 10,2, X – координовані CI⁻, *OH*⁻, *H*,O



Рис. 3.64. Імовірна структурна формула комплексу Os(IV) з хромазуролом S, pH = 12,2, X – координовані CI^{-} , OH^{-} -іони, H,O

Комплекси Os(IV) з ксиленоловим оранжевим

Імовірні структурні формули комплексів Os(IV) з КО у слабкокислому та лужному середовищах наведені на рис. 3.65, 3.66. Координування осмію у досліджуваних сполуках визначили за локалізацією зарядів на молекулах барвників квантово-механічними розрахунками (додаток В). Визначено, що найбільший "–" негативний заряд зосереджений на оксигені гідроксильних та карбоксильних груп, тому й координування осмію, варто припустити, по обох групах (pH = 10,2) та по карбоксильній (pH = 5,5). Від'ємний заряд комплексів Os(IV) з КО при pH 5,5 та 10,2 підтверджено електрофоретичним методом.



Рис. 3.65. Імовірна структурна формула комплексної сполуки *Os(IV)* з ксиленоловим оранжевим при pH = 10,2



Рис. 3.66. Імовірна структурна формула комплексної сполуки *Os(IV)* з ксиленоловим оранжевим при pH = 5,5; M:R = 1:2

Комплекси Os(IV) з метилтимоловим синім

Як і у випадку з КО та XAS заряд на молекулі метилтимолового синього локалізований на оксигені карбоксильних та гідроксильних груп. Заряд комплексних сполук визначений електрофоретичним методом має також від'ємне значення. Тому, згідно з одержаними даними ми запропонували такі гіпотетичні структурні формули досліджуваних сполук (рис. 3.67, 3.68).



Рис. 3.67. Імовірна структурна формула комплексу *Os(IV)* з метилтимоловим синім, pH = 6,0: а – M:R = 1:1, б – M:R = 2:2, де X – координовані *CI*, *OH*–iони, *H*,O



Рис. 3.68. Імовірна структурна формула комплексу *Os(IV)* з метилтимоловим синім, pH = 11,0, M:R = 1:2

3.5. Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення платинідів

Інтенсивність світлопоглинання забарвлених сполук платинідів з трифенілметановими барвниками – ER, XAS, KO, MTC лінійно залежить від концентрації іонів платинідів у розчині.

3.5.1. Визначення рутенію, іридію, платини і осмію з ксиленоловим оранжевим

Комплексоутворення платинідів з ксиленоловим оранжевим засвідчило, що чутливішою є реакція з Ru(II): нижня межа визначення рутенію становить 6,50×10⁻⁷ М, що є на порядок вище за чутливістю за відому і широко використовувану методику визначення рутенію з 1,10-фенантроліном [119–121] (табл. 3.20). Крім цього визначення рутенію можна проводити у різних ступенях окиснення II, III, IV, залежно від значення кислотності середовища. Розроблено 5 методик визначення рутенію: Ru(II) за pH = 3–4, Ru(III) за pH 4,2–4,7 та 6,0 Ru(IV) за pH 4,2–4,7 та pH 6,0. Методика спектрофотометричного визначення Ru(II) з KO характеризується широкими межами лінійності.

Таблиця 3.20

Снотоко	Лінійність	Рівняння	Нижня межа	m _s ,	Коеф.
Система	с _м , М	графіка, с _м , М	визначення, М	мкг/см ²	кореляції, R
1	2	3	4	5	6
<i>Ru(II)</i> –КО,					
$pH = 3-4, c_{KO} =$	(0,5–12,0)×10 ⁻⁶	A=1,9×10 ⁴ c	6,50×10 ⁻⁷	0,007	0,9945
$= 6,14 \times 10^{-6} \text{ M}$					
<i>Ru(II)</i> –КО,		$A = 0.01 \pm$			
$pH = 3-4, c_{KO} =$	(1,6–49,2)×10 ⁻⁶	A = -0,01 + 1 5×10 ⁴ 0	1,40×10 ⁻⁶	0,007	0,9955
$=2,50\times10^{-6}$ M		1,5×10 €			
Ru(III)–KO,	$(0.4, 4.0) \times 10^{-5}$	$A = 0.0 \times 10^{3}$	2.00×10^{-6}	0.012	0.0860
pH = 4,2–4,7	(0,4-4,0)^10	A-9,0×10°C	2,90×10	0,015	0,9809

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення *Ru, Ir, Pt, Os* з ксиленоловим оранжевим (n = 5, P = 0.95)

Закінчення	табл.	3	.20)

1	2	3	4	5	6
<i>Ru(IV)</i> –KO, pH = 4,2–4,7	(0,4-4,0)×10 ⁻⁵	$A=8,8\times10^{3}c$	2,90×10-6	0,013	0,9872
<i>Ru(III)</i> –КО, pH = 6,0	(0,2–2,5)×10 ⁻⁵	A= 0,02+ +6,1×10 ³ c	1,60×10 ⁻⁶	0,031	0,9934
<i>Ru(IV)</i> –КО pH = 6,0	(0,2–2,5)×10 ⁻⁵	A= 0,02+ +5,9×10 ³ c	1,60×10 ⁻⁶	0,031	0,9937
<i>Pt(IV)</i> –KO, pH = 6,0	(0,5–3,0)×10 ⁻⁵	$A=6,2\times10^{3}c$	2,00×10-6	0,127	0,9984
<i>Ir(IV)</i> –KO, pH = 6,0	(0,5–6,5)×10 ⁻⁵	A=0,01+ +5,4×10 ³ c	3,00×10 ⁻⁶	0,045	0,9840
<i>Os(IV)</i> –КО pH = 5,5	(0,5-7,5)×10 ⁻⁵	A=0,05+ +6×10 ³ c	5,2×10 ⁻⁶	с _н = = 1,00 мкг/мл	0,9780
<i>Os(IV)</i> –КО pH = 10,2	(0,3–13,0)×10 ⁻⁵	A = -0.03 + +3×10 ⁴ c	3,2×10 ⁻⁶	с _н = = 0,60 мкг/мл	0,9990

Виявлення двох лінійних ділянок під час визначення Ru(II) з КО пояснюється вмістом реагенту в системі, а саме: для першої лінійної ділянки при концентраціях рутенію в межах (0,5–12,0)×10⁻⁶ М є достатнім та необхідним 0,5–0,6 кратне співвідношення реагенту ($c_{KO} = 6,14 \times 10^{-6}$ М) щодо останньої точки графіка. Для визначення вищих вмістів рутенію (друга лінійнійна ділянка $c_{Ru(II)} = (1,6-49,2) \times 10^{-6}$ М, є необхідний більший, стехіометрично розрахований, вміст реагенту, а саме $c_{KO} = 2,50 \times 10^{-6}$ М, проте при цій концентрації ксиленолового оранжевого значення аналітичного сигналу розчину порівняння збільшується, що спричинює до зменшення кута нахилу лінійної залежності, та чутливості реакції. Важливістю розробленої методики визначення Ru(II) з КО є можливість сумісного визначення іонів Ru(II),(III),(IV) (загальний вміст рутенію у зразку), завдяки відновленню усіх існуючих у розчині форм рутенію до Ru(II) за допомогою гідроксиламіну гідрохлориду.

Межі лінійності під час визначення Ru(III),(IV), Pt(IV), Ir(IV), Os(IV) з КО в слабкокислому середовищі є вужчими, а чутливість їх визначення нижчою у 2–5 разів, ніж для комплексу Ru(II) з КО.

Методика спектрофотометричного визначення іонів Os(IV) з КО у лужному середовищі не поступається за чутливістю і на відміну від інших платинідів комплекс утворюється в інших специфічних умова. У лужному середовищі стійкість забарвлених сполук осмію зростає, тому що за даних умов іони Os(IV) координують атоми оксигену гідроксильної групи та однієї з карбоксильних груп, а фотометрична реакція характеризуються нижчими значеннями межі

визначення осмію та більш широкою лінійністю. Дана методика дозволяє визначати осмій з КО за pH = 10,2 усуваючи вплив інших платинідів.

3.5.2. Визначення рутенію, іридію, платини, осмію з хромазуролом S

У літературі описано комплексоутворення іонів Pt(IV) з хромазуролом S та запропонована методика спектрофотометричного визначення Pt(IV) [73], тому такі дослідження нами не проводилися. Серед описаних в літературі методик для визначення рутенію більшість з них виконується у кислому чи слабкокислому середовищі [109, 113, 122–123], нами ж пропонується методика визначення мікрограмових кількостей Ru(IV) у сильнолужному середовищі (pH = 11,5–11,8).

Метрологічні характеристики спектрофотометричних методик визначення Ru(IV), Ir(IV) і Os(IV) з XAS наведено у табл. 3.21. Найменшою чутливістю характеризується реакція взаємодії іонів Os(IV) з XAS порівняно з іншими ТФМБ, що пов'язано з умовами утворення комплексу, зокрема за стандартних умов та відсутності гідроксильних груп у будові реагенту.

Досліджені реакції комплексоутворення іонів Ru(IV), Ir(IV) з XAS є високочутливими порівняно з найбільш використовуваними реагентами для визначення Ru та Ir [109, 113, 122–123]. Чутливість спектрофотометричних методик визначення Ir(IV) з XAS, КО є майже однаковою і наближається до значення $1,0 \times 10^{-6}$ M, а отже, ці реакції є високочутливими з погляду фотометричного методу аналізу.

Таблиця 3.21

Система	Лінійність	Рівняння	Нижня межа	т _s , мкг/см ²	Коефіцієнт
	с _м , М	графіка, с _м , М	визначення,	~	кореляції R
			М		
Ru(IV)–XAS	(0,2-	A=0,08+4,4×10 ⁴ c	1,50×10 ⁻⁷	0,007	0,9970
pH=11,5-11,8	2,5)×10-6				
Ir(IV)-XAS	(0,4–	A=0,02+1,3×10 ⁴ c	3,40×10 ⁻⁶	0,077	0,9984
pH=6,0	4,2)×10-5				
Os(IV)–XAS	(0,7–	$A = 0.005 + 8 \times 10^{3}$	7,0×10 ⁻⁶		0.086
pH =10,2-10,5	7,5)×10 ⁻⁵	A-0,005+8×10°C	с, =1,3 мкг/мл	—	0,980
Os(IV)–XAS	(0,8-	$A = 0.02 \pm 0 \times 10^{3}$	6,0×10-6		0.002
pH=12,0-12,7	7,0)×10 ⁻⁵	A-0,05+9×10°C	с _н =1,1мкг/мл	_	0,993

Метрологічні характеристики фотометричного визначення Ru(IV), Ir(IV) і Os(IV) з XAS (n = 5, P = 0.95)

Чутливість спектрофотометричного визначення Ru(IV) з XAS (с_{*min*} = 1,50×10⁻⁷ M) є майже на порядок вищою, ніж під час визначення Ru(IV) з KO за pH = 4–5 чи pH = 6,0 (с_{*min*} = 2,90×10⁻⁶ та 1,6×10⁻⁶ М, відповідно), а також у 10 разів чутливішою за відому фотометричну методику з 1,10-фенантроліном [109, 113, 122–123].

3.5.3. Визначення рутенію, іридію, платини з еріохромціаніном R

Спектрофотометричні методики визначення іонів Pt(IV) і Ir(IV) з еріохромціаніном R за чутливістю не поступаються відомим фотометричним методикам їх визначення [109, 124] (табл. 3.22).

Нижня межа визначення Pt(IV) і Ir(IV), згідно з пропонованими методиками, становить 3,90×10⁻⁶ і 4,75×10⁻⁶ М, відповідно.

Таблиця 3.22

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначе	НЯ
Pt(IV), $Ir(IV)$ 3 ER (n = 5, P = 0,95)	

Система	Лінійність, с _м , М	Рівняння графіка, с _м , М	Нижня межа визначення, М	т _s , мкг/см²	Коефі- цієнт ко- реляції R
Pt(IV)-ER, pH = 6,4-6,6	(0,4-4,0)×10 ⁻⁵	$A = -0,03 + 1,0 \times 10^4 c_{p_t}$	3,90×10-6	0,008	0,9899
<i>Ir(IV)</i> –ER, pH = 6,4–6,6	(0,5-6,0)×10 ⁻⁵	A = -0,01+4,0×10 ³ c _{1r}	4,75×10 ⁻⁶	0,077	0,9911

На противагу даним М. Сікавар та ін. [82], дослідження засвідчили про відсутність забарвлених косплексних сполук рутенію з еріохромціаніном R.

3.5.4. Визначення іонів осмію(IV) з метилтимоловим синім

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення іонів Os(IV) з МТС наведено у табл. 3.23. Фотометричні реакції взаємодії Os(IV) з метилтимоловим синім є чутливішими порівняно з іншими ТФМБ: мінімальна визначувана концентрація осмію під час його визначення з органічними реагентами знижується у ряді XAS > КО (pH=10,2) > МТС (pH=11,0). Реакція

комплексоутворення іонів Os(IV) з МТС поступається іншим методикам вужчою межею лінійності. Крім цього взаємодія осмію з ТФМБ залежить від міцності утвореної сполуки: міцнішими є ті координаційні сполуки, де іони Os(IV) сполучаються з молекулою реагенту одночасно через атоми нітрогену (азо- або аміногрупи) та оксигену (карбоксильної або гідроксильної груп). Такий процес взаємодії виникає за лужного середовища на відміну від кислого середовища, що зумовлює вищу можливість використання методик визначення осмію в лужному середовищі. Невисока селективність фотометричних реакцій ускладнює визначення осмію у природних об'єктах. Це зумовило підвищення вибірковості систем через використання маскувальних реагентів. Двократний надвишок ЕДТА не впливає на значення нижньої межі визначення Os(IV)фотометричною реакцією з КО та МТС у лужному середовищі, натомість у кислій області с_н комплексу Os(IV)–КО знизилась, проте порядок меж лінійності не змінився. Тому фотометричні вимірювання слід проводити відносно "сліпої" проби, що містить окрім барвника ще й ЕДТА (табл. 3.24).

Таблиця 3.23

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Os(IV) з метилтимоловим синім, n = 5, P = 0.95

Реа-гент	рН _{опт}	Межі лінійності, М	Рівняння градуйованого графіка, с _м , М	с _н ×10 ⁶ , М	С _н , мкг/мл	Коеф. кореляції R
MTC	6,0	$(1,0-12,0) \times 10^{-5}$	$A=0,03+3\times10^{3}c$	1,3	0,3	0,998
MTC	11,0	$(1,5-9,5) \times 10^{-5}$	A=0,04+4×10 ³ c	1,5	0,3	0,995

Таблиця 3.24

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Os(IV) з КО та МТС у присутності ЕДТА, n = 5, P = 0.95

Реагент	рН _{опт}	Межі лінійності, М	Рівняння градуйованого графіка, М	С _н ×10 ⁻⁶ , М	С _н , мкг/мл	Коеф. кореляції R
КО	5,5	(0,2–7,4)×10 ⁻⁵	A=0,11+2,7×10 ⁴ c	1,0	0,20	0,993
КО	10,2	(0,3-5,0)×10 ⁻⁵	A= -0,10+2,7×10 ⁴ c	3,0	0,60	0,995
MTC	6,0	(0,8–5,0)×10 ⁻⁵	A=0,04+2,7×10 ³ c	4,2	0,80	0,992
MTC	11,0	$(0,6-5,0)\times 10^{-5}$	A=0,14+6,0×10 ³ c	5,0	0,95	0,998

Розроблені методики дають змогу проводити експресне визначення мікрограмових кількостей іонів *Os(IV)*, як у слабкокислому, так і лужному сере-довищах, що дає змогу за необхідності змінювати рН розчину. Визначення осмію з КО чи МТС успішно можуть бути використані для спектрофотометрич-

ного визначення малих та середніх вмістів Os(IV) у розчині. Однак результати є заниженими в межах ~ 0,0–0,05 мкг, що може бути пов'язано зі створенням оптимального значення pH: переведення розчину з сильнокислого у слабкокисле або сильнолужне середовище чи навпаки. Реакції взаємодії Os(IV) з ТФМБ за чутливістю поступаються лише відомим екстракційно-фотометричним методам за участі родаміну Б (с=0,05мкг/мл) і кристалічного фіолетового (c=0,04мкг/мл) та кінетичним методам за наявності метиленового голубого (IO_4^{-1}) (с= =0,02 мкг/мл) і малахітового зеленого (CIO_3^{-1}) (с=0,5мкг/мл) [109, 110, 124–134].

3.6. Методики визначення платинідів з трифенілметановими барвниками

3.6.1. Методики визначення рутенію

Методика визначення Ru(II) з ксиленоловим оранжевим У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом рутенію в межах (1,6-49,2)×10⁻⁶ М, додавали 3 мл 0,5 % розчину гідроксиламіну гідрохлориду, 2,5 мл розчину *NaCl* концентрації 0,1 М і 2,5 мл свіжовиготовленого розчину КО з концентрацією 2,5×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали рН розчинів на рН-метрі в межах 2,8–4,0, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення рН. Досліджувані розчини кип'ятили на водяній бані протягом 90 хв, після чого знімали їх з водяної бані та охолоджували. Холодні розчини за необхідності доводили до позначки дистильованою водою, перемішували та вимірювали значення інтенсивності забарвлення розчинів відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 583$ нм у кюветах з l = 1 см. Вміст рутенію визначали методом градуйованого графіка та методом домішок (концентрація домішки ~ загальній концентрації Ru(II), (III), (IV) у зразку).

Методика визначення Ru(III) або Ru(IV) з ксиленоловим оранжевим за pH = 4,2-4,7

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом Ru(III) чи Ru(IV) (або їх суміш) в межах (0,4–4,0)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл розчину NaCl концентрації 0,1 М та 8,0 мл 2,5×10⁻⁴ М свіжовиготовленого розчину KO. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали рН розчинів на рН-метрі в межах 4,2–4,7, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Досліджувані розчини кип'ятили на водяній бані впродовж 70 хв, після чого знімали їх з водяної бані та охолоджували. Холодні розчини за необхідності доводили до позначки дистильованою водою, перемішували та вимірювали значення інтенсивності забарвлення розчинів відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 550$ нм у кюветах з l = 1-3 см. Вміст рутенію встановлювали методом градуйованого графіка.

Методика визначення Ru(III), Ru(IV) з ксиленоловим оранжевим за pH = 6,0

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом рутенію в межах $(0,2-2,5)\times10^{-5}$ М та встановлювали значення pH розчинів на pH-метрі в межах 5–7. Додавали 5,0 мл цитратного буферу, 2,5 мл розчину KO з концентрацією 2,5×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, перемішували та перевіряли на pH-метрі точне значення pH розчинів, що дорівнює 6,00±0,05, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність забарвлення розчинів вимірювали відразу після їх приготування відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 575$ нм у кюветах з l = 3-5 см. Вміст рутенію визначали методом градуйованого графіка.

Описаними вище методиками з використанням ксиленолового оранжевого можна встановити загальний вміст рутенію або сумарну концентрацію *Ru(III),(IV)* у зразках.

Методика визначення Ru(IV) з хромазуролом S

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 0,5–1,0 мл розчину для аналізу із вмістом Ru(IV) у кінцевому об'ємі в межах (0,2–2,5)×10⁻⁶ М, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину NaCl та 1,5 мл розчину хромазуролу S з концентрацією 1,0×10⁻⁴ М. Дистильовану воду доливали до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали на рН-метрі точне значення pH розчинів рівне 11,60±0,05, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність забарвлення розчинів вимірювали через 35 хв після стояння розчинів, відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 590$ нм у кюветах з l = 2-3 см. Вміст рутенію визначали методом градуйованого графіка та способом домішок.

3.6.2. Методики визначення платини

Методика визначення Pt(IV) з еріохромціаніном R

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину з вмістом Pt(IV) в межах (0,4–4,0)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину NaCl і 4,5 мл 5,0×10⁻⁴ М

розчину еріохромціаніну R. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали точне значення pH розчинів на pHметрі, що дорівнює 6,5, розчини доводили до позначки, перемішували, повторно перевіряли значення pH. Величину інтенсивності світлопоглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 533$ нм у кюветах з l = 1-3 см.

Методика визначення Pt(IV) з ксиленоловим оранжевим

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину із вмістом Pt(IV) в межах (0,5–3,0)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину NaCl і 1,5 мл 5,0×10⁻⁴ М розчину КО. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали точне значення pH розчинів на pH-метрі, що дорівнює 6,0, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність світлопоглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 570$ нм у кюветах з l = 3 см.

3.6.3. Методики визначення іридію

Методика визначення Ir(IV) з еріохромціаніном R

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину із вмістом Ir(IV) в межах (0,5–6,0)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину *NaCl* і 3,5 мл 2,5×10⁻⁴ М розчину ER. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали точне значення pH розчинів на pH-метрі, що дорівнює 6,5, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність світлопоглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 533$ нм у кюветах з l = 1-3 см.

Mетодика визначення Ir(IV) з хромазуролом S

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину із вмістом *Ir(IV)* в межах (0,5–4,2)×10⁻⁵ М, додавали 1,0 мл 5,4×10⁻⁴ М розчину XAS, 2,5 мл 0,1 М розчину *NaCl*. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали точне значення pH розчинів на pH-метрі, що дорівнює 6,0, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність світлопоглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 545$ нм у кюветах з l = 3 см.

Методика визначення Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину із вмістом Ir(IV) в межах (0,5–6,5)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину NaCl і 3,5 мл 5,0×10⁻⁴ М

розчину КО. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали точне значення pH розчинів на pH-метрі, що дорівнює 6,0, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Значення інтенсивності світлопоглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння за $\lambda_{max} = 570$ нм у кюветах з l = 3 см.

3.6.4. Методики визначення осмію

Методика визначення іонів Os(IV) з хромазуролом S

Відбирали аліквотну частину досліджуваного розчину Os(IV) в межах $(1,5-7,0)\times10^{-5}$ М у кінцевому об'ємі, переносили у колбу ємністю 25 мл, додавали 1,0–2,0 мл 6,0×10⁻⁴ М хромазуролу S та 2,5 мл 0,1 М *NaCl*. Встановлювали оптимальне значення pH = 12,2 (pH=10,2) за допомогою розведених розчинів *NaOH* та *HCl* (перегн.). Розчини доводили до позначки дистильованою водою. Вимірювали інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння проводили через 15 хв після утворення комплексної сполуки при λ =440 нм у кюветі з *l*=3 см. Концентрацію *Os(IV)* знаходили за градуйовальним графіком.

Методика визначення іонів Os(IV) з ксиленоловим оранжевим

Відбирали аліквотну частину досліджуваного розчину Os(IV) в межах $(1,0-7,0)\times10^{-5}$ М у кінцевому об'ємі, переносили у колбу ємністю 25 мл, додавали 1,0-2,0 мл $6,0\times10^{-4}$ М КО та 2,5 мл 0,1 М *NaCl*. Встановлювали pH_{onr} = 5,5 (pH_{onr} = 10,2) введенням 2,5 мл ацетатного буферного розчину (pH = 5,5) або за допомогою розведених розчинів *NaOH* та *HCl* (перегн.) або введенням 2,5 мл ацетатного буферного розчину до позначки дистильованою водою. Нагрівання "сліпої" проби та досліджуваного розчину здійснювали на водяній бані впродовж 10 хв. Після охолодження розчинів проводили вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину комплексу відносно розчину порівняння за $\lambda = 540$ нм, pH=5,5 (λ =490 нм, pH=10,2) з l = 5 см. Концентрацію іонів Os(IV) знаходили за градуйовальним графіком або способом домішок.

Методика визначення іонів Os(IV) з метилтимоловим синім

У мірну колбу ємністю 25,0 мл вносили аліквоту розчину з вмістом Os(IV) в межах (1,5–9,0)×10⁻⁵ М у кінцевому об'ємі, додавали (2,0–8,0) мл 7,0×10⁻⁴ М МТС та 2,5 мл 0,1 М *NaCl*. Доливали дистильовану воду до 15–20 мл. Встановлювали рН розчину, що дорівнює 11,0, за допомогою

розведених розчинів *NaOH* та *HCl* (перегн.) на pH-метрі. Розчини нагрівали на водяній бані впродовж 10 хв, охолоджували, при потребі доводили до позначки дистильованою водою, охолоджували та вимірювали оптичну густину аналізованих розчинів відносно "сліпої" проби за довжини хвилі $\lambda = 490$ нм (pH = 11,0) у кюветі з *l* = 3 см. Концентрацію *Os*(*IV*) знаходили за попередньо збудованим градуйованим графіком або способом домішок.

При визначенні осмію за pH = 6,0, де співвідношення M:R = 1:1, кількість доданого барвника зменшували вдвічі. Фотометрування розчинів проводили за $\lambda = 400$ нм у кюветі з l = 3 см. Всі інші умови залишалися без змін.

Література до розділу 3

- 1. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. анал. химии. 1979. Т. 34. № 6. С.1055–1059.
- 2. Мчедлов-Петросян Н.О., Адамович Л.П., Никишина Л.Е. *Журн. аналит. химии.* 1980. Т. 36. № 8. С.1495–1502.
- 3. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. орган. химии. 1983. Т.19. № 4. С.797-805.
- 4. Мчедлов-Петросян Н.О., Алексеева В.И., Грецов Ю.В. та ін. *Журн. общей. химии.* 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 217–225.
- Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф. Журн. физич. химии. 1986. Т. 60. № 6. С.1438–1441.
- 6. Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И, Лукацкая Л.Л. *Журн. общей химии*. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 1255–1262.
- 7. Салинас Майорга Р. Дисс. канд. хим. наук. Харьков, 1990. 200 с.
- 8. Budesinsky B. Xylenol orange and methylthymol blue as chromogenic reagents. *Czech. Chelates Anal. Chem.* 1967. Vol. 1. P. 15–47.
- Hsu P. Application of Xylenol Orange in photometric analysis. 1964. Vol. 9. P. 542–550.
- Ottomo M. Xylenol orange and its analogs. *Bunseki Kagaku*. 1972. Vol. 23. N 3. P. 436–445.
- 11. Otomo M. Spectrophotometric determination of rhodium(III) with xylenol orange. *Bunseki Kagaku*. 1968. Vol. 17. N 2. P. 125–129.
- 12. Otomo M. The spectrophotometric determination of palladium(II) with Xylenol Orange. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1963. Vol. 36. N 8. P. 889–892.
- Shehata H.A., El–Nkhaily S.H, Emara M.M. Thermodynamics of ionization of Eriochrom Blak T, Sulfosalicylic Acid and Xylenol Orange in aqueous sodium perchlorate solutions. *Phys. Sci.* 1992. Vol. 4. N 2. P. 147–151.
- 14. Řenak B., Körbl J. Metallochrome Indikatoren VIII. Phisikalish-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziations-

kontanten von xylenolorange. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1960. Vol. 25. P. 797–809.

- Amin A.S., Zareh M.N. Xylenol orange as a new reagent for the colorimetric determination of selenium and tellurium. *Anal. Lett.* 1996. Vol. 29. N 12. P. 2177–2189.
- Benamor M., Belhamel K., Draa M.T. Use of xylenol orange and cetylpyridinium chloride in rapid spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical products. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2000. Vol. 23. N 6. P. 1033–1038.
- Gupta B. L. Absorption characteristics of xylenol orange. *Talanta*. 1974. Vol. 21. N 6. P. 683–684.
- Nambiar C.H.R., Narayana B. Complexometric determination of palladium(II) using sodium oxalate as a selective masking agent. *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1999. Vol. 44. N 6. P. 1085–1088.
- Majeed A., Asma R. N., Firdos N. et al. Spectrophotometric determination of micro concentration of strontium with xylenol orange. *J. Chem. Soc. Pak.* 1997. Vol. 19. N 3. P. 218–221.
- Rani S., Dwivedi C. D., Banerjee S. K. Chelate formation of metals with xylenol orange and methyl thymol blue and its analytical applications. *Chem. Era.* 1978. Vol. 13. N 12. P. 372–388.
- 21. Sangal S. P. Metal chelates of xylenol orange and applications to analysis. *Chim. Anal.* 1965. Vol. 47. N 5. P. 239–242.
- Yang Z., Guo J., Du J., Yang M. Rapid photometric determination of lead in plant leaves with xylenol orange as color reagent. *Huaxue Fence*. 2000. Vol. 36. N 9. P. 412–414.
- 23. Тихонов В. Н., Смирнова С. Н. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования титана и циркония с ксиленоловым оранжевым. *Коорд. хим.* 1986. Т. 12. № 10. С. 1351–1353.
- 24. Тихонов В. Н. Комплексообразования палладия и урана с ксиленоловым оранжевым. *Коорд. хим.* 1986. Т. 12. № 8. С. 1122–1126.
- Смирнов С. М. Спектрофотометрическое определения палладия с применением ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего. Труды 8-го совещ. химии, анализу и технол. благор. металлов "Анализ и технология благородных металлов". Новосибирск. 1969. С. 164–167.
- 26. Srivastava S. C., Dey A. K. Ruthenium(III)-xylenol orange chelate and its analytical applications. *Chim. Anal. (Paris).* 1969. Vol. 51. N 3. P. 131–135.
- 27. Horiuchi Y., Ichijyo O. Chelatometric titration of palladium, rhodium, and ruthenium with Xylenol Orange as the indicator. *Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokok.* 1968. Vol. 21. P. 45–52.

- 28. Ichijyo O., Horiuchi Y. Chelatometric titration of platinum and iridium with XO [xylenol orange] as indicator. *Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*. 1969. Vol. 22. P. 43–52.
- 29. Raoot K. N., Raoot S. Determination of palladium by complexometric titration. *Indian J. Chem.* 1974. Vol. 12. N 9. P. 1007–1009.
- 30. Korbl J., Pribil R. Xylenol Orange: new indicator for the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) titration. *Chemist-Analyst.* 1956. Vol. 45. P. 102–103.
- Liang S. Purification of xylenol orange a literature survey. *Huaxue Shiji*. 1985. Vol. 7. N 6. P. 358–361.
- 32. Бишоп Э. Индикаторы. Москва : Мир. 1976. Т. 1. 494 с.
- 33. Большакова Е.Т., Гурьев К.И. Применение органических реагентов в аналитической химии. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 45. № 1. С. 178–182.
- 34. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. [Справочник]. Москва : Химия. 1980. 453 с.
- Марченко З. Фотометрическое определение элементов. / Пер. с англ. И.В. Матвеевой, И.И. Немодрука. Под ред. Ю.А. Золотова. Москва : Мир. 1971. 503 с.
- Терешин Г.С., Рубинштейн А.Р., Тананаев И.В. Исследование комплексообразования итрия с метилтимоловым синим. *Журн. аналит. химии.* 1965. Т. 20. № 10. С. 1082–1091.
- 37. Немодрук Г.Д., Аревадзе Н.Г., Егизарова Н.В и др. Некоторые характеристики хромазурола S в качестве фотометрического реагента. *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. № 7. С. 1266–1272.
- 38. Banerji S.K., Dwivedi C.D. Reactions of Chrome Azurol S with hydrogen ions. *Chem. Era.* 1974. Vol. 10. N 11. P. 17–20.
- Malát M. Dissoziationskonstanten von chromazurol S. *Anal. Chim. Acta.* 1961. Vol. 25. P. 289–291.
- Pollaková-Mouková N., Gotzmannová D., Kubán V. et al. The optical and acidbase properties of chromatographically pure Chromazurol S, Eriochromazurol B and Eriochromcyanine R. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1981. Vol. 46. N 2. P. 354–367.
- 41. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Фалендыш Е. Р. Исследование аналитических свойств хромазурола S в водно-органической среде. *Укр. хим. журн.* 1982. Т. 48. № 3. С. 299–303.
- 42. Татаев О.А., Багдасаров К.Н., Ахметов С.А. и др. Исследование химикоаналитических свойств эриохромцианина R и его комплексов с металлами. Примен. орг. реаг. анал. хим. 1974. С. 30–38.
- Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Separation and acid equilibriums of xylenol orange and semi-xylenol orange. *Talanta*. 1967. Vol. 14. N 11. P. 1293–1307.

- 44. Boodts J.F.C., Saffioti W. Determination of the operational dissociation constants of Eriochromecyanine R as a function of the ionic force. *Acad. Sci. (Brazil)*. Ser. D. 1973. Vol. 276. N 9. P. 755–758.
- 45. Иванов В.М., Коллазо И., Кастро М.Т. Кислотно-основное равновесие в растворах эриохромцианина R. *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 4. С. 606–612.
- 46. Suk V., Miketukova V. Chemical indicators. V. Chelatometric indicator Eriochrome Cyanine R, its acidic-basic properties and formation of metal complexes. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1959. Vol. 24. P. 3629–3636.
- 47. Cattrall R. W., Slater, S. J. Spectrophotometric determination of europium(III) using Chrome Azurol S. *Aust. Microchem. J.* 1971. Vol. 16. N 4. P. 602–609.
- 48. Chiacchierini E., Sepel T., Sommer L. Reaction of uranium(VI) with Chrome Azurol S. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1970. Vol. 35. N 3. P. 794–818.
- 49. Nishida H. Spectrophotometric study of cobalt-Chrome Azurol S. *Bunseki Kagaku* 1970. Vol. 19. N 1. P. 34–39.
- 50. Horiuchi Y., Nishida H. Spectrophotometric determination of zinc with Chrome Azurol S. *Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*. 1968. Vol. 21. P. 35–43.
- 51. Sinha S.N., Sangal S.P., Dey A.K. Microdetermination of scandium, yttrium, and lanthanum: use of Chrome Azurol S as a chromogenic reagent. *Mikrochim. Acta.* 1968. Vol. 5. P. 899–902.
- 52. Horiuchi Y., Nishida H. Spectrophotometric determination of cerium(III) with Chrome Azurol S. *Bunseki Kagaku*. 1968. Vol. 17. N 7. P. 824–829.
- 53. Sangal S. P. Photometric determination of indium employing Chrome Azurol S. *Chemist-Analyst.* 1967. Vol. 56. N 4. P. 101.
- 54. Baldwin W. G., Stranks D. R. Beryllium-Chrome Azurol S complexes. *Aust. J. Chem.* 1968. Vol. 21. N 3. P. 603–615.
- 55. Horiuchi Y., Nishida H. Spectrophotometric determination of zirconium and hafnium with Chrome Azurol S. *Bunseki Kagaku*. 1967. Vol. 16. N 1. P.20–27.
- 56. Horiuchi Y., Nishida H. Spectrophotometric determination of titanium with Chrome Azurol S. *Bunseki Kagaku*. 1966. Vol. 15. N 9. P. 913–917.
- 57. Malat S. M., Hrachovcova M. Colorimetric studies. VII. Photometric determination of chromium(III) with Chrome Azurol. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1964. Vol. 29. N 10. P. 2484–2489.
- 58. Чмиленко Ф.А., Пискун Ю.М., Чмиленко Т.С. и др. Спектрофотометрическое определение урана с хромазуролом S в присутствии полисульфона. *Хим. техн. воды.* 1996. Т. 18. № 3. С. 250–253.
- 59. Kwapulinska G. A sensitive spectrophotometric method of determination of gallium(III) using Chrome Azurol S and benzyldimethyllaurylammonium bromide. *Chem. Anal. (Warsaw).* 1995. Vol. 40. N 5. P. 783–789.

- 60. Sangal S. P., Dey A. K. Photometric determination of palladium with Chrome Azurol S. *Mikrochim. Ichnoanal. Acta.* 1963. Vol. 5–6. P. 993–995.
- 61. Sangal S. P., Dey A. K. Studies on some soluble palladium(II) chelates in aqueous solution. I. Spectrophotometric investigations of palladium(II)-sulfo dichlorohydroxydimethylfuchsonedicarboxylic acid (trisodium salt) (Chrome Azurol S). *J. Indian Chem. Soc.* 1963. Vol. 40. N 6. P. 464–466.
- 62. Horiuchi Y., Nishida H. Spectrophotometric determination of palladium with Chrome Azurol S. *Bunseki Kagaku*. 1967. Vol. 16. N 10. P. 1018–1026.
- 63. Ishida R. Spectrophotometric determination of palladium with Chrome Azurol S. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1969. Vol. 42. N 4. P. 1011–1016.
- 64. Kant R., Srivastava R. Palladium ternary complex with Chrome Azurol S and cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium bromide. *Croat. Chem. Acta.* 1981. Vol. 54. N 4. P. 465–472.
- 65. Тихонов В. Н., Александрова Н. П. Спектрофотомерическое исследование трехкомпонентных комплексов некоторых металлов с хромазуролом S и цетилтриметилаамонием. *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36. № 2. C. 242–247.
- 66. Тихонов В.Н. Спектрофотомерическое исследование комплексообразования комплексов некоторых металлов с хромазуролом S. *Журн. аналит. химии.* 1982. Т. 37. № 11. С. 1960–1965.
- 67. Sum S., Li L. Color reaction of the ternary complex of palladium with Chrome Azurol S and cationic surfactant. *Fenxi Ceshi Tongbao*. 1985. Vol. 4. N 3. P. 14–17.
- Huang D., Guo J. Determination of palladium in catalyst using palladium(II)-Chrome Azurol S-zephiramine system. *Huaxue Shiji*. 1989. Vol. 11. N 6. P. 373–374.
- 69. Roebisch G., Hofmann W. Die photometrische bestimmung von Ruthenium(III) mit Chromazurol S. Z. Chem. 1979. Vol. 19. N 11. P. 420–421.
- 70. Chen X., Wang X., Hu Z. Determination of microamounts of ruthenium(III) by the solid-liquid extraction method. *Anal. Lett.* 1996. Vol. 29. N6. P.1003–1012.
- Kant R., Prakash O., Kumar S., Mushran S. P. Spectrophotometric determination of ruthenium based on ternary complex formation with Chrome Azurol S in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Proc. Natl. Acad. Sci. (India)*. Sect. A. 1981. Vol. 51. N 2. P. 221–227.
- 72. Saxena K. K., Dey A. K. Chrome Azurol S as a spectrophotometric reagent for the determination of ruthenium and rhodium. *Indian J. Chem.* 1969. Vol. 7. N 1. P. 75–76.
- 73. Sabartova J., Herrmannova M., Malat M. et al. Spectrophotometric determination of platinum metals. IV. Determination of rhodium and platinum with Chromazurol
S in the presence of cation-active tensides. *Czech. Chem. Zvesti.* 1980. Vol. 34. N 1. P. 111–117.

- 74. Li Z., Shi L., Peng P. Chrome Azurol S and its application in analytical chemistry. Part II. *Yejin Fenxi*. 1988. Vol. 8. № 2. P. 43–54.
- 75. Чернова Р.К., Гурьев К.И., Большакова Е.Г. Механизм взаимодействия фенолкарбоксилатных кислот трифенилметанового ряда з РЗМ. *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. № 4. С. 688–695.
- 76. Тихонов В.Н., Максимова Т.М. Механизм взаимодействия алюминия с эриохромцианином R. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т. 30. № 12. С. 2338–2341.
- Awadallah R.M., El Haty M.T., Belal A.A. Physicochemical studies on vanadium(V). niobium(V), and tantalum(V) complexes with Eriochrome Cyanine-R and Methylene Blue. *Asian J. Chem.* 1990. Vol. 2. N 2. P. 155–167.
- Jarosz M., Biernat I. Ternary systems of chromium(III) with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants. Spectrophotometric determination of chromium. *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1988. Vol. 33. N 5. P. 685–692.
- 79. Jarosz M. Study of the formation of ternary gallium, indium and thallium(III) complexes with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants. *Chem. Anal. (Warsaw).* 1988. Vol. 33. N 5. P. 675–83.
- 80. Jarosz M. Spectrophotometric determination of some metals using triphenylmethane reagents in the presence of cationic surfactants. *Pr. Nauk. Politech. Warsz. Chem.* 1988. Vol. 45. P. 3–54.
- 81. Jarosz M., Marczenko Z. Spectrophotometric study of reactions of scandium, yttrium and lanthanum ions with some triphenylmethane dyes in the presence of cationic surfactants. *Anal. Chim. Acta.* 1984. Vol. 15. P. 309–317.
- 82. Sikarwar M., Gupta K.D., Saxena K.K. Study chelate formation of ruthenium(III) with eriochromecyanine R. *J. Ind. Council Chem.* 2002. Vol. 19. N 1. P. 19–23.
- 83. Тихонов В.Н. Комплексообразования некоторых элементов с эриохромцианином R. *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 35. № 5. С. 778–782.
- Shigematsu T., Matsui M., Uesugi K. Spectrophotometric determination of palladium with eriochrome cyanine R. *Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto)*. 1972. Vol. 50. N 6. P. 634–644.
- 85. Shrivastawa S. C., Munshi K. N., Dey A. K. Colored chelate of palladium(II) with Eriochrome Cyanine RC. J. Indian Chem. Soc. 1970. Vol. 47. № 10. P. 1013–1014.
- 86. Тихонов В. Н., Петухова Е. А., Вашуркина Е. А. Комплексообразование палладия(II) с эриохромцианином R и цетилтриметиламмонием. *Хим. хим. техн.* 1978. Т. 21. № 1. С. 43–45.

- Duchkova H., Malat M., Cermakova L. Spectrophotometric determination of the platinum metals. Determination of palladium with Eriochrome Cyanine R in the presence of cetylpyridinium bromide. *Czech. Anal. Lett.* 1976. Vol. 9. N 5. P. 487–495.
- 88. Hu J., Xu L., Qian Y., Cai W. Study of the color reaction of palladium with ECR in the presence of CTMAB. *Huaxue Fence*. 1996. Vol. 32. N 1. P. 41–58.
- Sikorska-Tomicka H. Spectrophotometric determination of thiolactams with palladium(II) and Eriochrome Cyanine R. *Chem. Anal. (Warsaw)*. 1985. Vol. 30. N 4. P. 657–663.
- Duchkova H., Cermakova L., Malat M. Spectrophotometric determination of rhodium and palladium in a platinum alloy. *Chem. Listy.* 1977. Vol. 71. N 5. P. 535–537.
- 91. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. Spectrophotometric determination of the platinum metals. I. Determination of tervalent rhodium with Eriochrome Cyanine R in the presence of cetylpyridinium bromide. *Anal. Lett.* 1975. Vol. 8. N 2. P. 115–122.
- 92. Бонішко О., Врублевська Т, Гуль Л. та ін. Взаємодія іонів осмію(IV) з хромазуролом S. *Вісн. Львів. ун-ту.* Сер. хімія. 2006. Вип. 47. С. 99–104.
- 93. Nakayama H., Tachiyashiki S., Ishii M. Preparation of high purity Xylenol Orange and isolation of a new metallochromic dye by cation exchange column chromatography on SP-Sephadex. *Anal. Sci.* 1989. Vol. 5. N 5. P. 619–621.
- Mikhailova V., Sucha L., Suchanek, M. Purification of Xylenol Orange by preparative paper chromatography, and examination of its zirconium complex. *Talanta*. 1984. Vol. 31. N 8. P. 645–647.
- 95. Соловей-Вандерстен О.И., Бонишко О.С., Врублевская Т.Я. Спектрофотометрия ионов платиновых металлов с некоторыми трифенилметановыми красителями. *Укр. хим. журн.* 2007. Т. 73. № 1. С.73–79.
- 96. Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. Комплексоутворення осмію(IV) з ксиленоловим оранжевим. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімія.* 2004. № 44. С.115–119.
- 97. Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е.. Хромазурол S. Свойства. Методы очистки. *Журн. аналит. химии.* 1977. Т. З. № З. С. 519–525.
- 98. Banerji S. K., Dwivedi C. D. Reactions of Chrome Azurol S with hydrogen ions. *Chem. Era.* 1974. Vol. 10. № 11. P. 17–20.
- 99. Немудрук Г. Д., Аревадзе Н. Г., Егизарова Н. В. и др. Некоторые характеристики хромазурола S в качестве фотометрического реагента. *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. № 7. С. 1266–1272.
- 100. Врублевська Т.Я., Бонішко О.С. Спектрофотометрія комплексів Os(IV) з метилтимоловим синім. *Вопр. химии и хим. техн.* 2006. № 1. С. 8–12.

- 101. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух томах. Москва : Химия. 1990. Т. 1. 480 с.
- 102. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. Москва : Мир. 1976. 376 с.
- 103. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. Москва: Мир. 1973. 360 с.
- 104. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград : Химия. 1986. 432 с.
- 105. Shehata H. A., El-Nkhaily S. H., Emara M. M. Thermodynamics of ionization of Eriochrom Black T, Sulfosalicylic Acid and Xylenol Orange in aqueous sodium perchlorate solutions. *Phys. Sci.* 1992. Vol. 4. N 2. P. 147–151.
- 106. Řenàk B., Körbl J. Metallochrome Indikatoren VIII. Physikalischchemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziationskonstanten von xylenolorange. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1959. Vol. 24. P. 797–805.
- 107. Брикун И.К., Козловский М.Т., Никитина Л.В. Гидразин и гидроксиламин и их применение в аналитической химии. А. : А. 1967. С. 95.
- 108. Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. Химия комплексов металлов с гидроксиламином. Москва : Мир. 1977. 230 с.
- 109. Ливингстон С.И. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. / Пер. с англ. О.А.Чельцова-Бебутова. Под. ред. Р.Н. Щелакова. Москва : Мир. 1978. 366 с.
- 110. Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы : Сборник обзорных статей. Москва : Едиториал УРСС. 2003. 592 с.
- 111. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград : Химия. 1978. 392 с.
- 112. Лазарев А.И., Харламов И.П. Справочник химика-аналитика. Москва : Металлургия. 1974. 184 с.
- 113. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. Москва : Изд-во АН СССР. 1962. 264 с.
- Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy. San Francisco: Holden-Day. 1962. 245 p.
- 115. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Application in Coordination, organometallic, and Bioinorganic Chemistry. Fifth Edition. Ney York : John Wiley, Inc. 1997. 384 p.
- 116. Edwards D. A., Richards R. Complexes of copper(I) Acetate. Part I. Complexes with σ-donor ligands. J. Chem. Soc. Dalton. 1975. P. 637–643.

- 117. Szlyk E., Lakomska I., Grodzicki A. Thermal and spectroscopic studies of thr Ag(I) salts with fluorinated carboxylic and sulfonic acid residues. *Thermochim. Acta.* 1993. Vol. 223. P. 207–212.
- Darensbourg D. J., Holtcamp M. W., Khandelwal B. et al. Intramolecular and intermolecular hydrogen bonding in triphenylphosphine derivatives of copper(I) carboxylates, (Ph₃P)₂CuO₂C(CH₂)_nCOOH. *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 333. P. 531–537.
- Wasey A., Bansal R.K., Satake M. et al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and rhodium(III) with 9,10-phenanthrenequinone monoxime after extraction into molten naphthalene. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1983. Vol. 56, N 12. P. 3603–3607.
- Nagahiro T., Nishioka H. Spectrophotometric determination of ruthenium by a column method using 1,10-phenanthroline and ammonium tetraphenylborate supported on microcrystalline naphthalene. *Oriental J. Chem.* 1999. Vol. 15. N 3. P. 399–401.
- 121. Grzedzicki K., Bujewski A. Spectrophotometric determination of ruthenium in complexes containing $[Ru(L-L)_3]^{2+}$ cations, where L-L = 2,2'-dipyridyl or 1,10-phenanthroline. *Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej. Chemia.* 1988. Vol. 958. N 119. P. 147–156.
- 122. Seddon E.A., Seddon R.R. The chemistry of ruthenium. Amsterdam etc. : Elsevier. 1984. 1373 p.
- 123. Вронська Л.В. Вольтамперометрія Ru(IV) в присутності оксикислот та її застосування в аналізі: Дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: 02.00.02. Дніпропетровськ. 1999. 236 с.
- 124. Алимарин И.П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы. Москва : Наука. 1972. 616 с.
- 125. Пилипенко А.Т. Ассортимент реактивов на осмий. Москва : Мир. 1971. 33 с.
- 126. Balcerzak M. Sensitive spectrophotometric determination of osmium with tin(II) chloride and Rhodamine B after flotation using cyclogexan. *Analyst. Cambridge*. 1988. Vol. 113. N1. P. 129–132.
- Balserzak M., Marczenko Z. Study of the system osmium(IV)-chloride-Brilliant Green: extraction-spectrophotometric determination of osmium. *Microchemica* Journal. 1984. Vol. 30. N3. P. 397–403.
- Li Z., Wang J., Xu Q. Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molibdate and rhodamine B in the presence of PVA. *Fenxi Shiyanshi*. 1995. Vol. 14. N 2. P. 18–21.
- 129. Li Z., Zhang F., Wang J. et al. Catalytic spectrophotometric determination of osmium with butylrhodamine B and periodate. *Yejin Fenxi*. 2000. Vol. 20. N 6. P.16–20.

- Li Z., Wang J., Li L. et al. Catalytic spectrophotometric determination of osmium with Ethylrhodamine B and periodate. *Fenxi Kexue Xuebao*. 2000. Vol. 16. N 3. P. 206–210.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate and methylene blue. *Analyt. Chim. Acta*. 1981. Vol. 123. P. 271–277.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium (ruthenium) with thiocyanate and Capri blue. *Microchemical Journal*. 1981. Vol. 26. N 4. P. 452–462.
- Marczenko Z., Balcerzak M., Pasek H. Sensitive flotation–spectrophotometric determination of osmium based on the osmium(IV) chloride- Rhodamine 6G system. *Microchimica Acta*. 1982. Vol. 2.N 5–6. P. 371–381.
- Jaya Sambamurthy, Ramakrishna, Tiruvesaloor Venkatrama. Spectrophotometric determination of osmium by ternary coplex formation with thiocyanate and Rhodamine 6G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1982. Vol. 55. N 8. P. 2633–2635.



4.1. Аналітична характеристика кислотних моноазобарвників та їх використання при визначенні платинідів

Азобарвники – це синтетичні барвники, які містять одну чи кілька груп –N=N–, що зв'язують залишки ароматичних чи гетероциклічних ядер. В аналітичній хімії вони використовуються як кислотно-основні індикатори та реагенти для визначення багатьох неорганічних та органічних сполук. Окремо виділяють кислотні моноазобарвники – водорозчинні натрієві солі ароматичних сульфокислот, які у воді дисоціюють із утворенням забарвленого аніону. Це, наприклад, – тропеолін О, тропеолін ООО-І, тропеолін ООО-ІІ та оранжевий Ж, структурні формули та деякі характеристики яких наведено в табл. 4.1. Кислотними ці барвники називають за технічною номенклатурою відповідно з їх властивостями, особливостями їх застосування під час фарбування, характером зв'язку барвника із субстратом. З огляду на нескладні способи синтезу та фарбування, а також на значну фотохімічну і термічну стійкість, КМАБ є поширеними та доступними реагентами, що використовуються в різних галузях промисловості: як барвники у харчових продуктах, ліках, косметиці, для фарбування природних (вовни, шовку, бавовни) і синтетичних волокон (акрилу, віскози), шкіри, пластмас, паперу, маркування мікробіологічних та гістологічних препаратів [1–3].

Оскільки КМАБ є інтенсивно забарвленими речовинами, то у спектрофотометрії вони є реагентами і аналітами. Завдяки своїй хімічній структурі ці реагенти володіють і комплексоутворюючими, і окисно-відновними властивостями, а тому можуть застосовуватися для кількісного визначення металів та органічних речовин. В літературі відносно небагато відомостей про використання кислотних моноазобарвників ТрО, ТрОООІ, ТрОООІІ та ОЖ як аналітичних реагентів, зокрема, у фотометричному аналізі. Так, за невеликим винятком, майже немає даних щодо їх застосування для спектрофотометричного визначення іонів металів. Описано лише взаємодію ТрО і ТрОООІІ з *Pd(II)*, на основі чого було розроблено досить чутливі та селективні методики визначення *Pd(II)* [4, 5]. Автори визначили, що іони *Pd(II)* з ТрО та ТрОООІІ в кислому середовищі (pH=3,5 та 4,0, відповідно) утворюють досить стійкі комплексні сполуки фіолетового кольору (lg β ~10), тобто реакції контрастні ($\Delta\lambda$ ~100 нм).

Забарвлення майже повністю розвивається після 15 хв відстоювання розчинів реагентів за кімнатної температури. Методами насичення та ізомолярних серій було З'ясовано, що в обох випадках утворюються хелати складу 1:2 (M:R), та запропоновано імовірні структури сполук. Аніонну природу хелатів підтвердили електрофоретично. Чутливість фотометричних методик визначення Pd(II) з ТрО та ТрОООІІ становить 0,085 та 0,026 мкг/см², відповідно, а межі визначуваних концентрацій – 0,5–7,2 мкг/мл. Також описано кінетичну фотометричну методику визначення слідів Mn(II) у лікарських рослинах на основі каталітичного ефекту іонів Mn(II) на реакцію окиснення ТрО перйодатом калію в присутності 1,10-фенантроліну при pH=4,5 (70°C) [6].

ТрО та ТрОООІ застосовують для гравіметричного визначення Ti(IV), Zr(IV) і Hf(IV) [7]. Кожен барвник утворює нерозчинні оранжевого кольору комплекси складу 1:2 для сполук Ті та 1:1 для Zr та Hf. Ваговою формою є оксиди металів, отримані після прожарювання осадів при 800–1000°С.

У працях [8, 9] було досліджено полярографічну поведінку ТрО та ТрОООІ і встановлено, що вони не утворюють комплексів з рідкоземельними елементами. Ті самі дослідники розробили вольтамперометричну методику визначення *Pd(II)* з тропеоліном О в конденсаторах [10]. ОЖ використовують для непрямого фотометричного визначення неорганічних та невеликих органічних аніонів капілярним електрофорезом [11].

	Оранжевий Ж (ОЖ); С. I. 16230	Кислотний Оранжевий 10; (натрієва сіль 7-гідрокси- 8-фенілазо-1,3- нафталендисульфокислоти)	^{PNO^TOS }	Оранжево-червоний порошок	109	478 HM $(z = 2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cM}^{-1})$	pH=11,5-14,0	Жовтий ↔ червоний	[10, 24]
с моноазобарвників	Тропеолін ООО-II (Tp0OOII); С.І. 15510	Оранжевий II; Кислотний Оранжевий 7; (натрієва сіль 4-(2-гідрокси- 1-нафтилазо)- бензенсульфокислоти)		Оранжево-червоний порошок	116	485 HM $(\varepsilon = 2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	pH=11,0-13,0 (pK_=11,4)	Жовтий ↔ червоний	[18–23]
рактеристики кислотних	Тропеолін ООО-I (ТрОООІ); С.І. 14600	Оранжевий I; Кислотний Оранжевий 20; (натрієва сіль 4- (4-гідрокси- 1-нафтилазо)- бензенсульфокислоти)	Hotoros	Червонувато-бурий порошок	Добре розчинний (> 100)	476 HM ($\varepsilon = 1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH=7,4-8,9 (pK_=8,2)	Жовтий ↔ малиново- червоний	[12, 13, 14, 17-20, 25]
Деякі ха	Тропеолін О (ТрО); С.І. 14270	Кислотний Оранжевий 6; Кислотний Жовтий; (натрієва сіль 4-(2,4-дигідрокси- 1-фенілазо)- бензенсульфокислоти)	HO	Оранжево-коричневий порошок	42	387 HM ($\varepsilon = 3 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH=11,1-12,7 (pK_=11,8)	Жовтий ↔ червоно- бурий	[12-16, 25]
	Реагент	Інші назви	Структурна формула	Агрегатний стан та вигляд	Розчинність у воді, г/л	λ_{\max} водного розчину барвника	Інтервал переходу забарвлення	Зміна кольору	Література

Таблиця 4.1

224

Завдяки своїй хімічній природі азобарвники використовують під час аналізу лікарських препаратів, наприклад, ТрОООІ [26–40], ТрОООІІ [41–45] та ОЖ [43, 46, 47] застосовують для екстракційно-фотометричного визначення діючих речовин у антидепресантах, антибіотиках, ліках проти хвороби Альцгеймера, гіпертонії та ін. Аналіз ґрунтується на тому, що в кислому середовищі основна за характером молекула діючої речовини взаємодіє з азобарвником, утворюючи іонні асоціати, які екстрагуються органічним розчинником. Фотометрують забарвлені екстракти продуктів взаємодії навпроти холостої проби при довжині хвилі, близькій до λ_{max} моноазобарвника. У роботах також наводять імовірні схеми взаємодії вказаних КМАБ із аналітами та методом ізомолярних серій встановлюють співвідношення компонентів у іонних асоціатах. Описані методики прості, чутливі (є,~10⁴ моль·л⁻¹·см⁻¹), з позитивними метрологічними характеристиками, і дають змогу аналізувати ліки без відокремлення інших складових ліків, наприклад, наповнювачів, що наявні у готових лікарських формах. ТрОООІІ використовують і для непрямого спектрофотометричного визначення ліків наприклад, деяких антибіотиків [48-50]. Методики базуються на окисненні лікарської речовини відомим надлишком перманганату калію в сульфатнокислому середовищі та фотометричному визначенні кількості непрореагованого КМпО, за реакцією окиснення барвника.

Барвники традиційно використовують для фотометричного визначення вмісту білків у харчових продуктах [51–52], а також у крові та сечі людини, що є важливим для аналітичної біохімії та клінічної медицини [53]. Зокрема, у праці [54] повідомляється про спектрофотометричне дослідження взаємодії ОЖ з білком плазми – альбуміном. Описано методики визначення з ОЖ нанограмових кількостей білків у плазмі та сироватці [55], бобах, сої [56– 59], рибі [58], загального вмісту білків у молочних продуктах [1–3, 60–62], трав'янистих рослинах [63], пшениці та житі [64], картоплі [65–66]. Методики базуються на тому, що у кислому середовищі (pH=0,6–2,0 за наявності буферних розчинів) білок реагує з азобарвником і зв'язує його, внаслідок чого простежується пропорційне зниження оптичної густини барвника при його λ_{max} . Згідно з ЕСП, отриманими після взаємодії ОЖ, ТрОООІ, ТрОООІІ та ТрО з альбуміном, зв'язування зменшує інтенсивність смуги поглинання барвника, а форма спектра залишається без змін [55, 67–69].

Азобарвники належать до тих речовин, що досліджуються у ролі типових молекул-"гостей" під час супрамолекулярної взаємодії їх з молекулами-"господарями", наприклад, циклодекстринами (CD) [70, 71]. Циклодекстрини – це макроциклічні олігосахариди, характерною рисою яких є здатність утворювати стабільні супрамолекулярні сполуки включення з органічними молекулами, що містять ароматичні кільця. Щодо КМАБ, то найбільша кількість публікацій стосується взаємодії CD з ТрОООІІ, а одним з основних методів дослідження таких систем є спектрофотометрія [72–74]. Так, під час додавання CD до водного розчину барвника чітко простежується зниження інтенсивності світлопоглинання при 485 нм (λ_{max} для ТрОООІІ) без зміни форми спектру, причому зменшення оптичної густини залежить від повноти входження молекули барвника в порожнину циклу молекули-"господаря" і відповідного екранування хромофорних груп, які своєю чергою визначаються співмірністю розміра молекули та діаметра порожнини [68]. На відміну від ТрОООІ та ТрОООІІ, реакція ОЖ з СD супроводжується зростанням величини світлопоглинання по всій УФ- та видимій області спектра [75], і такий ефект автори використали для спектрофотометричного визначення ОЖ в межах концентрацій (1,0−4,0)×10⁻⁵ М. Механізм взаємодії з ОЖ вивчали з використанням видимої, УФ- та ІЧ-спектроскопії [75]. У працях [76, 77] запропоновано схеми утворення комплексів ТрОООІ і ТрОООІІ з різними CD. Методами спектрофотометрії та ЯМР визначено, що процес включення відбувається за одностадійним механізмом: гідрофобна ароматична група молекули барвника заходить у гідрофобну порожнину кільця CD, і при утворенні комплексу включення має місце також нековалентна (електростатична, Ван дер Ваальсівська) взаємодія. Співвідношення компонентів у сполуках включення, визначене методом ізомолярних серій, як правило, становить 1:1 [76, 78-82]. На основі взаємодії ТрОООІІ з CD розроблено полярографічну методику визначення цього барвника в межах 1×10⁻⁸–1×10⁻³ М [83].

За результатами спектрофотометричних, мас-спектрометричних і фемтохімічних досліджень стверджують про супрамолекулярну природу взаємодії ТрОООІІ та ОЖ також з білками – альбуміном [54, 68] та синтетичним водорозчинним пептидом циклофаном [84] за типом "гість-господар", причому теж утворюються сполуки включення складу 1:1.

Згідно з літературними відомостями, серед моноазореагентів для визначення осмію використовують лише ПАН, ПАР, ТАР і ТАН–гетероциклічні гідроксилвмісні азосполуки, що взаємодіють з Os(VIII, IV) в кислому або лужному середовищах із утворенням забарвлених комплексних сполук, придатних для екстракційно-фотометричного визначення мікрограмових кількостей осмію [1, 24, 83–85]. Даних про взаємодію іонів Os(IV)з кислотними моноазобарвниками тропеоліном O, тропеоліном OOO-I, тропеоліном OOO-II та оранжевим Ж у літературі немає. Ці реагенти є інтенсивно забарвленими речовинами і завдяки своїй хімічній структурі володіють як комплексоутворюючими, так і окисно-відновними властивостями, а тому є перспективними для фотометричного визначення осмію. Крім того, важливо було дослідити механізми реакцій іонів осмію з азобарвниками, оскільки в публікаціях, що стосуються фотометричного визначення осмію, автори обмежуються визначенням оптимальних умов проведення аналізу, а механізм реакцій осмію з реагентами часто залишається недослідженим.

4.2. Спектрофотометрія сполук Os(IV) з азобарвниками

Спектрофотометричні методики визначення осмію присвячені виявленню його у вищому ступені окиснення, леткість якого вимагає детального контролю. Іншою стійкою сполукою є Os(IV), взаємодія іонів якого з кислотними моноазобарвниками тропеоліном О, тропеоліном ООО-І, тропеоліном ООО-ІІ та оранжевим Ж у літературі немає.

4.2.1. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном O

У слабкокислому середовищі іони Os(IV) з тропеоліном О утворюють забарвлену сполуку темно-жовтого кольору. На рис. 4.1 представлені електронні спектри поглинання розчинів тропеоліну О і забарвленої сполуки Os(IV)–ТрО. Максимальне поглинання барвника простежується за 393 нм. Комплекс максимально поглинає світло також у цій самій області, проте характеризується ще плечем в межах довжин хвиль 475–600 нм. Для фотометричних досліджень вибрали ділянку спектра за 540 нм, де оптична густина реагенту майже дорівнює нулю незалежно від його концентрації.

Комплексна сполука Os(IV)-ТрО у присутності хлориду натрію (крива *I*) та ацетатного буферного розчину (крива *2*) утворюється в широкому інтервалі pH (рис. 4.2). Електронні спектри поглинання розчинів суміші Os(IV) з ТрО та самого реагента, отримані при різних значеннях pH, наведено на рис. 4.2. Максимальний вихід комплексної сполуки Os(IV)-ТрО досягається в інтервалі pH=4,0-6,0 у присутності натрій хлориду та за pH=5,0-5,5 у присутності ацетатної буферної суміші. За цих умов Os(IV) перебуває у формі змішаних аквахлоридних комплексів, більш реакційно здатних до комплексоутворення.



Рис. 4.1. Спектри світлопоглинання розчинів тропеоліну О і сполуки осмію(IV) з тропеоліном О; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ М; pH=5,2; *l*=1 см; $\mathbf{a} - c_{OS(IV)}=3,0\times10^{-5}$ М; $c_{TpO}=4,5\times10^{-5}$ М; $\mathbf{6} - c_{OS(IV)}=4,5\times10^{-5}$ М; $c_{TpO}^{*}=6,0\times10^{-5}$ М (залишкова концентрація азобарвника після взаємодії)



Рис. 4.2. Вплив кислотності середовища на вихід забарвленої комплексної сполуки осмію(IV) з тропеоліном О: $c_{Os(IV)}=4,5\times10^{-5}$ M, $c_{TpO}=9,0\times10^{-5}$ M; l=5 см; $\lambda=540$ нм; $a - C_{NaCl}=0,2$ M; $\delta - c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ M

Відповідно з електронними спектрами поглинання (рис. 4.3), форми існування TpO за pH=1,0–3,0, pH=5,2 та pH=8,0–10,0 відрізняються між собою. У кислому і нейтральному середовищі Os(IV) взаємодіє з TpO із утворенням однієї сполуки. Максимальна різниця світлопоглинання реагента та сполуки Os(IV)–TpO простежується в слабкокислому середовищі (pH=5,2). З метою підтримання сталої кислотності середовища, створення стабільних умов для реакції утворення комплексу та для експресності методики визначення осмію(IV) з тропеоліном О в подальших дослідженнях використовували 0,3 М ацетатну буферну суміш, яка володіє достатньою ємністю в оптимальному для утворення комплексу інтервалі рН середовища.



Рис. 4.3. Спектри світлопоглинання розчинів осмію(IV) з тропеоліном О та тропеоліну О при різних значеннях pH середовища; $c_{OS(IV)}=9,0\times10^{-5}$ M; $c_{TpO}=4,5\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ M; l=1 см

Співвідношення компонентів у комплексній сполуці становить Os(IV):TpO= 3:2 (рис. 4.4), що підтверджується дослідженнями у присутності 0,2 М NaCl [86–87] та значно відрізняється від складу комплексу паладію з цим барвником – 1:2 [5, 4]. Оскільки відомо, що Os(IV) в слабкокислому середовищі (pH=5,2) здатний існувати в поліядерній формі, то таке співвідношення компонентів можна пояснити одночасною наявністю його димерів та мономерів, які взаємодіють з TpO у співвідношенні 1:1. Для одержання комплексу Os(IV) з TpO оптимальним є 1,5- чи 2-кратний надвишок реагенту.

Електронні спектри поглинання для ізомолярної серії розчинів осмію(IV) з тропеоліном О наведені на рис. 4.5. Склад ізомолярного розчину, спектр якого відбувається через ізобестичну точку на ЕСП, та максимально поглинає світло при λ >540 нм, також відповідає співвідношенню компонентів *Os(IV)*:TpO=3:2.

Спектрофотометричні характеристики досліджуваної комплексної сполуки наведені в табл. 4.2.



Рис. 4.4. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV) з тропеоліном О від складу ізомолярного розчину; pH=5,2; λ =540 нм; *l*=2 см;





Рис. 4.5. Спектри світлопоглинання ізомолярної серії розчинів Os(IV) з ТрО; С_{оs(IV)+трО}=1,8×10⁻⁴ M; с_{снзсоон+снзсоола}=0,3 M; pH=5,2; *l*=1 см

Таблиця 4.2

Спектрофотометричні характеристики комплексної сполуки Os(IV) з ТрО

λ, нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ×10 ⁻³ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R	t _{нагр} , хв
540	5,2	2-кратний	2,1	3:2	10

4.2.2. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ

Реакція взаємодії іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ супроводжується утворенням забарвленої комплексної сполуки рожевого кольору. На рис. 3.33 представлені електронні спектри поглинання розчинів барвника і комплексної сполуки Os(IV)–ТрОООІІ у середовищі ацетатного буферного розчину. Для продукту взаємодії Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ характерний максимум світлопоглинання за 495 нм, який багатохромно зсунутий відносно такої ж смуги для барвника на 10 нм, а максимум світлопоглинання при 296 нм гіпсохромно зсунутий на 15 нм (рис. 4.6). Продукт взаємодії іонів Os(IV) з ТрОООІІ характеризується виникненням плеча у видимій області та додаткового максимуму при 380 нм. Оптична густина сполуки Os(IV) з ТрОООІІ за довжини хвилі 340 нм значно перевищує поглинання реагенту за будь-якого надвишку барвника, тому цю ділянку використовують для досліджень.



Рис. 4.6. Спектри світлопоглинання розчинів тропеоліну ООО-ІІ і комплексу *Os(IV)* з тропеоліном ОООІІ; с_{СНЗСООН+СНЗСООМа} =0,5 M; pH=4,8; *l*=1 см; а – с_{Os(IV)}=6,0×10⁻⁵ M; с_{ТрОООІІ}=6,0×10⁻⁵ M; б – с_{Os(IV)}=3,0×10⁻⁵ M; С_{ТрОООІІ}*=3,0×10⁻⁵ M (залишкова концентрація азобарвника після взаємодії)

ЕСП самого ТрОООІІ в межах pH=1,0–10,0 майже не змінюється. Максимальна різниця світлопоглинання реагента та сполуки з Os(IV) простежується в слабкокислому середовищі за рахунок появи нового абсорбційного максимуму за 380 нм. Отримані спектри свідчать, що під час взаємодії Os(IV) з ТрОООІІ в кислому та слабкокислому середовищі утворюється



Рис. 4.7. Спектри світлопоглинання розчинів комплексу *Os(IV)*–ТрОООІІ та тропеоліну ООО-ІІ при різних значеннях pH середовища; c_{Os(IV)}=9,0×10⁻⁵ M; c_{трОООІ}=4,5×10⁻⁵ M; c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5 M; *l*=1 см

одна сполука. Спектрофотометричні характеристики комплексу *Os(IV)*–ТрОООІІ наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Спектрофотометричні характеристики сполуки Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ

λ, нм	pH _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ×10 ⁻³ , л моль ⁻¹ см ⁻¹	M:R	lgβ	t _{нагр} , хв
340	4,8	2-кратний	3,6	1:1	5,7	20

4.2.3. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з оранжевим Ж

Іони Os(IV) утворюють комплексну сполуку з оранжевим Ж рожевого кольору. На рис. 4.8 представлені електронні спектри поглинання розчинів барвника і сполуки Os(IV)–ОЖ. Комплекс Os(IV) з ОЖ характеризується максимумом світлопоглинання при 498 нм, а λ_{max} барвника за цих умов дорівнює 479 нм, тобто простежується багатохромний зсув (λ ~20 нм). Комплексна сполука характеризується широким плечем світлопоглинання при λ >525 нм, де реагент незалежно від його кількості майже не поглинає світло. Тому для досліджень вибрали довжину хвилі 540 нм, за якої оптична густина оранжевого Ж майже



Рис. 4.8. Спектри світлопоглинання розчинів оранжевого Ж і комплексу осмію(IV) з оранжевим Ж; с_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2 M; pH=5,8; *l*=1 см; $a - c_{OS(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; с_{OK}=1,5×10⁻⁵ M; б - с_{OS(IV)}=3,0×10⁻⁵ M; с_{OK}*=4,5×10⁻⁵ M (залишкова концентрація азобарвника після взаємодії)

дорівнює нулю. Це дає можливість використовувати значну кількість барвника стосовно невідомого вмісту осмію під час проведення аналізу складних об'єктів.

Максимальний вихід комплексної сполуки Os(IV) з ОЖ простежується в інтервалі pH=4,8–5,8 на фоні натрій хлориду (рис. 4.9 (1)) та при pH=5,6–6,2 на фоні ацетатного буферного розчину (рис. 4.9 (2)). За такої кислотності



Рис. 4.9. Спектри світлопоглинання розчинів осмію(IV) з оранжевим Ж та оранжевого Ж при різних значеннях pH середовища; $c_{Os(IV)} = 9,0 \times 10^{-5}$ M; $c_{OW} = 4,5 \times 10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa} = 0,2$ M; l=1 см

середовища комплексні іони *Os(IV)* існують у вигляді змішаних аквахлоридів, більш схильних до взаємодії з ОЖ, як і у випадку з ТрОООІІ, ТрО.

ЕСП самого ОЖ в межах pH=2,0–10,0 майже не змінюється, і максимальна різниця світлопоглинання реагенту та сполуки Os(IV)–ОЖ простежується в слабкокислому середовищі (рис. 4.10). Під час взаємодії Os(IV) з ОЖ в слабкокислому та нейтральному середовищі утворюється одна сполука.



Рис. 4.10. Спектри світлопоглинання ізомолярної серії розчинів *Os(IV)* з ОЖ; pH=5,8; *l*=1 см; C_{Оs(IV)+OЖ}=1,8×10⁻⁴ M; С_{сн,соома+Сн,соон}=0.2 М

Зважаючи на те, що ОЖ і сполука Os(IV)–ОЖ є інтенсивно забарвленими речовинами, тому зняли електронні спектри поглинання для ізомолярної серії розчинів осмію(IV) з реагентом (рис. 3.37). Склад ізомолярного розчину, що відбувається через ізобестичну точку та максимально поглинає світло при 530–580 нм, відповідає співвідношенню Os(IV):OЖ=2:1.

Спектрофотометричні характеристики комплексу Os(IV)–OЖ наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

λ, нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ×10 ⁻⁴ , л∙моль ⁻¹ •см ⁻¹	M:R	t _{нагр} , хв
540	5,8	2-кратний	1,1	2:1	30

Спектрофотометричні характеристики комплексної сполуки Os(IV) з оранжевим Ж

4.2.4. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-І

Відповідно з результатами експерименту, в слабколужному середовищі Os(IV) утворює з ТрОООІ забарвлений продукт оранжево-коричневого кольору. На рис. 4.11 представлені електронні спектри поглинання розчинів тропеоліну ООО-І і сполуки Os(IV)–ТрОООІ.



Рис. 4.11. Спектри світлопоглинання розчинів тропеоліну ООО-І і забарвленої сполуки *Os(IV)* з тропеоліном ООО-І; С_{Na,B,O},=0,03 M; pH=8,0; *l*=1 см; а - с_{Os(IV)}=3,6×10⁻⁶ M; с_{ТрОООІ}=4,5×10⁻⁵ M; б - с_{Os(IV)}=3,6×10⁻⁶ M; с_{ТрОООІ} *=3,0×10⁻⁵ M (залишкова концентрація азобарвника після взаємодії)

Забарвлена сполука іонів Os(IV) з ТрОООІ в слабколужному середовищі має максимум світлопоглинання за λ_{max} =478 нм, хоча реагент за цих умов також максимально поглинає за тих самих довжин хвиль. Проте продукт взаємодії Os(IV) з ТрОООІ характеризується ще широким абсорбційним плечем в УФ-області спектра, де світлопоглинання комплексу значно перевищує світлопоглинання барвника. Для спектрофотометричних досліджень ми вибрали довжину хвилі λ =364 нм, яка є у межах плеча абсорбції комплексу.

Комплекс Os(IV) з ТрОООІ утворюється в досить широких межах pH в нейтральному та слабколужному середовищі. Максимальний вихід забарвленої сполуки Os(IV)–ТрОООІ досягається в інтервалі pH=6,5–8,5 у присутності хло-

риду натрію та pH=7,2–8,2 у присутності бури. У цьому випадку Os(IV) перебуває у формі змішаних аквагідроксохлоридних та аквахлоридних комплексів, значно активніших під час взаємодії з органічним реагентом, ніж $[OsCl_{s}]^{2}$.

Форми існування ТрОООІ за pH=2,0–5,0, pH=8,0 та pH=10,0–12,0 відрізняються між собою, а у всій дослідженій області pH Os(IV) взаємодіє з ТрОООІ із утворенням однієї сполуки (рис. 4.12). Максимальна різниця світлопоглинання реагента та продукту взаємодії Os(IV) з ТрОООІ простежується в слабколужному



Рис. 4.12. Спектри світлопоглинання розчинів *Os(IV)* з ТрОООІ та тропеоліну ООО-І при різних значеннях pH середовища; *l*=1 см; $c_{Os(IV)} = 1,0 \times 10^{-5}$ M; $c_{TpOOOI} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $C_{Na_{2}B_{2}O_{2}} = 0,03$ M

середовищі (рН 8,00).

Спектрофотометричні характеристики забарвленої сполуки Os(IV) з тропеоліном ООО-І наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Спектрофотометричні характеристики комплексу Os(I	V)
з тропеоліном ООО-І	

λ, нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ×10 ⁻⁴ , л моль ⁻¹ см ⁻¹	M:R	lgβ	t _{нагр} , хв
364	8,0	12-кратний	2,3	1:4	17,2	30

Отже, іони Os(IV) взаємодіють з кислотними моноазобарвниками ТрОООІІ, ТрО та ОЖ з утворенням забарвлених сполук у слабкокислому середовищі, та з ТрОООІ в слабколужному середовищі під час нагрівання на киплячій водяній бані (~98°С), які створюються різними реагентами та в певному порядку їх введення з метою визначення оптимальних умов отримання забарвлених комплексних сполук осмію(IV) з КМАБ.

4.2.5. Спектрофотометрія іонів Os(IV) з конго червоним

Спектрофотометрично з'ясовано, що у водних та водно-спиртових середовищах Os(IV) з конго червоним утворює забарвлену сполуку синьофіолетового кольору. Забарвлена сполука осмію(IV) з конго червоним характеризується широкою смугою поглинання у видимій ділянці спектра, електронний спектр поглинання якої показано на рис. 3.40. Як видно з рис. 4.13, реагент максимально поглинає світло при $\lambda_{max} = 340$ нм. Досліджувана сполука осмію за умов фотометрування утворюється з незначним багатохромним зсувом: максимальна інтенсивність світлопоглинання розчину комплексу Os(IV)-КЧ порівняно зі спектром КЧ зміщується та простежується при $\lambda_{max} = 330$ нм, $\Delta \lambda_{max} = 10$ нм. Окрім того, на спектрі забарвленої сполуки Os(IV)-КЧ виникає широке плече світлопоглинання-в межах довжин хвиль 400-500 нм. Спектри світлопоглинання з 1,5-кратним надлишком барвника зняті відносно води. Якщо вимірювати оптичну густину комплексу Os(IV)-КЧ відносно "сліпої" проби (крива 3), спектр сполуки характеризується максимумом при λ_{max}=460 нм. Оскільки найбільшу різницю в інтенсивностях світлопоглинання реагенту та комплексу (рис. 4.13) спостерігали в ділянці плеча світлопоглинання, то усі подальші дослідження ми проводили за довжини хвилі 440 нм або 490 нм. Це також узгоджується зі спектром поглинання комплексу, одержаного відносно "сліпої" проби.



Рис. 4.13. Спектри світлопоглинання розчинів конго червоного та комплексу Os(IV) з конго червоним, $c_{Os(IV)} = 1,5 \times 10^{-5}$ M, $c_{KY} = 2,4 \times 10^{-5}$ M, pH = 3,5, $\mu = 0,01$, l = 1 см: 1 – реагент, 2 – комплекс (відносно води), 3 – комплекс (відносно реагенту)

Спектрофотометричні дослідження взаємодії Os(IV) з КЧ показали існування комплексної сполуки у широких межах кислотності середовища у присутності натрій хлориду та натрій нітрату (рис. 4.14). Максимальне значення рН під час комплексоутворення у системі Os(IV)–КЧ– $NaNO_3$ становить 3,5. Проте при рН > 3,5 вихід продукту реакції зменшується, що можливо пов'язане із сповільненням швидкості взаємодії компонентів. На всьому інтервалі рН спостерігаються дві лінійні ділянки при рН=4,0–5,0 та рН=5,5–6,5, які на наш погляд, пов'язані з кислотно-основними властивостями реагенту, інтервали зміни його забарвлення мають місце при рН=3,0–5,2, рН ≥ 7,0. Тому оптимальне значення рН у цьому середовищі рН_{олт} 3,5 та 4,0.

Реакція взаємодії іонів Os(IV) з КЧ у хлоридному середовищі (рис. 4.14, крива 1) відбувається у вужчій області рН (2,5–6,0). Максимальний вихід комплексної сполуки простежується в інтервалі рН = 3,7–4,4. Подальші дослідження проводили при рН_{опт} = 4,0. За рН<2,5 у розчині КЧ у присутності хлорид-іону спостерігали висолювання барвника, що заважало проводити фотометричні визначення, що узгоджується із залежністю 1, 3 (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Вплив концентрації гідроген-іонів на максимальний вихід забарвленої сполуки Os(IV) з конго червоним, $\mu = 0,01, \lambda = 490$ нм, $t_{\text{нагр}} = 10$ хв, l = 3 см: 1–на фоні натрій хлориду, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ М, $c_{KY} = 3,2 \times 10^{-5}$ М; 2–на фоні натрій нітрату, $c_{Os(IV)} = 1,5 \times 10^{-5}$ М, $c_{KY} = 2,3 \times 10^{-5}$ М; 3–на фоні натрій хлориду, $c_{Os(IV)} = 1,5 \times 10^{-5}$ М, $c_{KY} = 8,0 \times 10^{-5}$ М

Забарвлена комплексна сполука Os(IV)–КЧ у хлоридному середовищі при pH = 3,5 утворюється зі співвідношенням Os(IV):КЧ = 1:1. Аналогічні дані одержали у присутності 15 об'ємних часток етанолу. Реакція взаємодії іонів Os(IV) з КЧ відбувається як за кімнатної температури (18–25)°С, так і під час нагрівання на водяній бані (95–98)°С. Оптична густина комплексної сполуки не змінюється впродовж 3–4 діб зберігання розчинів. Проте взаємодію осмію з КЧ у водно-спиртовому середовищі краще проводити за кімнатної температури, оскільки під час кип'ятіння розчинів простежується їх бурхливе википання.

Умовні константи стійкості комплексу Os(IV) з КЧ обчислені за даними ізомолярних кривих (lg β = 5,16(±0,08)) та підтверджені білогарифмічною залежністю (lg β = 5,20(±0,12)) (рис. 5.12). Одержані значення lg β добре корелюють між собою. Для комплексної сполуки Os(IV)–КЧ, яка утворюється за pH=3,5, ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання розрахований за ізомолярною кривою та визначений рівним ε_{490} = 1,2×10⁴ л·моль⁻¹·см⁻¹, що свідчить про високу чутливість цієї реакції порівняно з досліджуваними комплексними сполуками іонів Os(IV) з ТФМБ.

4.3. Імовірні структурні формули продуктів взаємодії осмію(IV) з азобарвниками

Механізм взаємодії Os(IV) із КМАБ вивчений методами спектрофотометрії, ІЧ-спектроскопії, вольтамперометрії, потенціометрії, електрофорезу. Також застосований осцилополярографічний метод для дослідження процесів відновлення комплексів Os(IV) із КМАБ. З'ясовано, що процес відновлення сполук є незворотним, результати вольтамперометричних досліджень виявилися перспективними для розробки методик непрямого осцилополярографічного визначення осмію(IV) за зменшенням піку азогрупи КМАБ або за КСВ в середовищі ацетатного буферного розчину. Під час взаємодії осмію(IV) з ТрОООІІ, ТрО та ТрО він відновлюється до Os(III), окиснюючи азобарвник до відповідної азоксисполуки, з подальшим утворенням забарвлених координаційних сполук. Під час взаємодії Os(IV) з ТрОООІ відбувається каталітичне окиснення азобарвника розчиненим киснем, що супроводжується розривом азогрупи.

КМАБ містять у своїй структурі сульфо- та гідроксогрупи, а також азогрупу, яка після редокс-взаємодії з Os(IV) перетворюється на азоксигрупу. Як відомо, осмій характеризується спорідненістю до атомів *S*, *O* та *N* [3]. Тому очевидно, що комплексоутворення реагентів з відновленим Os(III) буде відбуватися по одній чи кількох із перелічених груп.

ІЧ-спектри реагентів та комплексних сполук, які наведено на рис. 4.23– 4.26, знято в діапазоні 2000–400 см⁻¹. В області 4000–2000 см⁻¹ знаходяться дуже інтенсивні смуги поглинання валентних коливань =С–Н ароматичного ядра (3068 см⁻¹), валентних та деформаційних коливань ОН-групи ароматичного ядра (3700–3584 см⁻¹), зміни яких на спектрах для нашого дослідження малоінформативні, крім того, у цій ділянці на них накладається дуже широка смуга коливань молекул гігроскопічної та кристалізаційної води [88–91].

Методика отримання сполук Os(IV) з КМАБ у твердому стані для дослідження методом IЧ-спектроскопії

Стандартний хлоридний розчин Os(IV) та розчини азобарвників з концентрацією 7,5×10⁻³ М змішували у співвідношенні 2:1, відповідно, для максимального зв'язування азосполук, доводили pH розчинів до оптимальних значень для кожного реагента за допомогою розчинів *HCl* і *NaOH* і нагрівали на киплячій водяній бані впродовж 10–30 хв залежно від реагента. Отримані розчини переносили у чашки Петрі, випаровували за кімнатної температури до утворення сухого залишку. Наважку 2 мг сухого продукту розтирали з 200 мг ретельно подрібненого та просушеного при 120°С. Суміш ретельно розтирали в агатовій ступці до гомогенності. Отриманою сумішшю заповнювали сталеву форму для отримання диска діаметром 13 мм і пресували при тиску ~800 Мпа. Отримані таблетки вважали придатними для випробування, якщо вони під час візуального огляду були однорідними і прозорими, після чого поміщали їх у кюветне відділення IЧ-спектрометра і знімали IЧ-спектри в діапазоні 4000–400 см⁻¹, з роздільною здатністю 4 см⁻¹.

На IЧ-спектрах КМАБ та продуктів їх взаємодії з Os(IV) чітко простежуються інтенсивні смуги за 1500–1480 см⁻¹, які відповідають С–Н-коливанням ароматичного ядра. Також на спектрах проявляються смуги різної інтенсивності за ~1225, ~1420–1410, ~1575 см⁻¹, що відповідають коливанням ароматичної азогрупи [88–93], але на спектрах продуктів їх інтенсивність є значно меншою, причому чітко виражені на спектрах барвників смуги при ~1330 см⁻¹, що також відповідають коливанням азогрупи, зовсім не проявляються на спектрах продуктів. Натомість на спектрах продуктів взаємодії Os(IV) з КМАБ виникають малоінтенсивні смуги при ~1270 см⁻¹, які характеризують коливання зв'язку –С–N= ароматичної азоксигрупи N=N→O [93]. Відповідно з [94], коливанно –N=N– азоксигрупи також відповідає смуга при 1375 см⁻¹, що на спектрах комплексів Os(IV) з ТрОООІІ, ТрО та ОЖ проявляється новою інтенсивною смугою при 1384 см⁻¹ внаслідок утворення координаційного зв'язку з осмієм.

На спектрах продуктів взаємодії Os(IV) з ТрОООІ смуга за 1384 см⁻¹ маловиражена, а інтенсивність коливань азогрупи за 1547 та 1406 см⁻¹,

спричинена, очевидно, непрореагованим барвником, дуже незначна, що підтверджує розрив азогрупи барвника. Коливання сульфогруп досліджуваних КМАБ проявляються на ІЧ-спектрах у різних ділянках, зокрема за 1200–1040 см⁻¹ (валентні коливання) та в області "відбитків пальців" за 750–600 см⁻¹ [89, 90], положення та інтенсивність яких змінюється тією чи іншою мірою на спектрах різних продуктів. Однак детально аналізувати смуги, на наш погляд, було недоречно, оскільки одночасне координування осмію через азокси- і сульфогрупу азореагента є стерично утрудненим.



Рис. 4.23. ІЧ-спектри тропеоліну ООО-ІІ та комплексу Os(IV) з ТрОООІІ



Рис. 4.24. IЧ-спектри тропеоліну О, комплексу Os(IV) з тропеоліном О

241



Рис. 4.25. IЧ-спектри оранжевого Ж, комплексу Os(IV) з оранжевим Ж



Рис. 4.26. IЧ-спектри тропеоліну ООО-І та продукту взаємодії *Os(IV)* з тропеоліном ООО-І

Дані ІЧ-спектроскопії, а саме: поява нових максимумів на ІЧ-спектрах продуктів, підтвердили утворення координаційних сполук осмію з тропеоліном ООО-ІІ, тропеоліном О та оранжевим Ж, окисненими до відповідних азоксисполук.

Згідно з результатами, описаними у розділах 3.1–3.4, 4.1–4.7, можемо запропонувати схему взаємодії *Os(IV)* ТрОООІІ, ТрО та ОЖ (4.1, 4.2) і структури комплексних сполук осмію з цими азобарвниками (рис. 4.15–4.18).

$$Os^{4+} + \bar{e} \to Os^{3+} \tag{4.1}$$

$$\underset{R_1 \longrightarrow N}{\overset{[0]}{\longrightarrow} R_1 \longrightarrow N} \overset{O}{\underset{N}{\longrightarrow} R_2}$$
(4.2)



Рис. 4.15. Імовірна структура комплексу *Os*-ТрОООІІ, де X – координовані *Cl-*, *OH*--іони чи аква-групи



Рис. 4.16. Імовірна структура комплексу Оs–ОЖ, де X – координовані *Cl⁺, OH*-іони чи аква-групи

Згідно з попередніми дослідженнями з'ясовано, що взаємодія ТрОООІ з осмієм(IV) супроводжується каталітичним деструктивним окисненням (частковим знебарвленням) азобарвника розчиненим киснем. У водному середовищі, що містить розчинений кисень, окисниками є радикальні часточки ('OH, пара $O_2^{-\prime}/HO_2^{-\prime}$ супероксид аніон/пергідроксил радикал), які атакують основний хромофор молекули азобарвника, а саме: місток –C–N=N–C–, що зв'язує дві ароматичні групи, і спричиняє необоротний розрив зв'язку –N=N–[94]. Залиш-



Рис. 4.17. Імовірна структура комплексу Os–ТрО, де X – координовані *Cl⁻, OH*-іони чи аква-групи

кові нітрогеновмісні ароматичні молекули вже не володіють значною абсорбцією у видимій області, а натомість виявляють характеристичне світлопоглинання у ближній УФ-області при λ <400 нм [94], що цілком узгоджується з отриманими експериментальними результатами. Тому відповідно до наших досліджень та даних [94–97], можемо запропонувати схему та продукти взаємодії ТрОООІ з розчиненим киснем повітря у присутності *Os*(*IV*) (рис. 4.18).



Рис. 4.18. Схема та продукти каталітичного окиснення тропеоліну ООО-І у присутності іонів Os(IV)

У досліджуваному інтервалі pH=3,5–4,0 є одна форма KЧ, $R(NH_2)_2^{-2}$ [6,26], у хлоридних розчинах Os(IV) за даних умов містить дві форми – $[OsCl_6]^{2-1}$ та $[Os(H_2O)Cl_5]^{-1}$, які беруть участь у комплексоутворенні з депротонованою формою ліганду хіноїдної структури, координування відбувається через одну з азо-груп реагенту.

Заряд сполуки Os(IV) з КЧ досліджували електрофоретичним методом. Визначено, що комплекс Os(IV)–КЧ при pH = 3,5 має незначний від'ємний заряд, який близький до нейтрального. На підставі квантово-механічних розрахунків на атомах нітрогену азогруп локалізовані однакові заряди, тому осмій може рівноцінно утворювати координаційні зв'язки з кожною азогрупою. На рис. 4.19 запропоновано гіпотетичну структурну формулу досліджуваної сполуки по одній азогрупі.



Рис. 4.19. Імовірна структурна формула комплексу Os(IV) з конго червоним, pH = 3,5, де X – координовані *СГ*, *ОН*–іони, H_2O

4.4. Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення осмію(IV)

Інтенсивність світлопоглинання забарвлених сполук платинідів з азобарвниками – КЧ, ТрО, ТРООО, ОЖ та металоіндикатором–тироном лінійно залежить від концентрації іонів осмію(IV) у розчині.

4.4.1. Метрологія комплексоутворення осмію(IV) з азобарвниками

Величина аналітичного сигналу при визначенні осмію(IV) з ТрОООІІ, ТрО, ОЖ та ТрОООІ лінійно залежить від концентрації аналіту в розчині. Метрологічні характеристики розроблених методик фотометричного та спектрофотометричного визначення осмію з азореагентами наведено в табл. 4.6 та 4.7, відповідно. Методики фотометричного та спектрофотометричного визначення Os(IV) з кислотними моноазобарвниками характеризуються широкими межами лінійності: до двох порядків концентрацій аналіту,– непоганою відтворюваністю та експресністю (процедура визначення осмію триває 40–60 хв залежно від реагента), що забезпечується використанням у якості реакційного середовища буферних розчинів з достатньою ємністю, а за чутливістю ці методики переважають майже всі відомі спектрофотометричні методики визначення осмію. За величиною мінімальної визначуваної концентрації досліджувані КМАБ можна розташувати у такий ряд: TpO > TpOOOII > OK > TpOOOI (табл. 4.5 та 4.6). Варто зазначити, що фотометрична методика на основі взаємодії Os(IV) з TpOOOI на порядок чутливіша за інші розроблені нами методики та характеризується дуже високою чутливістю–на рівні нанограмових кількостей осмію, і отже успішно конкурує з відомими каталітичними методами визначення осмію, зважаючи на доступність та простоту виконання.

Таблиця 4.6

Реагент	TpOOOII	ТрО	ОЖ	TpOOOI
$c_{p_{ear}} \times 10^4$, M	1,5	3,0	1,8	0,8
λ, нм	340	540	540	364
Межі лінійності, мкг/мл	0,2–11,5	0,5–22,0	0,03-2,90	0,005-0,150
Рівняння графіка,	ΔA=0,039+	ΔA=0,034+	ΔA=0,042+	ΔA=0,035+
с _{оs} , мкг/мл	+0,066×c _{0s}	$+0,034 \times c_{0s}$	$+0,257 \times c_{0s}$	$+2,950 \times c_{0s}$
с _{тіп} , мкг/мл	0,07	0,2	0,01	0,002
с _" , мкг/мл	0,23	0,5	0,04	0,006
m _s , мкг/см ²	0,05	0,3	0,03	0,008
R	0,9991	0,9994	0,9998	0,9992

Метрологічні характеристики фотометричного визначення Os(IV) з кислотними моноазобарвниками; n=5; P=0,95

де с_{тіп} – межа виявлення; с_н – межа визначення; т_s – коефіцієнт Сендела; R – коефіцієнт кореляції *Таблиця 4.7*

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Os(IV) з кислотними моноазобарвниками; n=5; P=0,95

Реагент	TpOOOII	ТрО	ОЖ	TpOOOI
$c_{p_{ear}} \times 10^4$, M	1,8	2,4	2,4	1,8
λ, нм	290	275	540	364
Межі лінійності, мкг/мл	0,3–17,2	1-50	0,2–13,0	0,05-3,80
Рівняння графіка,	ΔA=0,017+	ΔA=0,009+	ΔA=0,012+	ΔA=0,025+
с _{оs} , мкг/мл	$+0,042 \times c_{0s}$	+0,015×c _{0s}	$+0,055 \times c_{0s}$	$+0,121 \times c_{0s}$
с _{тіп} , мкг/мл	0,1	0,6	0,07	0,04
с", мкг/мл	0,4	1,5	0,23	0,10
m _s , мкг/см ²	0,02	0,2	0,03	0,008
R	0,9992	0,9996	0,9993	0,9997

де c_{\min} – межа виявлення; c_{μ} – межа визначення; m_{s} – коефіцієнт Сендела; R – коефіцієнт кореляції

У табл. 4.8 подано порівняльну характеристику запропонованих фотометричних методик визначення осмію з кислотними моноазобарвниками з відомими методиками. Методики з КМАБ успішно конкурують як із нещодавно розробленими фотометричними методиками (з ксиленоловим оранжевим, гідразидом родаміну С, 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном), так і з добре відомими (з використанням тіо- та селеносечовини, нітрозо-Rсолі, 1-нафтиламін-4,6,8-трисульфонової кислоти), тобто переважають їх за чутливістю та інтервалом визначуваних концентрацій.

Таблиця 4.8

Реагент	Визначувана форма	λ, нм	Межі лінійності, мкг/мл	с _{min} , мкг/мл
Тропеолін ООО-II	Os(IV)	340	0,2–11,5	0,07
Тропеолін О	Os(IV)	540	0,5–22,0	0,2
Оранжевий Ж	Os(IV)	540	0,03-2,90	0,01
Тропеолін ООО-І	Os(IV)	364	0,005–0,150	0,002
Ксиленоловий оранжевий [101]	Os(IV)	500	2-30	0,5
Гідразид родаміну С [108]	Os(VI)	566	2-16	0,5
3-Метил-2,6-димеркапто- 1,4-тіопірон [102-107]	Os(VI)	360	1–10	0,4
Селеносечовина [109]	Os(VIII,VI,IV)	600	2-60	1
Тіосечовина [1]	Os(VIII, IV)	480	8–40	5
Нітрозо-R-сіль [110]	Os(VIII)	520	0,8–15,0	0,5
1-Нафтиламін-4,6,8-три- сульфонова кислота [111]	Os(VI)	555	0,1-8,0	0,05

Порівняльна характеристика фотометричних методик визначення осмію з кислотними моноазобарвниками з деякими відомими методиками

4.5. Методики визначення іонів Os(IV) з азобарвниками

Методика визначення іонів осмію(IV) з конго червоним

Відбирали аліквотну частину досліджуваного розчину Os(IV) в межах (0,5–0,8)×10⁻⁵ М у кінцевому об'ємі, переносили у колбу ємністю 25 мл, додавали 1,0–2,0 мл 6,0×10⁻⁴ М конго червоного та 2,5 мл 0,1 М *NaCl*. Встановлювали pH = 3,5 за допомогою розведених розчинів *NaOH* та *HCl* (перегн.). Вимірювання

інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння проводили через 10 хв після нагрівання при λ = 490 нм у кюветі з l = 3–5 см, коли спостерігали максимальну різницю в інтенсивностях світлопоглинання (ΔA). Концентрацію *Os(IV)* знаходили способом градуйованого графіка.

Методика визначення іонів осмію(IV) з тропеоліном О

У колбу ємністю 25,0 мл вносили (1,0–5,0) мл розчину із вмістом Os(IV) у межах концентрацій (0,5–5,0)×10⁻⁵ М, додавали 3,75 мл 5,0×10⁻⁴ М ТрО, 2,5 мл ацетатного буферного розчину з pH=5,2. Доливали дистильовану воду до позначки, перемішували. Досліджуваний розчин та розчин порівняння поміщали у киплячу водяну баню, нагрівали впродовж 10 хв. Після охолодження розчинів вимірювали інтенсивність світлопоглинання осмію(IV) навпроти розчину порівняння при $\lambda = 540$ нм у кюветі з l = 5 см.

Методика визначення іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-ІІ

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 3,0 мл 4 М ацетатного буферного розчину з pH=4,8, додають 5,0 мл 7,5×10⁻⁴ М розчину ТрОООІІ і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,2–11,5 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Перевіряють кислотність середовища отриманого розчину на pH-метрі, підводять до pH=4,8 за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за λ =340 нм, *l*=3 см після 20 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані і охолодження до кімнатної температури. Концентрацію *Os(IV)* знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком чи способом домішок.

Mетодика визначення іонів Os(IV) з тропеоліном O

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 5,0 мл 1,3 М ацетатного буферного розчину з pH=5,2, додають 5,0 мл 7,5×10⁻⁴ М розчину TpO і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,5–22,0 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Перевіряють кислотність середовища отриманого розчину на pH-метрі, підводять до pH=5,2 за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірювали інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за λ =540 нм, *l*=5 см після 10 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані і охолодження до кімнатної температури. Концентрацію *Os(IV)* знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок.

Методика визначення іонів Os(IV) з оранжевим Ж

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 2 М ацетатного буферного розчину з pH=5,8, додають 6,0 мл $7,5 \times 10^{-4}$ М розчину ОЖ і вносять аліквоту

досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,03–2,90 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Перевіряють кислотність середовища отриманого розчину на pH-метрі, підводять до pH=5,8 за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за λ =540 нм, *l*=3 см після 30 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані і охолодження до кімнатної температури. Концентрацію Os(IV) знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок.

Методика визначення іонів Os(IV) з тропеоліном ООО-І

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 7,5 мл 0,1 М розчину натрій тетраборату, додають 2,5 мл 7,5×10⁻⁴ М розчину ТрОООІ і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,005–0,150 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Підводять кислотність середовища отриманого розчину на рН-метрі до рН=8,0 за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за λ =364 нм, *l*=3 см після 30 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані і охолодження до кімнатної температури. Концентрацію *Os(IV)* знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок.

4.6. Аналітична характеристика тирону

У фотометрії широко використовуються реакції взаємодії іонів металів з органічними реагентами, зокрема з безбарвними. Утворені сполуки характеризуються значною контрастністю та стійкістю. Окрім того, реакції

з такими реагентами досягають більш високу чутливість, ніж із забарвленими. До безбарвних реагентів зачислюють сульфосаліцилову кислоту, саліцилову кислоту, а також тирон (Tir) [109–113]. Тирон – один з найпростіших похідних бензолу з двома функціонально аналітичними гідроксильними та сульфогрупами (рис. 4.19). В аналітичній хімії його застосовували спершу як маскувальний реагент, розчини якого є безбарвними та прозорими.





Для фотометричного визначення *Os(IV)* запропоновано низку реагентів, зокрема, селеносечовину, антранілову кислоту, сульфофталеїн, барвники трифенілметанового ряду (родамін Б, родамін G, діамантовий зелений, малахітовий зелений–для екстракційно-фотометричного визначення). Однак потреба у простих високочутливих методиках залишається відкритою. Дані про використання тирону як фотометричного реагенту для визначення *Os(IV)* наведені у праці [109]. Спектрофотометричні характеристики цієї сполуки (молярний коефіцієнт світлопоглинання, оптимальне співвідношення М : R, нижня визначувана концентрація та інше) описані частково, що утруднює використання його для розробки спектрофотометричної методики визначення осмію(IV).

4.6.1. Спектрофотометрія Os(IV) з тироном

Автори праці [109] з'ясували, що іони осмію(IV) утворюють забарвлену сполуку жовто-салатового кольору. Ми підтвердили існування цієї сполуки, що дало підставу досліджувати її. Вивчення взаємодії тирону з *Os(IV)* як простішого реагенту спланували з метою полегшення подальшого пояснення взаємодії осмію зі складними реагентами.

Основна властивість всіх забарвлених сполук, у тому числі Os(IV) з тироном, — здатність до поглинання світла в межах певних довжин хвиль, електронний спектр поглинання цієї сполуки наведено на рис. 4.20.



Рис. 4.20. Спектри світлопоглинання комплексної сполуки Os(IV) – тирон та реагенту, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ M}, c_{Tir} = 6,1 \times 10^{-5} \text{ M}, \mu = 0,1, \text{ pH} = 9,5,$ $t_{_{\text{нагр.}}} = 7 \text{ xB}, l = 1 \text{ см: } l - \text{розчин тирону; } 2 - \text{розчин комплексної сполуки}$

Максимуми світлопоглинання комплексу Os(IV) – тирон спостерігаються за довжин хвиль 445 та 485 нм. За тих самих умов реагент у співмірних концентраціях майже не поглинає світло, оскільки розчин тирону за такої концентрації $(10^{-4}-10^{-5} \text{ M})$ – безбарвний, тому контрастність реакції комплексоутворення відносно органічного реагенту є високою. Проте коефіцієнт світлопоглинання сполуки при довжині хвилі $\lambda_{max} = 445$ нм є вищим, ніж за $\lambda_{max} = 485$ нм, тому всі подальші дослідження ми виконували за $\lambda = 440$ нм (світлофільтр).

Комплекс утворюється в широких межах кислотності середовища (pH = 5,5–12,0) (рис. 4.21) та добре узгоджуються з даними описаними у джерелі [109]. Цей момент ми використали під час розробки методик аналізу. Оптимальне значення pH (pH_{опт}) для дослідження процесу комплексоутворення Os(IV) з тироном становить pH = 9,0–10,5, де простежується максимальна і лінійна ділянка впливу кислотності середовища.



Рис. 4.21. Залежність інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV) з тироном від кислотності середовища, $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5}$ M, $c_{Tir} = 6,1 \times 10^{-5}$ M, $t_{Harp.} = 7$ хв, l = 3 см, $\lambda = 440$ нм, $\mu = 0,1$

Фотометрична реакція взаємодії Os(IV) з тироном за кімнатної температури відбувається повільно: максимальної інтенсивності світлопоглинання комплексу не вдалося досягти після 24 годин зберігання розчину, а під час нагрівання розчинів на водяній бані (98°С) максимальна інтенсивність світлопоглинання сполуки досягається впродовж 5–7 хв. Причина швидкого утворення комплексу Os(IV)-тирон при нагріванні пов'язана з нижчими магнітними моментами сполук осмію(IV) (1,2–1,7 м.Б.) за кімнатної температури, внаслідок високої константи спін-орбітальної взаємодії, наприклад, для електронної конфігурації ($t_{2,2}$)⁴ платинідів магнітний момент становить 2,5 м.Б. [114].

Методом ізомолярних серій експериментально З'ясовано, що у розчині простежується утворення комплексної сполуки зі співвідношенням *Os*:тирон = 1:3. Умовна константа стійкості сполуки $\beta_3 = (\pm 0,25)2,09 \times 10^{13}$. Ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленої сполуки зі співвідношенням 1:3 дорівнює $\varepsilon_{440} = 1,71 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

На процес комплексоутворення Os(IV) з тироном вказують також зміни у полярограмах розчинів комплексу осмію(IV) та реагенту (рис. 4.22). Попередньо нам не вдалося зафіксувати каталітичних полярографічних хвиль відновлення водню у хлоридних розчинах Os(IV). Для осмієвих розчинів характерною була поява полярографічних кривих за потенціалів $-0,5 \div -0,6B$ у межах кислотності середовища pH=1,0–2,0. Вольтамперометричні криві вдалося зафіксувати лише на першій – другій краплі (рис. 3.4). Форма зафіксованих полярограм та значення потенціалу відновлення є близькими до значень потенціалів відновлення, характерних для розчинів рутенію(IV) (-0,408; -0,590B), що є непрямим доказом існування іонів осмію у ступені окиснення +4 в цих умовах. Відсутність синхронізації (зменшення) полярографічних кривих для розчинів Os(IV) та повне їх зникнення з часом полярографування ми пов'язуємо зі спадом концентрації Os(IV) у розчині внаслідок його хімічної взаємодії з матеріалом електроду.

З рис. 4.23 видно, що розчин тирону відновлюється на ртутному крапаючому електроді (р.к.е.), утворюючи при цьому три піки. Під час введення до розчину реагенту іонів Os(IV) на полярограмі простежується зсув першого піку в катодну область ($E_1 = -0,47B$) та третього піку тирону в анодну область ($E_3 = -1,08B$), причому вигляд третього піку відповідає адсорбційному процесу відновлення сполуки, висота піку зростає, очевидно, ця хвиля відповідає за взаємодію Os(IV) з тироном з утворенням стійкої полярографічно активної сполуки. Це дає підстави передбачити можливість аналітичного визначення Os(IV) у лужному середовищі (pH = 9,5).

За ЕСП реакція взаємодії іонів Os(IV) з тироном відбувається з утворенням комплексної сполуки, забарвлення якої зумовлено $\pi^* - \pi$ -переходами в молекулі барвника під час його взаємодії з Os(IV). Відомо, що молекула тирону утворює дві форми залежно від кислотності середовища. При підвищенні pH сульфота гідроксильні групи дисоціюють, а гідрохінонна рівновага зміщується у бік утворення хінонгідразонної форми. Поява у спектрі світлопоглинання комплексу осмію двох максимумів дає підставу вважати, що у розчині одночасно існують


Рис. 4.22. Вольтамперограми процесу відновлення тирону у присутності іонів Os(IV), $c_{Os(IV)} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ M}, c_{Tir} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}, pH = 9,5,$ $t_{_{\text{нагр.}}} = 7 \text{ xB}, \tau_{_{\text{продув.}}} = 20 \text{ xB}: 1- розчин тирону; 2-розчин комплексу}$



Рис. 4.23. Вольтамперограма (1–2 крапля Hg) хлоридних розчинів Os(IV), pH = 1,5, $c_{Os(IV)} = 10^{-3}-10^{-4}$ M, $c(NaClO_4; NaCl; NaNO_3; CH_3COOH) = 0,16$ M

сполуки, в утворенні яких беруть участь різні форми тирону (недисоційованої та хіноїдної) за даних умов фотометрування.

Фотометрична реакція осмію з тироном як і з його аналогом-пірокатехіном відбувається за участю двох гідроксильних груп [115]. Порівняння спектрофотометричних характеристик сполук *Os(IV)* з тироном та пірокатехіном дає підставу зазначати, що процес комплексоутворення осмію(IV) з тироном порівняно з пірокатехіном характеризується вищою контрастністю, чутливістю та міцністю, що є суттєвою перевагою тирону в аналітичній практиці осмію.

4.6.2. Імовірна структурна формула продуктів взаємодії осмію(IV) з тироном

На побудованій кривій (рис. 4.24) виділили два перегини, які, ймовірно, пов'язані з утворенням проміжних сполук. Варто зазначити, що визначення рівноваги реакції взаємодії іона [OsCl₆]²⁻ з тироном відбувається повільно за рахунок високої кінетичної інертності гексахлороосмату(IV), заміщення хлоридіонів у внутрішній сфері сполуки осмію на молекулу тирону можна передати такою імовірною схемою.



Рис. 4.24. Імовірна структурна формула комплексу *Os(IV)* з тироном, pH = 9,2 де X – координовані *CF*, *OH*-іони, *H*,*O*

Комплекс осмію утворює сполуку-клешню, координаційне число осмію 6, тоді 1 моль гексахлороосмату(IV) утворює шість зв'язків у сполуці з двома атомами оксигену хіноїдної структури тирону, згідно з наведеною вище схемою. За цих умов нейтралізуються 6 г-іонів гідрогену.

Література до розділу 4

- 1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 1. Ленинград : Госхимиздат. 1956. 805 с.
- 2. Forgacsa E., Cserhatia T., Orosb G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*–2004. Vol. 30. N 7. P. 953–971.
- 3. Овербергер Ч.Дж., Анселм Ж-П., Ломбардино Дж.Г. Органические соединения со связями азот-азот. Ленинград : Химия. 1970. 128 с.
- 4. 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.
- 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). *Jour. Indian Chem. Soc.* 1963. Vol. 40. N 9. P. 794–796.
- 6. Mutafichiev K.L. Kinetic spectrophotometric determination of manganese in some medicinal plants and their decoctions. *Revue Roumaine de Chimie.* 2003. Vol. 48. N 9. P. 697–702.
- 7. Tripathi S.N., Singh R.S., Agarwala B.V. et al. Selective gravimetric determination of Ti(IV), Zr(IV) and Hf(IV) by means of Tropaeolin O and Tropaeolin OOO. *Fresenius* '*Z. Analyt. Chem.* 1969. Vol. 245. N 5. P. 323.
- 8. Дубенська Л.О., Левицька Г.Д. Полярографічне вивчення процесу відновлення деяких азобарвників та їх застосування для визначення металів. *Bonp. хим. хим. техн.* 1999. № 1. С. 113–115.
- Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths. *Talanta*. 2001. Vol. 54. № 2. P. 221–231.
- 10. Левицкая Г.Д., Тимошук С.В., Грицай В.М. Осциллографическая полярография комплексов палладия (II) с тропеолином О. Журн. *аналит. хим.* 2003. Т. 58. № 11. С. 1188–1191.
- 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. Бишоп Э. Индикаторы. Т. 1. Москва : Мир. 1976. 494 с.
- 13. Краткая химическая энциклопедия Т. 5. Москва : Советская энциклопедия, 1967. 592 с.
- 14. Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems. *Journ. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 291. P. 251–255.
- 15. Perlmutter-Hayman B., Shinar R. The kinetics of the deparotonation of Tropaeolin O. *Int. Journ. Chem. Kinetics.* 1975. Vol. 7. N 3. P. 453–462.
- 16. Perlmutter-Hayman B., Sarfaty R., Shinar R. The mechanism of the reaction between hydroxyl ions and some internally hydrogen-bonded acids. *Int. journ. chem. kinetics.* 1976. Vol. 8. N 3. P. 741–751
- 17. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Ленинград : Госхимиздат. 1960. 245 с.
- 18. Чернова Р.К., Петрова И.К., Гуръев К.И. Изучение электронного строения и таутомерных превращений некоторых pH-индикаторов. *Журн. орг. хим.* 1973. Т. 44. № 12. С. 2753–2758.
- 19. Şeclăman E., Salló A., Eleneş F. et al. Hydrophobicity, protolytic equilibrium and chromatographic behaviour of some monoazoic dyes. *Dyes Pigm*. 2002. Vol. 55. P. 69–77.
- 20. Бородкин В.Ф. Химия красителей. Москва : Химия. 1981. 248 с.
- Pérez-Urquiza M., Beltrán J.L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods. *Journ. Chromatography A*. 2001. Vol. 917. P. 331–336.
- 22. Oakes J., Gratton P. Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media. *Journ. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1998. Vol. 2. P. 1857–1864.
- Azam A., Hamid A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV/H₂O₂ process. *Journ. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 133. N 1–3. P. 167–171.
- 24. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва : Химия. 1989. 448 с.
- 25. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. / под ред. З.З. Высоцкого. Москва : Мир. 1979. 752 с.
- Sastry C.S.P., Srinivas Y., Subba Rao P.V. Assay of cisapride in pharmaceutical formulations by extraction spectrophotometry. *Talanta*. 1997. Vol. 44. N 4. P. 517–526.
- Sastry C.S.P., Rao K.R., Prasad D.S. Extractive spectrophotometric determination of some fluoroquinolone derivatives in pure and dosage forms. *Talanta*. 1995. Vol. 42. N 3. P. 311–316.
- Sastry C.S.P., Rao K.R., Prasad D.S. Spectrophotometric procedures for the determination of roxithromycin in pharmaceutical formulations. *Microchim. Acta.* 1996. Vol. 122. N 1–2. P. 53–60.

- Srinubabu G., Sudha Rani B., Seshagiri Rao J.V.L.N. Spectrophotometric Determination of Ziprasidone in Pharmaceutical Formulation. *E-Journ. Chem.* 2006. Vol. 3. N 10. P. 9–12.
- 30. Mruthunjaya Rao R., Sastry C.S.P. Determination of triclabendazole by visible spectrophotometry. *Asian Journ. Chem.* 2008. Vol. 20. N 6. P. 4536–4540.
- 31. Begum J., Rao K.S., Rambabu C. Assay of yohimbine chloride in bulk samples and pharmaceutical formulations by extractive Spectrophotometry. *J. Asian Journ. Chem. Begum.* 2006. Vol. 18. N 2. P. 1417–1422.
- 32. Sankar D.G., Kumar J.M.R., Reddy M.V.V.N. Extractive spectrophotometric determination of pioglitazone hydrochloride using both acidic and basic dyes. *Asian Journ. Chem.* 2004. Vol. 16. N 1. P. 251–254.
- Prasad A.V.S.S., Sastry C.S.P. Development of ion-association methods for the spectrophotometric assay of trazodone. *Journ. Indian Chem. Soc.* 2002. Vol. 79. N 5. P. 452–454.
- Sudheer P., Ganapathi P.A.V. Extractive spectrophotometric estimation of clarithromycin in pharmaceutical formulations. *Indian Drugs*. 2001. Vol. 38. N 7. P. 358–360.
- Sastry C.S.P., Murali J., Naidu P.Y. Spectrophotometric estimation of disopyramide phosphate in capsules. *Indian Drugs*. 1998. Vol. 35. N 6. P. 364– 367.
- 36. Sastry C.S.P., Vijaya Rekha T., Satyanarayana A.Spectrophotometric determination of pentazocine in pharmaceutical formulations. *Indian Journ. Pharm. Sci.* 1998. Vol. 60. N 1. P. 55–58.
- Sastry C.S.P. Assay of omeprazole in pharmaceutical formulations by extraction Spectrophotometry / C.S.P. Sastry, P.Y. Naidu, S.S.N. Murthy // *Indian Journ. Pharm. Sci.* 1997. Vol. 59. N 3. P. 124–127.
- Sastry C.S.P., Naidu P.Y. Spectrophotometric determination of astemizole in pure and pharmaceutical formulations. *Indian Drugs*. 1997. Vol. 34. N 3. P. 140–142.
- Rao T.S., Rama P.S.N.H., Prasad A.V.S.S. et al. Extractive Spectrophotometric Determinations of Amiodarone and Ondasetron in Pharmaceutical Formulations. *Oriental Journ. Chem.* 2001. Vol. 17. N 3. P. 407–410.
- Sreedhar K., Sastry C.S.P., Narayana Reddy M. et al.Spectrophotometric methods for the determination of prazosin hydrochloride in tablets. *Talanta*. 1996. Vol. 43. P. 1847–1855.
- 41. Attaran A.M., Parham H.Extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of lorazepam in pharmaceutical formulation. *Asian Journ. Chem.* 2007. Vol. 19. N 7. P. 4993–4999.

- 42. Prabhakar A.H., Giridhar R. A spectrophotometric method for the determination of amlodipine besylate in pure form and in tablets. *Indian Drugs*. 2002. Vol. 39. N 4. P. 204–208.
- 43. Shubietah R.M., Abu Zuhri A.Z., Khalid B.A. Ion-pair spectrophotometric determination of dibucaine. *Sci. Pharm.* 2000. Vol. 68. N 2. P. 189–200.
- 44. Appala Raju S., Manjunath S. Extractive spectrophotometric determination of bambuterol. *Asian Journ. Chem.* 2003. Vol. 15. N 2. P. 1117–1120.
- 45. Parham H., Pourreza N., Shafiekhani H. Solvent extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of fluoxetine in pharmaceutical formulations. *Journ. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. N 7. P. 626–628.
- 46. Pillai S., Singhvi I. Application of orange G dye for quantitation of citalopram hydrobromide, donepezil hydrochloride and rabeprazole sodium from tablet formulation. *Indian Journ. Pharm. Sci.* 2006. Vol. 68. P. 682–684.
- 47. Elzazazy M.S., El-Mammli M.Y., Shalaby A. et al. Application of certain ionpairing reagents for extractive spectrophotometric determination of flunarizine hydrochloride, ramipril and terbinafine hydrochloride. *Biosci. Biotechn. Res. Asia.* 2008. Vol. 5. N 1. P. 107–114.
- 48. El-Didamony A.M., Amin A.S., Ghoneim A.K. et al. Indirect spectrophotometric determination of gentamicin and vancomycin antibiotics based on their oxidation by potassium permanganate. *Central European Journ. Chem.* 2006. Vol. 4. N 4. P. 708–722.
- 49. El-Didamony A.M., Ghoneim A.K., Amin A.S. et al. Spectrophotometric determination of aminoglycoside antibiotics based on their oxidation by potassium permanganate. *Journ. Korean Chem. Soc.* 2006. Vol. 50. N 4. P. 298–306.
- 50. Shama S.A., El-Sayed Amin A., Omara H. Colorimetric microdetermination of captopril in pure form and in pharmaceutical formulations. *Journ. Quantit. Spectroscopy & Radiative Transfer.* 2006. Vol. 102. P. 261–268.
- 51. Udy D.C. Improved Dye Method for Estimating Protein. Journ. Am. Oil Chemists' Soc. 1971. Vol. 48. N 1. P. 29A-33A.
- Hurrel R.F., Lerman P., Carpenter K.J. Reactive Lysine in Foodstuffs as Measured by a Rapid Dye-Binding Procedure. *Journ. Food Sci.* 1979. Vol. 44. P. 1221–1231.
- 53. Shishkin S.S. Use of dye binding for quantitative determination of proteins in solutions (review). *Voprosy Meditsinskoj Khimii*. 1982. Vol. 28. N 5. P. 134–141.
- 54. Patel A.B., Srivastava S., Phadke R.S. Interaction of 7-hydroxy-8-(phenylazo)1,3-naphthalenedisulfonate with bovine plasma albumin. Spectroscopic studies. *Journ. Biol. Chem.* 1999. Vol. 274. N 31. P. 21755–21762.
- 55. Liu S., Yang R., Liu Q. Resonance Rayleigh Method for the Determination of Proteins with Orange G. *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 243–247.

- Perl I.M., Szakacs M.P. Stoichimetric Dye-binding Procedure for the determination of the Reactive Lysine Content of Soya Bean Protein. *Food Chem.* 1985. N 16. P. 163–174.
- 57. Pomeranz Y. Evaluation of factors affecting the determination of nitrogen in soya products by the biuret and Orange-G dye-binding methods. *Journ. Food Sci.* 1965. Vol. 30. P. 307–311.
- 58. Moran E.T. Jr., Jensen L.S., McGinnis J. Dye Binding by Soybean and Fish Meal as an Index of Quality. *Journ. Nutrition.* 1963. Vol. 79. P. 239–244.
- Perl I.M., Szakács M.P., Kővágó Á. et al. Stoichiometric Dye-Binding Procedure for the Determination of the Reactive Lysine Content of Soya Bean Protein. *Food Chem.* 1985. Vol. 16. N 2. P. 163–174.
- 60. Konrad H. Studies on the determination of milk protein by means of dye binding. *NAHRUNG*. 1973. Vol. 17. N 3. P. 349–357.
- Colenbrander V.F., Martin T.G. Orange G Dye Binding for Determination of Protein of Sow's Milk. *Journ. Dairy Sci. Technical Notes*. 1966. Vol. 54. N 4. P. 531–533.
- Udy D.C. A Rapid Method for Estimating Total Protein in Milk. *Nature*. 1956. Vol. 178. N 4528. P. 314–315.
- Outen G.E., Tilley J.M., Wilson R.F. Estimation of protein in dried herbages using the dyestuff Orange G. *Journ. Sci. Food Agriculture*. 1966. Vol. 17. N 7. P. 285–286.
- 64. Bock H.D., Borgmann E. The possibilities of utilizing a dye binding method for determining protein and lysine in rye. *NAHRUNG*. 1973. Vol. 17. N 8. P. 829–836.
- 65. Kaldy M.S., Markakis P. Estimation of potato protein content by dye-binding. *Am. Potato Journ.* 1972. Vol. 49. N 5. P. 177–181.
- 66. Desborough S.L. Potato protein determined by the bromphenol blue dye binding method and other methods. *Potato Research*. 1975. Vol. 18. N 2. P. 273–281.
- Klotz I.M., Walker F.M. Spectral changes in some dye ions and their relation to the protein error in indicators. *Journ. Physical Colloid Chem.* 1947. Vol. 51. N 3. P. 666–680.
- Douhal A., Sanz M., Tormo L. Femtochemistry of orange II in solution and in chemical and biological nanocavities. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2005. Vol. 102. N 52. P. 18807–18812.
- Ридчук М., Бойко М., Врублевська Т. та ін. Тропеолін О: аспекти спектрофотометричного використання. Зб. наукових праць Дванадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання–2009". Львів, 1-4 червня 2009 р. Львів, 2009. С. А16.

- 70. Suzuki M., Takai H., Tanaka K. et al. Visible and nuclear magnetic resonance spectra of azo dyes and their complexes with cyclomalto-oligosaccharides. *Carbohydrate Research*. 1996. Vol. 288. P. 75–84.
- Buschmann H.-J., Schollmeyer E. Cucurbituril and β-Cyclodextrin as Hosts for the Complexation of Organic Dyes. *Journ. Incl. Phenom. Molecular Recognition in Chem.* 1997. Vol. 29. N 2. P. 167–174.
- Haskard C.A., May B.L., Kurucsev T. et al. Complexation of Methyl Orange and Tropaeolin 000 N2 by β-cyclodextrin dimmers. *Journ. Chem. Soc. Faraday Transact.* 1997. Vol. 93. N 2. P. 279–282.
- 73. Villani R.P., Lincoln S.F., Coates J.H. The inclusion of tropaeolin 000 N2 by permethylated β-cyclodextrin. A kinetic and equilibrium study. *Journ. Chem. Soc. Faraday Transact. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 1987. Vol. 83. N 9. P. 2751–2756.
- 74. Clarke R.J., Coates J.H., Lincoln S.F. Complexation of tropaeolin 000 N2 by β- And γ-cyclodextrin. *Journ. Chem. Soc., Faraday Transact. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 1984. Vol. 80. N 11. P. 3119–3133.
- Wang H.Y., Han J., Feng X.G. Spectroscopic study of orange G–β-cyclodextrin complex and its analytical application. *Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2007. N 66. P. 578–585.
- Zheng P., Li Z., Tong L. et al. Study of Inclusion Complexes of Cyclodextrins with Orange II. *Journ. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2002. Vol. 43. N 3-4. P. 183–186.
- Iijima T., Karube Y. The Interaction of Acid Azo Dyes with Chemically Modified β-Cyclodextrins. *Dyes Pigm.* 1998. Vol. 36. N 4. P. 305–311.
- 78. Suzuki M., Sasaki Y. Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. Formation of a Liquid Crystal. *Chem. Pharm. Bull.* 1981. Vol. 29. N 2. P. 585–587.
- Suzuki M., Ohmori H., Kajtar M. et al. The Association of Inclusion Complexes of Cyclodextrins with Azo Dyes. *Journ. Inclusion Phenom. Molecular Recognition in Chem.* 1994. Vol. 18. N 3. P. 255–264.
- Suzuki M., Sasaki Y. Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. II. ¹H Nuclear Magnetic Resonance and Circular Dicroism Spectra of Cyclodextrin and Azo Dyes with a Naphthalene Nucleus. *Chem. Pharm. Bull.* 1979. Vol. 27. N 6. P. 1343–1351.
- Suzuki M., Sasaki Y., Sugiura M. Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. III. ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Cyclodextrin and Azo Dyes with a Naphthalene Nucleus. *Chem. Pharm. Bull.* 1979. Vol. 27. N 8. P. 1797–1805.
- Suzuki M., Sasaki Y. Inclusion Compounds of Cyclodextrin and Azo Dyes. IV. Nuclear Magnetic Resonance and Circular Dicroism Spectra of γ-Cyclodextrin

and Orange II in the Solution State. *Chem. Pharm. Bull.* 1984. Vol. 32. N 3. P. 832–838.

- Guo Y.-J., Pan J.-H., Jing W.-J. Determination of Orange II and the supramolecular system of Orange II with cyclodextrins by polarography. *Dyes Pigm*. 2004. Vol. 63. N 1. P. 65–70.
- Murakami Y., Hayashida O., Nagai Y. Preparation and characterization of a water-soluble peptide cyclophane as a cationic host for various hydrophobic guest molecules. *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34. N 49. P. 7935–7938.
- 85. Радушев А.В., Аккерманн Г. Спектрофотометрические методы определения осмия, рутения и золота. *Зав. лаб.* 1978. № 12. С. 1431–1459.
- 86. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. Москва : Химия. 2001. 263 с.
- 87. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. Москва : Изд-во МГУ. 2005. 42 с.
- 88. Terpugova M.P., Kostrovski V.G., Mazur V.G. et al. Determination of Azoxy Groups in Polyazopolyarenes. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1970. N 11. P. 2470–2472.
- 89. Pal S., Kumar Misra T., Chattopadhyay P. et al. Osmium arylazoimidazoles: Synthesis, spectral characterisation and redox properties of the complexes. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1999. Vol. 111. N 6. P. 687–696.
- 90. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМРспектроскопии в органической химии. Москва : Высш. школа. 1971. 264 с.
- 91. Silverstein R.M., Webster F.X. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York : John Wiley & Sons. Inc. 2003. 119 p.
- 92. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва : Мир. 1991. 536 с.
- 93. Левицька Г., Дубенська Л., Поперечна Н. Інфрачервоні спектри деяких о,о'дигідроксозаміщених азобарвників, а також 4-(2-піридилазо)резорцину та їх комплексних сполук з Pr (III), Tb (III) та Y (III). Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2005. Вип. 46. С. 113–117.
- 94. Wojnárovits L., Takács E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overwiev. *Radiation Phys. Chem.* 2008. Vol. 77. P. 225–244.
- 95. Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G. Substituent effect on azo dye oxidation by the Fe^{III}–EDTA–H₂O₂ system. *Chemosphere*. 2001. Vol. 45. P. 59–65.
- Kulla H.G., Klausener F., Meyer U. et al. Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes Orange I and Orange II. Arch. Microbiol. 1983. Vol. 135. P. 1–7.
- Roy G., de Donato P., Görner T. et al. Study of tropaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism. *Water Research*. 2003. Vol. 37. P. 4954–4964.

- Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. Комплексоутворення осмію(IV) з ксиленоловим оранжевим. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 115–119.
- 99. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Концентрирование и определение осмия в виде комплексов с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном. *Bonp. xum. xum. mexн.* 2006.–№ 2. С. 14–21.
- 100. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном и его аналитическое применение. *Журн. аналит. хим.* 2005. Т. 60. № 11. С. 1141–1146.
- 101. Чмиленко Ф.О., Худякова С.Н., Винниченко И.Г. и др. Комплексообразование осмия(VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном в щелочной среде. *Вопр. хим. хим. техн.* 2005. № 1. С. 32–36.
- 102. Чмиленко Ф.А., Худякова С.М., Ключник Л.О. Спектрофотометричне визначення осмію після сорбції твердофазним метилдимеркаптотіопіроном у розчинах поглинання його тетраоксиду. *Bonp. хим. хим. техн.* 2009. №2. С. 101–105.
- 103. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Вишнікін А.Б. Комплексоутворення осмію(VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном у кислому середовищі. Укр. хим. журн. 2006. Т. 72. №.6. С. 102–106.
- Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Spectrophotometric determination of osmium with the use of3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone in concentrates and alloys. *Journ. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. N 5. P. 439–445.
- 105. Корольчук С.І., Кормош Ж.О., Черняк Б.І. Гідразид родаміну С–новий ефективний реагент для фотометричного визначення Os (VI). *Наук. Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Сер. "Хімічні науки".* 2008. № 13. С. 62–66.
- 106. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Применение селеномочевины в анализе. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевины без их разделения. Состав и прочность селеномочевидного комплекса рутения. *Журн. аналит. хим.* 1961. Т. 26. № 1. С. 73–77.
- 107. Хомушку Г.М., Иванова Е.К., Маров И.Н. и др. Исследование взаимодействия осмия(IV) с нитрозо-R-солью. *Журн. неорг. хим.* 1984. Т. 29. № 4. С. 1005–1009.
- Steele E.L., Yoe J.H. Spectrophotometric determination of osmium with 1-naphthylamine-4,6,8-trisulfonic acid. *Anal. Chim. Acta*. 1959. Vol. 25. P. 205– 211.
- Sommer L., Sepel T., Kurnova L. Eine spektralphotometrische Untersuchung der Reaction von Uranylsaizen mit Tiron and Brenxeatechin beschreiben. *Collection Czech. Chem. Commun.* 1965. Vol. 30. P. 3834–3860.

- 110. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. / пер. с англ. Ю.И. Вайнштейн. Москва : Химия. 1970. 360 с.
- 111. Большакова Е.Т., Гурьев К.И. Применение органических реагентов в аналитической химии. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т.45. № 1. С. 178–182.
- 112. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. Москва : Химия. 1980. 453 с.
- 113. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с англ. И.В. Матвеевой, И.И. Немодрука. Под ред. Ю.А. Золотова. Москва : Мир. 1971. 503 с.
- 114. Ливингстон С.И. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. / Пер. с англ. О.А.Чельцова-Бебутова. Под. ред. Р.Н. Щелакова. Москва : Мир. 1978. 366 с.
- 115. Faye G.H. Spectrophotometric determination of osmium with pyrogallol. *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37. N 2. P. 259–261.



5.1. Загальна характеристика флавоноїдів

Флавоноїди – це група природних сполук, похідних 2-фенілбензопірона, які свою назву отримали від латинського слова «flavus» (жовтий), тому що перші виділені з рослин флавоноїди мали жовте забарвлення [1, 2].



Рис. 5.1. Загальна графічна формула флавоноїдів

Класифікують флавоноїди залежно від структури. Бензольні кільця позначають буквами A, B і C з відповідною системою позначення атомів карбону в молекулі (рис. 5.1).

За місцем приєднання кільця В флавоноїди поділяють на три групи: істинні флавоноїди (або еуфлавоноїди), ізофлавоноїди і неофлавоноїди. Еуфлавоноїди мають фенольний радикал у положенні С2. За ступенем окиснення пропонового фрагменту і величиною гетероциклу істинні флавоноїди поділяють на 10 класів, найпоширенішими є катехіни, флаванони, антоціани, флавони і флавоноли, структурні формули яких зображені в таблиці 5.1. Серед них найбільше схильні до відновлення катехіни, до окиснення – флавоноли [3].

Фізико-хімічні властивості флавоноїдів. Це безбарвні або забарвлені (жовті чи жовтогарячі) кристалічні речовини з температурами плавлення ~200– 300 °С залежно від флавоноїда, добре розчинні в етанолі та лугах, але погано–у воді та диетиловому ефірі. Антоціани залежно від pH середовища клітинного соку в рослинах додають їм різне забарвлення: червоне (кисле середовище), синє (лужне середовище), фіолетове (нейтральне середовище). Саме тому, морин та кверцетин використовують як кислотно-основні індикатори [4]. Для лютеоліну такі дані відсутні. Глікозиди флавоноїдів розчинні в воді, аглікони – в органічних розчинниках. Під впливом ферментів і кислот глікозиди флавоноїдів гідролізують, а під впливом світла і лугу – окиснюються, ізомеруються, руйнуються [2, 3, 5].

Таблиця 5.1



Графічні формули деяких флавоноїдів

Поширення у природі. Особливо багаті флавоноїдами вищі рослини, що належать до різноманітних родин (бобові, губоцвіті, розоцвіті та інші), але багато їх є також у нижчих рослинах (водоростях, мохах), у деяких комахах та мікроорганізмах. Вміст флавоноїдів у рослинах різний: у середньому 0,5–5%, а іноді досягає і 20% (у квітках софори японської). Флавоноїди накопичуються у формі глікозидів, рідше – у формі агліконів. Серед флавоноїдів домінантним по вмісту в овочах і фруктах є кверцетин, вміст якого в них становить близько 10 мг/кг. Однак особливо висока концентрація кверцетину була знайдена в цибулі (300 мг/кг), капусті (450 мг/кг), брокколі (100 мг/кг), квасолі (50 мг/кг), яблуках (50 мг/кг), чаї (30 мг/л). Великі кількості морину знайдено в арніці гірській та листяній, лютеоліну – у стручковому перці, деревії звичайному, чебреці та траві рапонтикуму сафлоровидного тощо [2, 3, 6].

Фізіологічна дія флавоноїдів. Лікарська сировина і чисті флавоноїди знаходять різноманітне застосуваня. Вони беруть участь в окисно-відновних процесах, виконують антиоксидантні функції, проявляють Р-вітамінну активність, зменшують крихкість кровоносних капілярів, посилюють дію аскорбінової кислоти. Флавоноїди володіють жовчогінною, спазмолітичною, діуретичною, кардіопротекторною, радіопротекторною, гіпоазотемічною, гіпоглікемічною, седативною, естрогенною, гіпотензивною та протизапальною дією. Ці гідроксифлавони залежно від структури впливають на роботу ферментних систем, блокують такі ферменти, як протеїнкіназу, ліпоксигеназу, знижують рівень гіалуронідази тощо [2, 3].

5.2. Аналітична характеристика флавоноїдів та їх застосування у спектрофотометрії

Флавоноїди володіють багатьма властивостями, які дають змогу їх використовувати не лише в медицині та фармакології, але й у аналітичній хімії як перспективні реагенти для визначення багатьох елементів. Більшість іонів металів утворюють комплексні сполуки з Фл у водному чи водноспиртовому середовищі, які можуть давати флуоресценцію, випадати в осад чи екстрагуватися органічними розчинниками [7]. Тому ми проаналізували наукові відомості щодо застосування морину, кверцетину та лютеоліну, структурні формули яких показано на рис. 5.2 як аналітичних реагентів для визначення деяких металів, в тому числі й платинових.



Рис. 5.2. Графічні формули досліджуваних флавоноїдів

5.2.1. Застосування морину в спектрофотометрії

Морин (3,5,7,3',5'-пентаоксифлавон, або 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавон) як реагент використовують у різних методах аналізу: спектрофотометричних, екстракційно-фотометричних, люмінесцентних, сорбційно-флюориметричних, полярографічних та хроматографічних.

Добре вивченим є прямий, чутливий (5×10⁻⁹ нг/мл) спектрофотометричний метод визначення алюмінію з морином у слабкокислому 50 %-му етанольному середовищі. Комплекс утворюється між Al(III) та карбонільною і гідроксильною групою морину жовтого кольору з максимумом поглинання за 421 нм. Метод успішно застосовують для визначення алюмінію у сплавах та сталі, природних та підземних водах, біологічних об'єктах (людській крові), грунті. Крім того, морин особливо чутливий флуориметричний реагент для визначення алюмінію. Реакція відбувається з утворенням комплексу складу 1:1 з інтенсивною зеленою флуоресценцією. Недоліком визначення є те, що комплекс алюмінію з морином є чутливим до зміни температури [8–9]. Описаний простий і швидкий спектрофотометричний метод визначення заліза в сплавах алюмінію і нікелю, який грунтується на утворенні комплексу Fe(III)-Мор в міцелярних середовищах (тритон) при pH 2,6–4,0 с_{тіп}=0,9 мг/мл [10]. Проте такому визначенню заважає Fe(II). З більшою селективністю можна визначати вміст феруму(III) за утворенням його комплексу з Мор в 0,3 М HCl. Чутливість визначення – 9 нг/мл. Сульфонований морин утворює комплексну сполуку з Fe(II) з 3-гідрокси- та 4-кетогрупами за pH=4,5. Чутливість визначення 10⁻⁶-10⁻⁷ М [11].

Запропонований спектрофотометричний метод визначення Ti(IV) у природних об'єктах, який грунтується на утворенні його комплексу з морином. Склад комплексу Ti(IV)—морин є 1:3. Чутливість визначення 0,7 мкг/мл [12]. Відомі також роботи, в яких описується можливість одночасного визначення *Al (III), Fe (III), Ti (IV)* з допомогою морину в міцелярних середовищах (тритон) при pH=4. Мінімальні концентрації становлять, відповідно, 15,0, 23,0, 40,0 нг/мл [13]. Морин використовують як екстракційний реагент під час взаємодії з рідкоземельними елементами. З'ясовано, що за pH<5 всі РЗМ утворюють з цим флавоноїдом комплекси, що екстрагуються органічними розчинниками, в які входять катіон металу і однозарядний аніон морину в співвідношенні 1:2. Молярні коефіцієнти поглинання становлять 10^3-10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹ [14].

Екстракційно-фотометричний метод визначення з Мор застосовується під час аналізу чистих солей *Sn(IV)*. Крім того, визначають стануморганічні сполуки, такі як дифенілстанум і диалкілстанум. Елементорганічні сполуки спочатку розділяють хроматографічно і елююють, як комплекси з морином. Визначення проводять флуориметрично при λ_{ex} =420 нм, λ_{em} =500 нм [15, 16]. Морин використовують як чутливий і досить селективний реагент при визначенні дуже малих кількостей кадмію. Комплекс утворюється за pH==8,0–9,4, склад комплексу 1:2 (*Cd*:морин), λ_{ex} =476 нм, λ_{em} =537 нм [17].

Серед благородних металів розроблений лише метод для визначення *Au(III)* в косметичних кремах за реакцією його взаємодії з Мор в середовищі хлоридної кислоти в концентраційних межах від 0,2–12,0 мкг/мл. Окиснена форма морину з максимумом світлопоглинання за 291 нм, яка є продуктом реакції є основою для спектрофотометричного визначення Au(III) [18].

In(III) з Мор у присутності антипірину та $NaClO_4$ утворює забарвлений комплекс, що добре екстрагується хлороформом за pH=4,3–5,2 (с_{min}=0,02 мкг/мл). Екстракти цього комплексу флюорисцеюють під час опромінення УФ-світлом. Метод використаний для визначення індію в цинкових рудах [7].

Для флуоресцентного визначення Nb(V) застосовують також морин, який утворює сполуку з комплексним катіонітом $[Nb(OH)_4(H_2O_2)]^+$ у присутності катіоних ПАР або в водно-етанольних розчинах у кислому середовищі, яка флуоресцеює яскраво-зеленим світлом, графічну формулу комплексу



Рис. 5.3. Графічна формула комплексу *Nb(V)* з морином

зображено на рис. 5.3. Ця методика характеризується специфічністю та чутливістю (5×10⁻⁴ мкг/мл) та була використана під час аналізу руд у присутності танталу, титану та інших елементів [19]. Вміст цирконію у силікатних породах [20] визначають флуориметрично з Мор у 2М *HCl* за наявності таких елементів: *Al, Be, Ga, Sb, Sn, Th* і *U*, флуоресценція яких в за цих умов є меншою. За інших умов

визначають вміст цирконію і гафнію у сплавах *Ni* та *Co* з домішками *Cr*, *W*, *Al*, *Ti*, *Fe*, *Nb*, *Ta* і *Si*. В основі аналізу теж лежить флуоресцентна реакція. Визначенню заважають лише вольфрам і ніобій, які маскують тартратом [21]. Для аналізу вмісту цирконію від 0,2 до 0,001% у сплавах *Pt–Zr* використовують спектрофотометричний метод, λ =435 нм [22].

Описаний флюориметричний метод для визначення білків, що спирається на утворенні комплексу *Al(III)*—Мор за pH=7,3 (λ_{ex} =425 нм, λ_{em} =525 нм). У присутності цетилтриметиламоній броміду в гідрофобному середовищі інтенсивність флуоресценції збільшується. Межі визначення становлять 2,6×10⁻⁹ г/мл для

бичачого сироваткового альбуміну, $1,4 \times 10^{-8}$ г/мл для людського сироваткового альбуміну і $1,6 \times 10^{-8}$ г/мл для яєчного сироваткового альбуміну [23].

5.2.2. Застосування кверцетину в спектрофотометрії

Кверцетин (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавон) уперше використаний як спектрофотометричний реагент для визначення іонів *Fe(III)* у кислому воднометанольному середовищі [10] та згодом набув широкого розповсюдження в аналітичній практиці. Кверцетин – це високочутливий та селективний спектрофотометричний реагент для визначення *Zr(IV)* (5 нг/мл). Цирконій у 1–2 н *HCl* утворює з Кв осад, що легко розчинний в етанолі чи ацетоні з утворенням інтенсивно забарвлених у жовтий колір розчинів (λ =430 нм). Метали такі як *Al, Zn, Mg, Mn, In, Y, La, Nd, Ce* і РЗМ не заважають визначенню, однак пояснення причини високої чутливості даної реакції відсутнє [24].

Алюміній з кверцетином залежно від середовища утворює комплекси різного складу, які максимально поглинають світло у видимій ділянці спектра. Лінійність концентрацій зберігається в межах 0,02-0,5 мкг/мл, а нижня межа визначення 7 нг/мл [25–27]. Кверцетин використовують також для селективного фотометричного визначення Sn(IV). Визначення проводять в ацетатному середовищі за pH=4,0-5,0. Склад сполуки відповідає співвідношенню Sn(IV): KB = 3 : 2 [28]. Мікрограмові кількості Sc(III) (2,7 мкг/мл) визначають за утворенням забарвленої сполуки жовтого кольору з Кв за pH=4,4, λ =435 нм, Sc(III) : Кв=1 : 1 [29]. Також кверцетин застосовують для визначення Cr(IV). Забарвлена сполука утворюється у водно-етанольному середовищі за рH=3,0-4,0. Лінійність визначуваних концентрацій – 5,0×10⁻⁸–4,0×10⁻⁷ М, нижня межа визначення – $8,0 \times 10^{-9}$ M [30]. Кверцетин з талієм(III) у водно-етанольному чи водноацетоновому середовищі за pH=3,0-5,0 утворює нестійку сполуку малинового забарвлення, $\lambda = 510$ нм [31]. Крім того, кверцетин з *Ті(IV)* за pH=3,5–6,0 утворює сполуку жовтого кольору. Індій і галій дають з Кв у слабкокислому середовищі забарвлені сполуки. З'ясовано, що цей флавоноїд реагує з Си, Pb, As, Be, V, Nd, *W*, *Th* з утворенням забарвлених сполук [25, 32].

У спектрофотометрії для визначення деяких металів використовують не сам кверцетин, а його сульфопохідні – кверцетин-5'-сульфонову кислоту (КСК), в якій у 5>-положенні знаходиться сульфогрупа –*SO₃H*. Це пов'язано з тим, що КСК є добре розчинна у воді і утворює з іонами металів у водних розчинах за-

барвлені комплексні сполуки з високими молярними коефіцієнтами світлопоглинання. Зокрема, КСК реагує у водному середовищі з іонами Al(III), Ga(III), In(III). Використовується для спектрофотометричного визначення Fe(III), Cu(II). Cr(III) з КСК у кислому середовищі утворює комплекс темно-коричневого, Co(II) – оранжево-коричневого, Ni(II) – жовто-зеленого та Cu(II) – світло-коричневого кольору [32–34]. La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ утворюють з КСК в кислому середовищі (pH=1,2–1,8) забарвлені сполуки різних кольорів [51].

У літературі описані також дослідження щодо взаємодії кверцетину та КСК з хлоридними комплексами платинових металів: PdCl₄²⁻, OsCl₆²⁻, PtCl₆²⁻, RuOHCl²⁻ та AuCl². Як зазначають автори [34], взаємодія відбувається лише з іонами Ru(IV) і Au(III) у водно-метанольному середовищі, а у випадку взаємодії КСК з рутенієм сполука утворюється в водному середовищі, тоді як інші досліджувані ними платиніди у взаємодію не вступають. Комплексна сполука Ru(IV)-Кв характеризується появою трьох смуг світлопоглинання при 291 нм (є =5,0×10³ л·моль⁻¹·см⁻¹), 412 нм (є =2,8×10³ л·моль⁻¹·см⁻¹) та 590 нм (є =1,0×10³ л·моль-1·см-1). Максимуми абсорбції при 412 та 590 нм належать комплексу *Ru(IV)*–Кв, а 291 нм – окисненій формі кверцетину. Рекція між Кв та Au(III) відбувається під час нагрівання розчину впродовж 30 хв при 70°С. З'ясовано, що в цьому випадку відбувається лише окисно-відновна реакція з утворенням окисненої форми кверцетину. Інтервал визначуваних концентрацій становить 0,11–30 мкг/мл для рутенію та 0,06–12 мкг/мл для золота [34]. Також кверцетин і морин утворюють комплекси з іонами Pt(II), Pd(II) у слабкокислому середовищі, які можна використовувати для визначення і самих флавоноїдів, і благородних металів [35].

5.2.3. Застосування лютеоліну в спектрофотометрії

Лютеолін (5,7,3',4'-тетраоксифлавон) у кислому водно-спиртовому середовищі має максимуми світлопоглинання при 255±2 та 353±3 нм. В аналітичній хімії порівняно з Мор та Кв його використовують рідше. Лют або його комплекси з металами, які характеризуються біологічною активністю знаходять швидше застосування в інших галузях науки – медицині та фармації. Цей гідроксифлавон утворює комплекси з Fe^{2+} , Fe^{3+} та Cu^{2+} , зв'язуючи супероксид аніон радикал, який утворюється при їх взаємодії [36]. Комплекс купруму з лютеоліном, складу Cu: Лют = 1 : 2, графічну формулу якого показано на рис. 5.4, використовують як чутливий електрохімічний ДНК біосенсор [37].

Лютеолін взаємодіє також з сироватковим альбуміном, гасячи його флуоресценцію [38]. Є також інформація про утворення комплексу лютеолін-7-глікозиду з іонами Со(ІІ) з подальшим їх використанням у мас-спектроскопії для визначення ізомерів флавонових глікозидів [39].

Au(III) за pH=8,0 взаємодіїє з Лют у присутності тріс-буфера з утворенням змішано-лігандного комплексу, який досліджено спектрофотометричним, електрохімічним методами. Показано,



Рис. 5.4. Графічна формула комплексу *Си(II)* з лютеоліном

що взаємодія ауруму з лютеоліном відбувається по 5 -*OH* і C=O групах при співвідношенні між компонентами 1 : 1 [40].

Отже, в ході аналізу наукових даних доведено, що незважаючи на широке застостосування морину та кверцетину, рідше лютеоліну в аналітичній практиці, у багатьох випадках, для дуже чутливого визначення іонів металів, відомостей щодо визначення іонів Os(IV), Ir(IV) та Rh(III) за допомогою цих реагентів у літературі немає. Тому, зважаючи на те, що в реальних об'ктах кількості цих платинідів є мінімальні, дані флавоноїди могли б у перспективі бути використані для їх кількісного визначення у таких об'єктах.

5.3. Особливості взаємодії іонів платинідів з флавоноїдами

Флавоноїди в реакції з платинідами виявляють різну активність: морин взаємодіє з іонами Os(IV) та Rh(III), кверцетин–з іонами Os(IV), Rh(III) та Ir(IV) у лужному середовищі та лютеолін з іонами Os(IV), Rh(III) та Ir(IV) у слабкокислому середовищі.

5.3.1. Взаємодія морину з іонами платинідів

З'ясовано, що морин взаємодіє з іонами Os(IV), утворюючи сполуки безбарвного і персикового кольору та Rh(III), забарвлення сполуки з яким не відрізняється від забарвлення морину в цих умовах, тоді як з іонами Ir(IV) взаємодія не спостерігалася у всій області кислотності середовища як за кімнатної температури (18–23°С), так і під час нагрівання (~95°С).

Спектрофотометрія морину з іонами Rh(III). Електронні спектри поглинання сполуки Rh(III)—Мор свідчать про утворення нової смуги з максимумом світлопоглинання при 305 нм (рис. 5.5), тоді як максимум абсорбції при 392 нм, який характерний для розчинів морину ($\Delta\lambda$ =87 нм) зменшується.



Рис. 5.5 Спектри світлопоглинання розчинів морину та сполуки *Rh(III)* з морином, *l*=1 см; pH=8,0; с_{*Nacl*}=0,1 M; с_{Rh(III)}=1,2×10⁻⁵ M; с_{Mop}=2,3×10⁻⁵ M

Для фотометричних досліджень вибрали ділянку спектра за 305 нм (315 нм при виконанні вимірювань на фотоколориметрі), де простежується максимальна різниця світлопоглинання сполуки *Rh(III)*–Мор та флавоноїда.

Спектрофотометричні характеристики досліджуваної сполуки наведені в табл. 5.2, з якої бачимо, що ця реакція характеризується достатньо високим молярним коефіцієнтом світлопоглинання, що свідчить на високу чутливість визначення *Rh(III)* з морином.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Таблиця 5.2

λ _{мах} , нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R
305	8,0	8-кратний	4,1	1:1

Спектрофотометричні характеристики сполуки Rh(III) з морином

Спектрофотометрія морину з іонами Os(IV). На рис. 5.6 (а, б) представлені електронні спектри світлопоглинання розчинів морину і забарвленої сполуки Os(IV)–Мор у присутності іонів тетраборату натрію.



Рис. 5.6. Спектри світлопоглинання розчинів морину і продуктів взаємодії *Os(IV)* з морином *l*=1 см; pH=9,5; $c_{Na2B4O7}=1,2\times10^{-4}$ M; $a - c_{Os(IV)}=3,0\times10^{-6}$ M; $c_{Mop}=3,0\times10^{-5}$ M; $t_{Harp}=3$ хв; $6 - c_{Os(IV)}=1,5\times10^{-5}$ M; $c_{Mop}=1,5\times10^{-4}$ M; $t_{Harp}=30$ хв

Для продуктів взаємодії Os(IV) з морином характерні дві смуги з максимумами світлопоглинання — за 335 нм, яка зсунута багатохромно відносно незначно вираженого максимуму морину за 322 нм (рис. 3.1, а), та за 485 нм, де сам реагент взагалі не поглинає світло (рис. 3.1, б). Тому для досліджень вибрали дві довжини хвилі 335 та 485 нм або 315 та 490 нм, які відповідають максимумам на смугах утворених сполук під час проведення досліджень на фотоколориметрі, при яких оптична густина сполук Os(IV) з Мор значно перевищує поглинання реагенту за будь-якого надвишку морину.

Спектрофотометричні характеристики сполук Os(IV)-Мор наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

λ _{мах} , нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R	lgβ	t _{нагр} , хв
485		10 monuti	1,1	1.1	7,5	15-30
335	9,5	то-кратнии	16,2	1.1	8,6	3

Спектрофотометричні характеристики сполук Os(IV) з морином

Як бачимо, величина молярних коефіцієнтів абсорбції відрізняється у 15 разів залежно від вибору смуги світлопоглинання, що може свідчити про складні перетворення у досліджуваній системі. Такі дані вказують на можливість визначення нанограмових кількостей осмію.

5.3.2. Спектрофотометрія кверцетину з іонами Os(IV), Rh(III), Ir(IV)

Як показали результати досліджень, іони Os(IV), Rh(III) та Ir(IV) взаємодіють з кверцетином, утворюючи забарвлені продукти зеленого кольору, за винятком сполуки Rh(III)—Кв, забарвлення якої суттєво не відрізняється від забарвлення самого кверцетину в умовах її утворення.

Спектрофотометрія кверцетину з іонами Os(IV). На рис. 5.7 представлені електронні спектри поглинання розчинів кверцетину і сполуки Os(IV)–Кв.



Рис. 5.7. Спектри світлопоглинання розчинів кверцетину і сполуки $O_S(IV)$ з кверцетином l=1 см; pH=10,0; t_{нагр}=6 хв, $c_{NaCl} = 0,1$ M; $c_{OS(IV)} = 1,5 \times 10^{-5}$ M; $c_{KB} = 9,0 \times 10^{-5}$ M

Кверцетин характеризується максимумом світлопоглинання за 320 нм, який у присутності іонів Os(IV) значно зменшується та простежується утворення плеча абсорбції в межах 250–280 та 400–500 нм. Проте сам реагент в ділянці 250–280 нм також інтенсивно поглинає світло, що може ускладнювати визначення осмію у реальних об'єктах, тому для досліджень вибрали довжину хвилі 440 нм, за якої простежується максимальна різниця ΔA , та поглинання кверцетину є мінімальним.

Спектрофотометричні характеристики сполуки Os(IV)-Кв наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Спектрофотометричні	характеристики	забарвленої	сполуки
Os(IV) з кверцетино	ОМ	

λ _{max} , ημ	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R	t _{нагр} , хв
440	10,0	6-кратний	1,5	1:3	6

Взаємодія кверцетину з іонами Rh(III). На рис. 5.8 показано електронні спектри світлопоглинання розчинів кверцетину і сполуки Rh(III)—Кв. Як видно зі спектрів, кверцетин в слабколужному середовищі характеризується декількома максимумами абсорбції — за 273, 320 та 385 нм, тоді як наявність іонів Rh(III) спричинює зниження максимуму світлопоглинання за 385 нм, а також утворення нової смуги з максимумом абсорбції за 303 нм та слабковираженого плеча світлопоглинання за 430–500 нм. Для спектрофото-



Рис. 5.8. Спектри світлопоглинання розчинів кверцетину і сполуки *Rh(III)*–Кв, *l*=1 см; pH=8,0; с_{*NaCl*}=0,1 М; 10 об.% С₂H₅OH; с_{*Rh(III)*}=1,2·10⁻⁵ М; с_{*KB*}=2,3·10⁻⁵ М

метричних досліджень вибрали довжину хвилі λ =303 нм (315 нм під час вимірювання на фотоколориметрі), оскільки в цій ділянці світлопоглинання комплексу значно перевищує світлопоглинання реагента.

Спектрофотометричні характеристики досліджуваної сполуки наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

$\lambda_{_{Max}}$, HM	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R
303	8,0	3-кратний	4,2	не визначено

(Спектрофо	тометричні	характе	ристики	сполук	и Rh((III)	3	Кр
	επεκτροφο	томстричні	ларакте	prictnikn	CHOJIYK	xr 1\//(111)	5	IVE

Керуючись величиною ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання, реакція є високочутливою.

Спектрофотометрія кверцетину з іонами Ir(IV). На рис. 5.9 показано електронні спектри абсобції розчинів кверцетину і сполуки Ir(IV)—Кв при нагріванні впродовж 5 та 30 хв. Як видно із одержаних спектрів, кверцетин характеризується максимумами абсорбції за 273, 322 та 390 нм (рис. 3.26, а). Для сполуки Ir(IV)—Кв характерний максимум за 365 нм, який гіпсохромно зсунутий на 25 нм відносно максимуму реагента та за 322 нм значно більшої інтенсивності. Під час нагрівання розчинів впродовж 30 хв (рис. 5.9, б) максимум абсорбції за 322 нм починає зменшуватися як для Кв, так і для продукту, що свідчить на окиснення флавоноїда та утворення сполуки, про що свідчить додаткове утворення плеча світлопоглинання за 370—470 нм. Смуга світлопоглинання квер-



Рис. 5.9. Спектри світлопоглинання розчинів кверцетину і сполуки Ir(IV)–Кв, l=1 см; pH=9,0; с_{NaCl}=0,1 М; 10 об.% С₂H₅OH; с_{1r(IV)}=4,0×10⁻⁶ М, с_{кв}=5,3×10⁻⁵ М: а – t_{нагр}=5 хв; б – t_{нагр}=30 хв цетину з максимумом за 390 нм зникає, проте з'являється за 295 нм (рис. 5.9, б), що свідчить про зміну структури флавоноїда, зокрема на утворення його окисненої форми [41, 42], яка надалі реагує з іридієм, утворюючи забарвлену сполуку жовто-зеленого кольору.

Для спектрофотометричних досліджень вибрали довжину хвилі 322 нм (315 нм під час вимірювання на фотоколориметрі), оскільки в цій ділянці смуга світлопоглинання комплексу значно перевищує абсорбцію реагента порівняно з плечем у видимій ділянці спектра, яке утворюється лише за тривалого нагрівання розчинів. Спектрофотометричні характеристики досліджуваної сполуки наведені у табл. 5.6. Величина ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання свідчить про високу чутливість реакції кверцетину з іонами Ir(IV).

Отже, якщо порівняти взаємодію морину та кверцетину з іонами досліджуваних платинідів, можна побачити як подібність взаємодії (лужне середовище, утворення продуктів з Rh без нагрівання та його необхідність для утворення сполук з Os та Ir, значні надлишки цих флавоноїдів для максимального виходу продуктів реакцій, за винятком сполуки Rh–Кв), так і певні відмінності (величина молярних коефіцієнтів абсорбції, тривалість нагрівання, максимуми смуг світлопоглинання, окрім родію, який з Мор та Кв має близькі за значенням смуги тощо). Це можна пояснити різною реакційною здатністю платинідів, а також тим, що морин та кверцетин, які належать до одного класу сполук, мають різне положення ОН⁻–груп у структурі (рис. 5.2), що і впливає на механізм та умови проходження досліджуваних реакцій.

Таблиця 5.6

$λ_{_{Max}}$, ΗΜ	$pH_{_{OIT}}$	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:R	t _{нагр} , хв
322	9,0	12-кратний	15,0	не визначено	10

Спектрофотометричні характеристики сполуки Ir(IV) з Кв

5.3.3. Спектрофотометрія лютеоліну з іонами Os(IV), Rh(III), Ir(IV)

Іони Os(IV), Rh(III) та Ir(IV) подібно взаємодіють з лютеоліном, який відрізняється від морину та кверцетину за кількістю гідроксильних груп у структурі, утворюючи забарвлені продукти жовто-зеленого кольору залежно від платинового металу в слабкокислому середовищі. Взаємодія лютеоліну з платинідами. На рис. 5.10 (а, б, в) представлені електронні спектри поглинання розчинів лютеоліну і його сполук з іонами Os(IV), Rh(III) та Ir(IV). Лютеоліну властивий максимум світлопоглинання за 350 нм, тоді як для утворених забарвлених сполук Лют з іонами Os(IV), Rh(III) та Ir(IV) зменшується та багатохромно зсувається на 3, 5 та 7 нм, відповідно, а також простежується плече світлопоглинання за 390–470 нм. Тому для подальших досліджень вибрали довжину хвилі 400 нм для усіх досліджуваних систем, за якої реагент слабко поглинає світло (A~0,05) та простежується максимальна різниця ΔA .



Рис. 5.10. Спектри світлопоглинання розчинів лютеоліну та сполук лютеоліну з іонами платинідів, *l*=1 см; 10 об. % C₂H₅OH; c_{*NaCl*} = 0,1 M; a – pH=6,0; c_{Os(IV)}=1,5×10⁻⁵ M; c_{*J*lor} = 2,3×10⁻⁵ M; б – pH=5,5; c_{Rh(III)}=8,0×10⁻⁶ M; c_{*J*lor} = 1,2×10⁻⁵ M, t_{нагр}=10 хв; в – pH=6,0; c_{*I*r(IV)}=7,9×10⁻⁶ M; c_{*J*lor} = 1,1×10⁻⁵ M

Спектрофотометричні характеристики комплексів Лют з іонами платинідів наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Система	$\lambda_{_{Max}}$, нм	рН _{опт}	Надвишок реагента	ε _λ ·10 ⁻⁴ , л∙моль ⁻¹ ∙см ⁻¹	M:R	lgβ	t _{нагр} , хв
Os(IV)–Лют		6.0	1-кратний	0,8		7,8	0
<i>Ir(IV)</i> –Лют	400	0,0		1,2	1:1	7,5	0
<i>Rh(I</i> II)–Лют		5,5	1,5-кратний	1,3		7,6	10

Спектрофотометричні характеристики забарвлених сполук Os(IV), Ir(V) та Rh(III) з лютеоліном

Взаємодія іонів Os(IV) та Ir(IV) з лютеоліном у сумісній присутності. Зважаючи на той факт, що лютеолін реагує з осмієм та іридієм в однакових умовах, розроблено методики сумарного визначення іонів Os(IV), Ir(IV) у складних об'єктах, оскільки простежується чітка адитивність величини аналітичного сигналу (рис. 5.11).



Рис. 5.11. Спектри світлопоглинання розчинів лютеоліну, сполук Os(IV) та Ir(IV) з Лют в оптимальних умовах окремо та в сумісній присутності ($c_{os}:c_{lr}=1:1$), $c_{os(IV)}=c_{lr(IV)}=7,5\times10^{-6}$ M, $c_{Jlor}=1,2\times10^{-5}$ M

5.4. Імовірна схема механізму взаємодії морину, кверцетину та лютеоліну з досліджуваними платинідами

Зважаючи на структуру флавоноїдів, зокрема морину та кверцетину (рис. 5.12), які мають по п'ять ОН-груп, процес комплексоутворення з іонами металів найчастіше відбувається через 3-ОН та С=О –групу (рис. 5.12, ділянка І), рідше через 5-ОН та С=О–групу (рис. 5.12, ділянка II) та, в окремих випадках, кверцетин взаємодіє через 3'- та 4'–ОН–групи (рис. 5.12, ділянка III), тоді як у морину відсутня взаємодія у кільці В (ділянка III), через те, що гідроксильні групи розміщені в мета-положенні 2' та 4' [43]. Лютеолін, який має лише чотири ОН–групи, найчастіше комплексує по ділянці II та дуже рідко III (рис. 5.12) [37].



Рис. 5.12. Здатність флавоноїдів до комплексоутворення залежно від розміщення ОН⁻-груп

Від положення гідроксильних груп залежить також здатність флавоноїдів до окиснення киснем повітря у присутності іонів перехідних металів з утворенням хіноїдних форм, оскільки вони є сильними антиоксидантами, причому найбільше таких форм може бути для Кв через орто-положення ОН–груп у кільці В [40, 42, 44]. Тому під час їх взаємодії з іонами металів процес може відбуватися через стадію утворення проміжної сполуки з подальшим окисненням флавоноїда та відновленням металу. Цей процес описують такою схемою:

$$A$$
 + комплекс $(M_n L_x) \rightarrow (M_n L_{x-1} A) \rightarrow A_1 + (M_n L_x)$ нестійкий комплекс (5.1)

де L – ліганд, A – флавоноїд, A_{l} – продукт окиснення A, $M_{n}L_{x}$ – комплекс відновленого іона металу.

У такій схемі імовірна взаємодія між окисленим флавоноїдом (A₁) та комплексом відновленого іона металу (M_{n-1}L_x) з утворенням забарвлених сполук.

Морин у присутності іонів осмію(IV) утворює проміжну сполуку (з невизначеною структурою), яка характеризується смугою світлопоглинання з λ_{max} 335 нм. При цьому під дією іонів осмію також відбувається пришвидшення процесу окиснення розчиненим киснем повітря морину, окиснена форма якого в подальшому реагує з відновленою до *Os(I*II) формою (схема 5.2) з утворенням забарвленої сполуки з λ_{max} 485 нм (рис. 5.13), що добре узгоджується зі схемою 5.1 та з результатами квантово-механічних розрахунків, відповідно з якими осмій може утворювати координаційні зв'язки з 5-OH⁻ та 4-C=O–групою, адже на атомах оксигену локалізовані надлишкові заряди.



$$Os^{4+} + \bar{e} \to Os^{3+}$$
 (5.2)

Рис. 5.13. Імовірна схема взаємодії морину з іонами Os(IV) у присутності кисню повітря та можливий продук реакції, де X – координовані Cl⁻, OH⁻–іони чи аква-групи

Іони Rh(III), які в цих умовах не здатні до відновлення, утворюють лише проміжний комплекс з Мор (схема 5.2), який згодом руйнується через конкуруючі процеси, пов'язні з окисненням флавоноїда киснем повітря (рис. 5.14), в якому іони родію є каталізатором, подібно як іони Au(III) [18]. У процесі такого окиснення морину можливе утворення різних проміжних продуктів, зокрема, супероксид аніон-радикалу $O_2^{-1}[43]$, який окиснює Rh(III) до нестійкого вищого ступеня Rh(V), каталітична дія якого незафіксована. Про часткове окиснення свідчить і зміна ЕСП морину у присутності Rh(III) (рис. 5.5), де максимум абсорбції при 392 нм повністю не зникає, як у присутності іонів Os(IV) (рис. 5.6).

Оскільки комплекс $IrCl_{\delta}^{2}$ є слабшим каталізатором та кінетично інертніший, ми не простежуємо фотометричного ефекту при його взаємодії з морином.

$$Rh^{3+} - 2\bar{e} \rightarrow Rh^{5+} \tag{5.2}$$



Рис. 5.14. Імовірна схема окиснення морину киснем повітря у присутності іонів *Rh(III)* та можливий продукт реакції

Кверцетин, який легше окиснюється киснем повітря у лужному середовищі порівняно з морином під дією осмію, проміжну сполуку з яким важко зафіксувати через значну швидкість окиснення, переходить до відповідного хіноїда, який взаємодіє з відновленою при цьому формою осмію (*Os(III*)), утворюючи забарвлений продукт по 5-OH⁻ та C=O–групі (рис. 5.15).

Таку саму схему взаємодії можна запропонувати під час взаємодії кверцетину з іонами *Ir(IV)*. Однак, через слабшу каталітичну дію іонів іридію, його проміжна сполука з Кв з λ_{max} 322 нм є стійкішою, а забарвлений продукт утворюється після значно тривалішого нагрівання (≥ 20 хв на киплячій водяній бані (~95 °C)).

Під час взаємодії іонів *Rh(III)* з кверцетином, можна стверджувати про утворення проміжної сполуки як і з морином (рис. 5.14), яка теж з часом руйнується через процес окиснення кверцетину. Враховуючи те, що у лютеоліну відсутня OH⁻–група у третьому положенні, він вступає з платинідами, як і під час взаємодії з купрумом та аурумом [37, 40], в реакцію комплексоутворення по C=O та 5-OH–групі (рис. 5.16), що також узгоджується із результатами квантово-механічних розрахунків.



Рис. 5.15. Імовірна схема взаємодії кверцетину з іонами платинідів у присутності кисню повітря та можливий продук реакції, де M – іони Os(III) та Ir(III), R – окиснена форма кверцетину



Рис. 5.16. Імовірна структура комплексів М–Лют, де М – *Os, Ir, Rh*, Х – координовані *Cl⁻, OH*-іони чи аква-групи

5.5. Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення платинідів з флавоноїдами

Величина аналітичного сигналу під час визначення платинідів з Мор, Кв та Лют лінійно залежить від концентрації аналіту в розчині. Метрологічні характеристики розроблених методик спектрофотометричного визначення платинідів з флавоноїдами наведено в табл. 5.10-5.12. Оскільки під час взаємодії осмій з морином дає аналітичний сигнал при двох довжинах хвиль, розроблено дві методики визначення осмію(IV), які суттєво відрізняються за чутливістю. Проте реакція з Мор за 485 нм чутливіша порівняно з кверцетином та лютеоліном, що, як уже було зазначено, пояснюється різним механізмом взаємодії у досліджуваних системах. Отже, розроблені нами методики спектрофотометричного визначення Os(IV) з Мор, Кв та Лют характеризуються широкими межами лінійності: до двох порядків концентрацій аналіту, непоганою відтворюваністю та експресністю (процедура визначення осмію триває 15-45 хв залежно від реагента) та за чутливістю можуть успішно конкурувати з відомими спектрофотометричними методиками визначення осмію. За величиною мінімальної визначуваної концентрації досліджувані флавоноїди можна розташувати у такий ряд: Мор (330 нм) < Мор (485 нм) < Кв < Лют (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Реагент	Мор	Мор	Кв	Лют
$c_{p_{ear}} \times 10^5$, M	1,5	22,6	3,8	2,9
λ, нм	335 (315)	485 (490)	440	400
Межі лінійності, мкг/мл	0,006–0,036	0,072–0,717 0,850–4,299	0,18–1,45	0,45–11,50
Рівняння графіка, с _{оs} , мкг/мл	$A_{335} = 0,021 + +2,45 \times c_{0s}$	$\begin{array}{c} A_{485} = 0,005 + \\ +0,309 \times c_{Os} \\ A_{485} = 0,197 + \\ +0,075 \times c_{Os} \end{array}$	$\begin{array}{c} \Delta A_{440} = - \\ 0,031 + \\ +0,358 \times c_{0s} \end{array}$	$\Delta A_{400} = 0.035 + 0.062 \times c_{0s}$
с _" , мкг/мл	0,008	0,057	0,117	0,465
с _{min} , мкг/мл	0,003	0,019	0,039	0,155
Коефіцієнт кореляції, R	0,9982	0,9991 0,9999	0,9992	0,9984

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Os(IV) з флавоноїдами; n=5; P=0,95.

де с_{тіп} – межа виявлення; с_н – межа визначення.

Метрологічні характеристики розроблених методик спектрофотометричного визначення Rh(III) з використанням Мор, Кв та Лют, представлені в табл. 5.11, вказують на широкі межі лінійності та їх високу чутливість, яка суттєво не відрізняється залежно від реагенту. Ці методики за чутливістю успішно конкурують з відомими методиками визначення родію, зібраними у роботі [25] та характеризуються експресністю і простотою виконання.

Під час спектрофотометричного визначення Ir(IV) чутливішою є реакція з використанням кверцетину, яка як показали дослідження є каталітичною, тоді як лютеолін можна використовувати як реагент для визначення іридію в тих об'єктах, де він міститься в значно більших кількостях (наприклад, металічних сплавах). Лінійна залежність величини аналітичного сигналу від концентрації аналіту в розчині становить приблизно півтора порядка.

Таблиця 5.11

Реагент	Мор	Кв	Лют
$c_{p_{ear}} \times 10^5$, M	3,0	3,0	1,4
λ, нм	305 (315)	303 (315)	400
Межі лінійності, мкг/мл	0,08–1,50	0,05–2,55	0,08–2,00
Pipugung machika c MKE/MI	$\Delta A_{315} = -0,026 +$	$A_{305} = 0,062 +$	$\Delta A_{400} = 0,017 +$
т вняння графіка, c_{Rh} , мкг/мл	$+1,049 \times c_{Rh}$	$+0,409 \times c_{Rh}$	$+0,145 \times c_{0s}$
с _" , мкг/мл	0,086	0,035	0,081
с _{min} , мкг/мл	0,029	0,012	0,027
R	0,9991	0,9997	0,9993

Метрологічні характеристики спектрофотометричного	визначення
<i>Rh(III)</i> з флавоноїдами; <i>n</i> =5; P=0,95.	

де с_{тіп} – межа виявлення; с_н – межа визначення.

Таблиця 5.12

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Ir(IV) з флавоноїдами; n=5; P=0,95

Реагент	Кв	Лют
$c_{pear} \times 10^5$, M	5,5	2,5
λ, нм	320 (315)	400
Межі лінійності, мкг/мл	0,04–1,40	0,20–10,4
Рівняння графіка, с _и , мкг/мл	$\Delta A_{315} = 0,030 + +0,776 \times c_{lr}$	$\Delta A_{400} = 0,099 + +0,055 \times c_{lr}$
с", мкг/мл	0,042	0,36
с _{min} , мкг/мл	0,014	0,12
R	0,9993	0,9989

де с_{тіп} – межа виявлення; с_н – межа визначення.

Отже, ми розробили 9 нових методик спектрофотометричного визначення платинідів Os(IV), Rh(III), Ir(IV) з флавоноїдами, які характеризуються широкими межами лінійності (до двох порядків концентрацій аналіту), непоганою відтворюваністю та експресністю, різною чутливістю, що дає змогу вибирати для аналізу реагент залежно від кількості платиніда в об'єктах та проводити серійні аналітичні визначення цих платинових металів у складних зразках.

5.6. Методики визначення платинідів з флавоноїдами

5.6.1. Методики визначення Os(IV) з флавоноїдами

Методика визначення іонів Os(IV) з морином

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 10,0 мл 3×10^{-4} М розчину натрій тетраборату, додають 1,0 мл $3,8 \times 10^{-4}$ М (1,5 мл $3,8 \times 10^{-3}$ М) морину і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,006–0,036 мкг/мл (0,072–4,299 мкг/мл) у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=9,5 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за $\lambda = 315$ нм (490 нм), l = 3 см після 3 хв (30 хв) нагрівання розчинів на киплячій водяній бані, охолодження до кімнатної температури та перевірки pH розчину. Концентрацію Os(IV) знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок чи порівняння.

Методика визначення іонів Os(IV) з кверцетином

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1,0 М розчину натрій хлориду, додають 2,5 мл 3,8×10⁻⁴ М кверцетину і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,18–1,45 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=10,0 на pH-метрі за допомогою розчинів HCl та NaOH та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за $\lambda = 440$ нм, l = 3 см після 6 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані, охолодження до кімнатної температури та перевірки pH розчину. Концентрацію *Os(IV)* знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок чи порівняння.

Методика визначення іонів Os(IV) з лютеоліном

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1,0 М розчину натрій хлориду, 2,5 мл 96%-го етанолу, додають 4,0 мл 1,8×10⁻⁴ М лютеоліну і вносять аліквоту досліджуваного розчину Os(IV) в межах 0,45–11,50 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=6,0 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за $\lambda = 400$ нм, l = 5 см. Концентрацію Os(IV) знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом порівняння чи домішок.

5.6.2. Методики визначення Rh(III) з флавоноїдами

Методики визначення іонів Rh(III) з морином

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1 М розчину натрій хлориду, додають 2,0 мл $3,8 \times 10^{-4}$ М розчину морину і аліквоту досліджуваного розчину *Rh(III)* в межах 0,08-1,50 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=8,0 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно "холостої проби", підготовку якої проводили аналогічно, за λ =315 нм з *l*=3 см. Концентрацію родію(III) знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом порівняння чи домішок.

Методика визначення іонів Rh(III) з кверцетином

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1 М розчину натрій хлориду, 2,5 мл 96%-го етанолу, додають 2,0 мл $3,8 \times 10^{-4}$ М розчину кверцетину і аліквоту досліджуваного розчину *Rh(III)* в межах 0,05-2,55 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=8,0 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* або *NaOH* та вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно "холостої проби", підготовку якої проводили аналогічно, за λ =315 нм з l=3 см. Концентрацію родію(III) знаходять за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом порівняння чи домішок.

Методика визначення іонів Rh(III) з лютеоліном

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1 М розчину натрій хлориду, 2,5 мл 96%-го етанолу, додають 2,0 мл $1,8 \times 10^{-4}$ М розчину лютеоліну і аліквоту досліджуваного розчину *Rh(III)* в межах 0,08–2,00 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Встановлюють кислотність середовища отриманого розчину pH=5,5 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* або *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за $\lambda = 400$ нм, *l*=5 см після 10 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані, охолодження до кімнатної температури та перевірки pH розчину. Концентрацію *Rh(III)* відшукують за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок чи порівняння.

5.6.3. Методика визначення Ir(IV) з флавоноїдами

Методика визначення іонів Ir(IV) з кверцетином

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1,0 М розчину натрій хлориду, 2,5 мл 96%-го етанолу, додають 3,5 мл 3,8×10⁻⁴ М кверцетину і вносять аліквоту досліджуваного розчину Ir(IV) в межах 0,04–1,40 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Встановлюють кислотність середовища отриманого розчину pH=9,0 на pH-метрі, за допомогою розчинів *HCl* або *NaOH* та доводять до позначки дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння ("холостої" проби) за $\lambda = 315$ нм, l = 3 см після 10 хв нагрівання розчинів на киплячій водяній бані, охолодження до кімнатної температури та перевірки pH розчину. Концентрацію Ir(IV) відшукують за попередньо побудованим градуйованим графіком або способом домішок чи порівняння.

Методика визначення Ir(IV) з лютеоліном

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 2,5 мл 1 М розчину натрій хлориду, 2,5 мл 96%-го етанолу, додають 3,5 мл $1,8 \times 10^{-4}$ М розчину лютеоліну і аліквоту досліджуваного розчину *Ir(IV)* в межах 0,2–10,4 мкг/мл у кінцевому об'ємі. Визначають кислотність середовища отриманого розчину pH=6,0 на pH-метрі за допомогою розчинів *HCl* та *NaOH* та проводять вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину відносно "холостої проби", підготовку якої проводили аналогічно, за λ =400 нм з *l*=5 см. Концентрацію *Ir(IV)* відшукують за градуйованим графіком або способом порівняння чи домішок.
Література до розділу 5

- 1. El-Fattah H.A., Abdel-Halim O.B. Phenolic-compounds-from-Rumex-bucephalorus. *SCI.-PHARM*. 1995. Vol. 63. N 1. P. 57–64.
- 2. Середа П.І., Максютіна Н.П., Давтян Л.Л. Фармакогнозія. Лікарська рослинна сировина та фітозасоби. Вінниця : НОВА КНИГА. 2006. 352 с.
- 3. Дурмишидзе С.В., Шалашвили А.Г., Мжаванадзе В.В. и др. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилиси : Мецниереба. 1981. 510 с.
- 4. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. М. : Советская энциклопедия. 1967. 592 с.
- 5. Khushbaktova Z.A., Mamatkhanov A.U. Isolation, chemical analysis, and study of the hypolipidemic activity of the total flavonoid extract from thermopsis alther-niaflora. *Pharm. Chem. Journ.* 2001. Vol. 87. N 7. P. 45–49.
- 6. Hollman P.H., Arts-I W. Flavonols, flavones and flavanols in nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.* 2000. Vol. 80. N 7. P. 1081–1093.
- 7. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М. : Мир. 1975. 262 с.
- 8. Al-Kindy S.M.Z., Salama S.B. A sequential injection method for the determination of aluminum in drinking water using fluorescence enhancement of the aluminum-morin complex in micella–media. *J. Microchem.* 2003. Vol. 43. N 54. P. 78–85.
- Alonso-Mateos A., Rodriguez-Martin F. Online monitoring of aluminium in drinking water with fluorimetric detection. J. Fluoresc. 2008. Vol. 18. N 1. P. 183–192.
- Zaki M.T.M., El-Sayed A.Y. Determination of iron in aluminium and nickel metals, non ferrous alloys, feldspar and Portland cement using morin and triton X-100. J. Analyst. 1989. Vol. 113. N 6. P. 937–940.
- 11. Balcerzak M., Swiecicka-Fuchsel E. Selective determination of Fe(III) in Fe(II) samples by UV-spectrophotometry with the aid of quercetin and morin. *Acta. Pharm.* 2008. Vol. 58. N 3. P. 327–334.
- 12. Pourreza N., Alizadeh K. Spectrophotometric study of the titanium(IV)-morin complex in a micellar medium. *J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 53. N 6. P. 520–522.
- 13. Safavi A., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium, and aluminum by partial least squares calibration method in micellar medium. *Anal. Lett.* 2003. Vol. 36. N 3. P. 699–712.
- 14. Бланк А.Б., Беленко Л.Э. Полиоксифлавоны как экстракционные реагенты. *Журн. аналит. химии.* 1978. Т. 33. № 1. С. 65–69.

- 15. Sarkar S.G., Dhadke P.M. Liquid-liquid extraction of tin(IV) with Cyanex-302. *Indian J. Chem. Sect. A Inorg. Phys. Theor. An.* 2005. Vol. 7. N 5. P. 1–9.
- 16. Langseth W. Determination of diphenyltin and dialkyltin homologues by HPLC with morin in the eluent. *Talanta*. 1984. Vol. 31. N 11. P. 975–978.
- Pal B.K., Ukiluddin M. Fluorimetric use of morin in the ultra trace determination of cadmium and its application to sewage sludge analyses. *Analyst.* 1987. Vol. 112. N 2. P. 171–174.
- Balcerzak M., Swiecicka E. Morin as a spectrophotometric reagent for gold. J. Anal. Chem. 2006. Vol. 61. N 2. P. 119–123.
- 19. Sanz-Medel A., Garcia-Alonso J.I. Spectrofluorimetric determination of niobium with morin enhanced by cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Anal. Chim. Acta.* 1984. Vol. 165. N 8. P. 159–169.
- 20. Geiger R.A., Sandell E.B. Fluorimetric determination of zirconium with morin. *Anal. Chim. Acta.* 1957. Vol. 16. N 15. P. 346–364.
- 21. Pilipenko A.T., Pshinko G.N. Fluorescent determination of hafnium and zirconium in alloys. *Ind. Lab.(USSR)*. 1984. Vol. 50. N 2. P. 109–110.
- 22. Geissler M., Angermann W. Spectrophotometric determination of zirconium in platinum, using morin. *Neue Huette*. 1969. Vol. 14. N 1. P. 50–52.
- Fei W., Jinghe Y., Changxia S. et al. Fluorescence enhancement effect for the determination of proteins with morin–Al³⁺–cetyltrimethylammonium bromide. Talanta. 2005. N 67. P. 836–842.
- 24. Поляк Л.Я., Башкирова И.С. Фотометрическое определение циркония в магниевых и алюминиевых сплавах с использованием кверцетина. Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 7. С. 842–846.
- 25. Bosch Ojeda C., S×anchez Rojas F. Determination of rhodium: Since the origins until today Spectrophotometric methods. *Talanta*. 2005. Vol. 67. P. 1–19.
- 26. Norfun P., Pojanakaroon T., Liawrangrath S. Reverse flow injection spectrophotometric of Al(III) using quercetin. *Talanta*. 2010. Vol. 81. N 3. P. 1133–1136.
- 27. Cornard J.P., Merlin J.C. Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III). *J. of inorganic biochemistry*. 2002. Vol. 92. N 1. P. 19–27.
- 28. Назарчук Т.Н. К вопросу о фотометрическом определении олова. *Журн.* аналит. химии. 1959. Т. 14. № 6. С. 696–699.
- 29. Kuroda H.H.R., Sugisita R. et al. Colour reaction of scandium with quercetin and its application to the analysis of scandiu. *Anal Chim Acta*. 1963. Vol. 28. N 12. P. 61–67.
- Hosseini M.S., Hosseini-Bandegharei A., Raissi H. et al. Sorbtion of Cr(IV) et Amberlite with brilliant green and its determination by quercetin as selective spectrophotometric reagent. *J. of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 169. N 1–3. P. 52–57.

- 31. Головина А.П., Типцова В.Г. Фотометрическое определение таллия кверцетином. *Журн. аналит. химии.* 1962. Т. 17. № 4. С. 524–525.
- Копач М., Копач С., Скуба Э. Исследование окислительно-восстановительных реакций кверцетина и кверцетин-5'-сульфоновой кислоты с ионами Fe³⁺, Cu²⁺ и H₂O₂. *Журнал общей химии*. 2004. Т. 74. № 6. С. 1035– 1038.
- 33. Копач М. Сульфопроизводные кверцетина и морина как аналитические реагенты. Журн. *аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 3. С. 258–262.
- Бартецки А., Копач М., Совиньска М. Комплексы Cr(III), Ni(II), Cu(II), Co(II) с кверцетин-5'-сульфоновой кислотой. Журн. коорд. химии. 1976. T. 2. № 4. С. 461–467.
- 35. Malešev D., Kuntić V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *J. Serb. Chem. Soc.* 2007. Vol. 72. N 10. P. 921–939.
- 36. Kostyuk V.A., Potapovich A.I., Strigunova E.N. et al. Experimental evidence that flavonoid metal complexes may act as mimics of superoxide dismutase. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2004. Vol. 428. P. 204–208.
- Niu S., Han B., Cao W. et al. Sensitive DNA biosensor improved by Luteolin copper(II) as indicator based on silver nanoparticles and carbon nanotubes modified electrod. *Analytica Chimica Acta*. 2009. Vol. 651. P. 42–47.
- 38. Yang Y., Hu Q., Fan Y. et al. Study on the binding of luteolin to bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta*. 2008. Vol. 69. P. 432–436.
- Pikulski M., Brodbelt J.-S. Differentiation of flavonoid glycoside isomers by using metal complexation and electrospray ionization mass spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2003. Vol. 14. P. 1437–1453.
- 40. Кулаковская С.И., Левченко Л.А. и др. Электрохимическое иследование системы Au(III)-флавоноид лютеолин в трис-буфере. Электрохимия. 2009. Том 45. № 10. С. 1221–1231.
- Гриценко О.М., Дегтярьов Л.С., Пилипчук Л.Б. Фізико-хімічні властивості та електронна будова кверцетину. *Фармацевтичний журнал.* 1999. № 2. С. 34–38.
- 42. Romanova D., Vachalkova A. UV Spectrometric and DC Polarographic Studies on Apigenin and Luteolin. *Medicinal Chemistry*. 1999. Vol. 22. N 2. P. 173–178.
- Kopacz M., Kopacz S. Kompleksy kwercetyny, moryny i ich sulfonowych pochodnych z jonami metali. Materialy VI Ogolnopolskej Konferencji "Flawonoidy i ich zastosowanie". Rzeszów. 2004. S. 351–363.
- 44. Kopacz M., Kuźniar A., Nowak D. et al. Reakcje utleniania polihydroksyflawonów za pomocą jonów metali. *Materiały VI Ogolnopolskej Konferencji "Flawonoidy i ich zastosowanie"*. Rzeszów. 2006. S. 253–263.



Можливості платинідів безмежні та невичерпні. Потенційною областю їх використання є виробництво паливних елементів та використання їх як каталізаторів для промислових процесів, в хімії наноматеріалів і матеріалів електронної техніки. Неалергенність дає змогу активно використовувати їх, зокрема платину в біомедицині як компонент електростимуляторів, катетерів та іншого медичного обладнання, зокрема для кардіохірургії. Таке широке застосування платинідів зумовлює проведення ефективного добування, відокремлення і визначення цих елементів. Тому даний розділ присвячений оцінці селективності та правильності спектрофотометричних методик визначення іонів Ru(II,III,IV), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) з трифенілметановими і азобарвниками, тироном та флавоноїдів у присутності платинідів (Os(IV), Rh(IV), Pt(IV)).

6.1. Селективність спектрофотометричного визначення платинідів

Труднощі визначення платинідів у сульфідних рудах металів пов'язано з їх мізерним вмістом, оскільки це рідкісні елементи, які знаходяться переважно в розсіювальному стані. Тому спершу досліджували вибірковість розроблених спектрофотометричних методик визначення платинідів у присутності інших елементів, особливо супутніх. Цікавими є методики визначення аналогів: Ru і Os, Pt і Pd, Ir і Rh у сумісній присутності через те, що елементи виявляють близькість властивостей. Інший напрям досліджень стосувався селективності визначення платинідів у інтерметалідах, що містять рідкісноземельні елементи. Такі сплави часто знаходять практичне застосування в сучасній техніці, а також є перспективними матеріалами з огляду на розвиток органічного синтезу, нових технологій, потреби у новій техніці з довговічними і працюючими катодами.

6.1.1. Селективність визначення платинідів з трифенілметановими барвниками

Селективність визначення рутенію з ТФМБ

Система рутеній-ксиленоловий оранжевий. Вибірковість спектрофотометричного визначення рутенію(II),(III),(IV) з ксиленоловим оранжевим наведено для чотирьох комплексів за рН 2,7-4,0; 4,0-4,7; 6,0 (табл. 6.1). Утворенню координаційних сполук Ru(II) з КО заважають іони Al(III), Fe(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Ce(III), Zn(II), Hf(IV), Zr(IV), Be(II), Co(II) (у співвідношеннях Ru: Me = 1 : 0,1), оскільки ці елементи взаємодіють з КО з утворенням забарвлених комплексних сполук за умов виконання експерименту [1]. Застосування органічних кислот – цитратної, оксалатної, тартратної, а також ЕДТА як маскувальних агентів утруднюють комплексоутворення Ru(II) з КО внаслідок утворення під час нагрівання більш стійких комплексів рутенію із зазначеними реагентами [2–9]. Тому вивчено вплив неорганічних аніонів (NO₃⁻, SO₄⁻, CO₃²⁻, J, Br, F⁻) на утворення комплексної сполуки Ru(II) з KO, серед яких фторидіон, використаний для маскування. Невеликі концентрації алюмінію(III) маскуються флуорид-іонами у таких співвідношеннях Ru(II) : Al(III) : F = 1 : 2 : 40, для інших елементів Fe(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Ce(III), Zn(II), Hf(IV), Zr(IV), Be(II), Co(II) маскування виявилось неможливим.

Дослідження селективності спектрофотометричного визначення Ru(III),(IV)з ксиленоловим оранжевим при pH = 4,2–4,7 показало, що утворенню цих комплексних сполук не перешкоджають іони Ca(II), Mg(II), Sr(II), Os(IV),а також деякі аніони (табл. 6.1). Елементи, які утворюють комплекси з KO за умов виконання експерименту [1]: Al(III), Fe(II)(III), Hf(IV), Cd(II), Ni(II),Cu(II), Hg(II), Ce(III), Zn(II), V(IV), Zr(IV), Be(II), Co(II) (у співвідношеннях Ru: M = 1: 0,1), заважають комплексоутворенню Ru(III),(IV) з КО. Іони платинідів, крім Os(IV), також перешкоджають взаємодії Ru(III),(IV) з ксиленоловим оранжевим за pH=4,2–4,7 у співмірних та менших кількостях. Іони Ir(III) не утворюють забарвленої комплексної сполуки з КО, однак наявність як Ir(III), так і Ir(IV) у розчині комплексу Ru(III) і Ru(IV) з КО (pH=4,2–4,7, нагрівання 70 хв) у співмірних кількостях спричинює до зменшення величини аналітичного сигналу. Заважаючий вплив інших платинідів пояснюють їх взаємодією з КО з утворенням міцніших комплексних сполук за умов виконання експерименту [10–15] і спричинює до одержання адитивної оптичної густини розчину та зміни електронного спектру поглинання комплексу рутенію з КО.

За pH=6,0 визначення Ru(III),(IV) з КО можливе в присутності невеликих надвишків іонів Ca(II), Mg(II), Sr(II), Mn(II), Os(IV) (табл. 6.1). Проте комплексоутворенню Ru(III) і Ru(IV) (pH=6,0) з КО заважають більшість іонів металів, які утворюють комплекси з КО [1]: Fe(II),(III), Cd(II), Ni(II), Cu(II),Hg(II), Ce(III), Zn(II), Zr(IV), Be(II), Co(II), Al(III), V(IV), Hf(IV), Pb(II) та платиновіелементи. Зменшення інтенсивності світлопоглинання комплексів <math>Ru(III)–КО і Ru(IV)–КО (pH=6,0) за наявності співмірної кількості іонів Ir(III) відбувається внаслідок утворення безбарвної потрійної комплексної сполуки. Натомість, комплексоутворення Ru(III),(IV) з КО (pH=6,0) не заважають 1000-кратна наявність ацетату, 1500-кратна – цитрату і ЕДТА. Такі результати пояснюють взаємодією іонів Ru(III),(IV) з ЕДТА при нагріванні, а також відмінними умовами комплексоутворення та меншою стійкістю комплексів Ru(III),(IV) із ацетат- та цитрат-іонами [16,17].

Оскільки великі надвишки флуорид-, ацетат-іонів, оксикислот та ЕДТА не заважають комплексоутворенню Ru(III),(IV) з КО за рH=6,0, то ці реагенти використані для маскування деяких іонів, що заважають (табл. 6.2). За результатами експериментальних досліджень показали, що маскування заважаючих іонів Pd(II), Ir(III),(IV), Pt(IV), Fe(III), Al(III) при визначенні іонів Ru(III) і Ru(IV) з КО (рH=6,0) можливе за умовим використання цитрат-іонів, причому маскування іонів Al(III) досягається найважче. Введення ацетат-іону у розчини комплексної сполуки Ru(III)–КО чи Ru(IV)–КО за рH=6,0 дає змогу маскувати великі надвишки іонів Ir(III),(IV) та Pt(IV), а F-іони маскують лише іони Fe(III), а розчин ЕДТА – кращий маскувальний агент для великих надвишків платинових елементів та 8-кратних надвишків Fe(III).

Заважа-	<i>Ru(II)</i> : Іон	<i>Ru(III)</i> : Іон	<i>Ru(IV)</i> : Іон	<i>Ru(III)</i> : Іон	<i>Ru(IV)</i> : Іон
льний іон	pH = 2,7–4,0	pH = 4	4,2–4,7	pł	I = 6,0
Os(IV)	1:7	1:2	1:2	1:40	1:40
Ca(II)	1:40	1:50	1:50	1:100	1:100
Mg(II)	1:30	1:60	1:60	1:30	1:30
Sr(II)	1:40	1:40	1:40	1:250	1:250
NO ₃ -	1:20	1:60	1:60	1:500	1:500
SO ₄ ²⁻	1:50	1:50	1:50	1:500	1:500
CO ₃ ²⁻	1:35	1:45	1:45	1:500	1:500
F	1:40	1:50	1:50	1:100	1:100
Br	1:200	1:100	1:100	1:100	1:100
J.	1:60	1:50	1:50	1:100	1:100
CH ₃ COO	1:5	-	-	1:1000	1:1000
Pd(II)	1:1	-	-	1:50	$1:50 \text{ C}_2 \text{O}_4^{-2}$
Pt(IV)	1:20	-	-	1:30	1 : 30 Tart ²⁻
Ir(III)	1:5	-	-	1:1500	1 : 1500 Cit ³⁻
Ir(IV)	1:5	-	-	1 :1500	1 : 1500 EDTA
Rh(III)	1:1	-	-	-	
Al(III)+ маскування	1:2	-	-	-	-

Селективність спектрофотометричного визначення Ru(II),(III),(IV)з ксиленоловим оранжевим ($n = 5, P = 0.95, \mu = 0.01$)

Серед розроблених методик визначення іонів Ru(III),(IV) з ксиленоловим оранжевим при pH=4,2–5,0 та pH=6,0, найбільш цінними є методики їх визначення у нейтральному середовищі (pH=6,0), завдяки вищій селективності даних реакцій та можливості маскування цитрат-, ацетат-іоніами та ЕДТА великих кількостей платинових елементів (табл. 6.1). Комплексоутворенню Ru(II) з ксиленоловим оранжевим не заважає наявність співмірних концентрацій платинідів, що є суттєвою перевагою цієї методики над відомою методикою спектрофотометричного визначення Ru(II) з 1,10-фенантроліном [18,19].

Заважаючий іон	<i>Ru(III)</i> : Іон : ЕДТА	<i>Ru(IV)</i> : Іон : ЕДТА
Pd(II)	1:15:90	1:15:90
Rh(III)	1 : 10 : 60	1:10:60
Pt(IV)	1 : 10 : 300	1:10:300
Ir(III)	1 : 20 : 100	1 : 20 : 100
Ir(IV)	1 : 20 : 150	1:20:150
Fe(III)	1:8:40	1:8:40
Заважаючий Іон	<i>Ru(III)</i> : Іон : Cit ³⁻	<i>Ru(IV)</i> : Іон : Cit ³⁻
Pt(IV)	1 : 10 : 300	1 : 10 : 300
Ir(III)	1:20:80	1:20:80
Ir(IV)	1 : 20 : 100	1:20:100
Rh(III)	1 : 20 : 100	1:20:100
Pd(II)	1 : 20 : 100	1:20:100
Al(III)	5:1:25	5:1:25
Fe(III)	1:8:40	1:8:40
Заважаючий іон	$Ru(III)$: Іон : CH_3COO^-	Ru(IV): Іон : CH ₃ COO ⁻
Pt(IV)	1 : 10 : 100	1:10:100
Ir(III)	1 : 10 : 100	1 : 10 : 100
Ir(IV)	1 : 10 : 100	1 : 10 : 100
Заважаючий Іон	<i>Ru(III)</i> : Іон : <i>F</i> [.]	<i>Ru(IV)</i> : Іон : <i>F</i> -
Fe(III)	1:8:30	1:8:30

Вибірковість спектрофотометричного визначення *Ru(III),(IV)* з КО (pH = 6,0) при маскуванні іонів *Pd(II), Ir(III),(IV), Pt(IV), Fe(III), Al(III)* (*n* = 5, P = 0,95, μ = 0,01)

Система рутеній – хромазурол S. Визначення Ru(IV) з хромазуролом S є селективними щодо присутності у розчині інших елементів платинової групи: Ir(III),(IV), Pd(II), Rh(III), Pt(IV) та Os(IV) можуть бути наявніми у розчині у надвишках, наведених у таблицях 6.3.

Заважаючий іон	<i>Ru(IV)</i> : Іон	Заважаючий іон	<i>Ru(IV)</i> : Іон
Os(IV)	1:10	NO_3^-	1:1000
Ir(III)	1:40	PO_{4}^{3-}	1:1000
Ir(IV)	1:30	CO ₃ ²⁻	1:1000
Pd(II)	1:30	F^{-}	1:2000
Pt(IV)	1:40	Br	1:1500
Rh(III)	1:10	J	1:1500
Mg(II)	1:100	CH ₃ COO ⁻	1:1000
Ca(II)	1 : 500	$C_2 O_4^{2-}$	1 : 750
Al(III)	1:200	Tart ²⁻	1 : 500
V(IV)	1 : 150	Cit ³⁻	1:1500
SO ₄ ²⁻	1 : 1000	ЕДТА	1:1500

Селективність спектрофотометричного визначення Ru(IV)з хромазуролом S (pH = 11,5–11,8, n = 5, P = 0,95, $\mu = 0,01$)

Елементи, які утворюють комплекси з XAS [1]: *Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zr(IV), Fe(III), Hf(IV), In(III), Th(IV), U(VI)*, P3E, а також іони *Mg(II), Ca(II)* у співвідношеннях, вищих за наведені у таблиці 6.3, за умов експерименту утворювали малорозчинні гідроксиди. Вплив цих елементів, що заважають, можна усунути фільтруванням, хоча при цьому одержували занижені результати в межах 20–25 % ($c_{Ru(IV)} = 10^{-6}$ M), що пов'язано із співосадженням визначуваного елементу. Іони *Ru(IV)* утворюють комплекс із цитриновою кислотою в межах pH=8–10 [2], проте великі надвишки цитрат-іону не перешкоджають утворенню комплексної сполуки *Ru(IV)*–XAS (табл. 6.3), очевидно, через вищу стійкість цього комплексу. Оскільки комплекс *Ru(IV)* з ЕДТА утворюється у слабкокислому середовищі під час нагрівання не менше 20 хв [9], то великі надвишки ЕДТА можуть бути наявними у розчині за умов комплексоутворення *Ru(IV)* з XAS (табл. 6.3).

Селективність визначення Pt(IV), Ir(IV) з ТФМБ

Системи Pt(IV) і Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим. Дослідження селективності комплексоутворення Pt(IV) і Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим показало, що як і у випадку систем Ru(II),(III),(IV)–КО і Os(IV)–КО комплексоутворенню перешкоджає наявність у розчині елементів, які взаємодіють з КО

[1]: *Fe*(*II*),(*III*), *Cd*(*II*), *Ni*(*II*), *Cu*(*II*), *Hg*(*II*), *Ce*(*III*), *Zn*(*II*), *Zr*(*IV*), *Be*(*II*), *Co*(*II*), *Al*(*III*), *V*(*IV*), *Hf*(*IV*), *Pb*(*II*), *Ca*(*II*) і платинідів. Аніони органічних кислот та ЕДТА маскують іони *Pt*(*IV*) та *Ir*(*IV*) при співмірних концентраціях (CH₃COO⁻, $C_2O_4^{2^-}$, Tart²⁻) чи невеликих надвишках (Cit³⁻, ЕДТА) внаслідок утворення комплексних сполук [9, 20], тоді як аніони мінеральних кислот не заважають комплексоутворенню *Pt*(*IV*) та *Ir*(*IV*) з ксиленоловим оранжевим і можуть бути наявніми у розчині у співвідношеннях (табл. 6.4).

Для комплексоутворення Ir(IV) та Pt(IV) з КО потребується визначення точного значення pH = 6,0. Введення буферних розчинів під час визначення Ir(IV) і Pt(IV) з КО призводило до маскування цих елементів буферними системами (ацетатним, цитратним буферними розчинами). Саме складністю визначення та збереження точного значення кислотності середовища pH = 6,0 пояснюють дещо більше значення відносного стандартного відхилення (S_r = 0,035–0,066) у разі визначення платини, іридію з КО згідно з розробленими методиками.

Таблиця 6.4

з ксиленоловим оранжевим ($n = 5$, $P = 0.95$, $\mu = 0.01$)					
Заважаючий Іон	<i>Pt(IV)</i> : Іон	<i>Ir(IV)</i> : Іон			
Os(IV)	1:20	1:25			
Mg(II)	1:2,5	1:3			
F-	1:40	1:100			
Br	1:20	1:40			
J [_]		1 : 100			
NO_3^-	1:50	1:50			
SO ₄ ²⁻	1:100	1:40			
CO_{3}^{2}	1:50	1:100			
Cit ³⁻	1:20	1:2			
EDTA	1:20	1:5			

Селективність спектрофотометричного визначення Pt(IV) і Ir(IV)з ксиленоловим оранжевим ($n = 5, P = 0.95, \mu = 0.01$)

Системи Pt(IV) і Ir(IV) з еріохромціаніном R. Спектрофотометричному визначенню Ir(IV) з еріохромціаніном R не заважають наявність у розчині іонів Ru(III),(IV), Os(IV), Ir(III), Mg(II), Ca(II), In(III), V(IV) у співвідношеннях, зазначених у таблиці 6.4. Інші метали, що утворюють комплекси з ER [1]: Al(III), Be(II), Fe(III), Cu(II), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Sc(III), V(IV), Cr(III),P3E, Pd(II), Rh(III) утруднюють взаємодію іонів Ir(IV) з еріохромціаніном <math>R.

Комплексоутворення іонів Ir(IV) з еріохромціаніном R утруднюється в присутності ацетат-, оксалат- та тартрат-іонів, внаслідок маскування Ir(IV)

цими органічними кислотами [9, 20]. Не заважають великі надвишки аніонів мінеральних кислот та співмірні кількості цитрат-іона і ЕДТА (табл. 6.5).

Таблиця 6.5

Заважаючий іон	<i>Ir(IV)</i> : Іон	<i>Pt(IV)</i> : Іон
Ru(III),(IV)	1:20	1:20
Os(IV)	1 : 50	1 : 50
Ir(III)	1:10	1:10
Mg(II)	1:2	1:2
Ca(II)	1:1	1:1
In(III)	1:2	1:2
V(IV)	1:20	1:10
F.	1:40	1:30
J	1:40	-
Br	1:25	1:25
NO ₃ -	1 : 50	1 : 50
SO ₄ ²⁻	1:40	1:40
PO_{4}^{3-}	1:80	-
CO_{3}^{2}	1:100	1:100
Cit ³⁻	1:2	1:10
ЕДТА	1:5	1:10

Селективність фотометричного визначення Ir(IV) і Pt(IV) з еріохромціаніном R (pH = 6,4–6,6, n = 5, P = 0,95, μ = 0,01)

Селективність визначення осмію з ТФМБ

Система Os(IV) – хромазуролом S. Іони Os(IV) з XAS утворюють дві комплексні сполуки у лужному середовищі та характеризуються близькими спектрофотометричними характеристиками, тому вплив сторонніх іонів на процес комплексоутворення вивчали при pH=12,2. Результати вибірковості спектрофотометричного визначення іонів Os(IV) з XAS для середньої точки графіка наведені в табл. 6.6. З'ясовано, що утворення комплексних сполук Os(IV) з XAS при pH=12,2 утруднюється у присутності іонів Fe(III), Al(III) та платинідів у співвідношеннях 1:<1, оскільки ці елементи взаємодіють з XAS з утворенням забарвлених комплексних сполук за умов виконання експерименту. Натомість іони Mg(II), Ni(II), Au(III) не заважають комплексоутворенню іонів Os(IV) у кількостях, зазначених у табл. 6.6.

Сторонній іон	Iон : <i>Os</i>	Сторонній іон	Іон : <i>Os</i>
Fe(III)	0,3	Pt(IV)	1,0
Mg(II)	2,0	Pd(II)	0,5
Al(III)	0,5	Ru(IV)	0,1
Ni(II)	5,0	Rh(III)	0,1
Co(II)	не заважає	Ir(IV)	0,1
Au(III)	5,0	Ag(I)	30,0
F^{\perp}	5,0	Tart ^{3–}	20,0
Cit ^{3–}	20,0	ЕДТА	50,0

Селективність спектрофотометричного визначення іонів *Os(IV)* з XAS, pH=12,2, P=0,95, *n*=5

Комплексоутворення іонів Os(IV) з XAS можливе у присутності надвишків маскувальних агентів: ~50 кратній присутності ЕДТА, ~20 кратній присутності цитрат- та тартрат-іонів. Великі надвишки натрій цитрату утруднюють утворення досліджуваного комплексу, оскільки іони Os(IV) взаємодіють з цитриновою кислотою з утворенням міцнішої сполуки. Наявність у розчині більш ніж 5-кратних надлишків F^- іону спричинює до збільшення інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV)–XAS через утворення різнолігандного (змішаного) комплексу з вищим молярним коефіцієнтом світлопоглинання.

Серед використаних маскувальних агентів найефективнішим виявився ЕДТА, використаний під час розробки конкретних аналітичних методик. Спектрофотометричне визначення Os(IV) з XAS при використанні ЕДТА дає змогу визначати осмій(IV) з хромазуролом S у присутності надвишків іонів Ni(II), Fe(III) і платинідів. Натомість невеликі концентрації Fe(III) маскуються окрім ЕДТА ще й F-іонами у співвідношеннях Os : Fe : F = 1 : 0,2 : 3,5, оскільки іони Fe(III) з цим реагентом утворюють стійкіший безбарвний комплекс, що не впливає на інтенсивність світлопоглинання досліджуваного комплексу

Методики визначення іонів Os(IV) з XAS у лужному середовищі характеризуються малою селективністю відносно платинідів, які також утворюють координаційні сполуки із зазначеним реагентом за тих самих умов експерименту. Серед металів родини платинідів лише співмірні кількості іонів Pt(IV) не перешкоджають визначенню іонів Os(IV). Тому взаємодію іонів Os(IV) з XAS доцільно проводити у присутності маскувального реагенту, зокрема ЕДТА, 50-кратні надвишки якого не заважають визначенню Os(IV).

Заважаючий іон	Маскувальний агент	Реагент: іон
Ni(II)	ЕДТА	0,6
	ЕДТА	6,0
<i>F e(111)</i>	F-	17,5
Ir(IV)	ЕДТА	7,0
Pt(IV)	ЕДТА	5,0
Pd(II)	ЕДТА	3,0
Ru(IV)	ЕДТА	12,0

Вибірковість спектрофотометричного визначення іонів Os(IV) з XAS при маскуванні заважаючих іонів, pH=12,2, P=0,95, n=5

Система Os(IV) – ксиленоловий оранжевий. Дослідження селективності комплексоутворення Os(IV) з KO (pH=5,5; pH=10,2) показало, що визначенню осмію не заважають співмірні кількості іонів Ru(IV), Ir(IV) та великі надлишки Ca(II), Mg(II). Проте, утворення забарвленої сполуки Os(IV) з KO ускладнюється у присутності Ni(II), Cu(II), Al(III), Fe(III), деяких платинідів, P3E (табл. 6.8). Таблиця 6.8

Селективність спектрофотометричого визначення Os(IV) з KO, P = 0,95, n = 5

Заважаючий іон	Співвідношення іон	Заважаючий іон	Співвідношення іон
(pH = 5,5)	: Os(IV)	(pH = 10,2)	: Os(IV)
Pd(II)	1,0	Pd(II)	0,01
Ru(IV)	7,0	Ru(IV)	0,5
Rh(III)	1,0	Rh(III)	0,05
Ir(IV)	5,0	Ir(IV)	2,0
Pt(IV)	1,0	Pt(IV)	1,0
Mg(II)	30,0	Ni(II)	0,5
Cu(II)	2,0	Cu(II)	0,1
Ca(II)	25,0	Ca(II)	>1000
Fe(III)	0,1	Fe(III)	0,1
Al(III)	1,0	Al(III)	1,0
Ce(IV)	0,5	Ce(IV)	1,0
Nd(III)	0,01	Nd(III)	1,0
Sm(III)	0,5	Sm(III)	0,5
Tb(III)	0,1	Tb(III)	0,01
Ho(III)	0,5	Ho(III)	0,5
ЕДТА	30,0	ЕДТА	40,0
F^{-}	1,0	F^{-}	0,5
Cit ^{3–}	1,0	Cit ^{3–}	2,0
Tart ^{2–}	1,0	Tart ^{2–}	1,0

Аніони F^- , Cit³⁻, Tart²⁻ заважають визначенню осмію у співвідношенні 1:1 (pH = 5,5), що унеможливлює їх використання як маскувальних реагентів. У випадку застосування F^- -іона в розчині більш ніж 10-кратних надвишків спричинює до збільшення інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV) з KO, яке зумовлено утворенням різнолігандного (змішаного) комплексу завдяки витісненню *Cl*-іонів при входженні F^- -іонів у внутрішню сферу осмію. ЕДТА не заважає комплексоутворенню Os(IV) з KO у 30–40-кратному надвишку (табл. 6.8).

Вищою селективністю відносно платинідів володіє реакція взаємодії осмію з КО в слабкокислому середовищі, а для інших заважаючих іонів – реакція у лужному середовищі. Відповідну залежність простежують у випадку утворення комплексу Os(IV)–XAS (pH=12,2), Os(IV)–MTC (pH=11,0) в лужному середовищі.

Забарвлені сполуки Os(IV) з КО утворюються у широких інтервалах pH, тоді як платиніди переважно реагують з барвником у кислій області, тому під час визначення осмію в платиновмісних об'єктах є можливість вибирати ту ділянку кислотності середовища, де не простежується вплив платинідів. Наприклад, усунення заважаючого впливу іонів Ir(IV) досягається при виконанні експерименту в межах pH=2,0–2,2, де комплекс Ir(IV)–КО не утворюється. Іони Pd(II) утворюють з КО міцний комплекс за pH=1,2–2,6; 5,8–6,2, тому усували його в сильнолужному середовищі за pH=13,0. Також дослідили маскування Al, Fe та P3E, що потрапляють у розчини з реактивів та під час розчинення проб у корундовому тиглі. Для маскування супутніх елементів обрано ЕДТА, 30-кратні надвишки якого не перешкоджають визначенню іонів Os(IV). Однак введення до досліджуваних розчинів осмію ЕДТА знижує межу його визначення (с (Os(IV)–КО–ЕДТА)=0,27 мкг/мл за pH=5,5; с (Os(IV)–МТС–ЕДТА)=0,95 мкг/ мл за pH=11,0). Це досягається внаслідок різної активності комплексних сполук під час їх взаємодії з органічними реагентами.

Вибірковість спектрофотометричного визначення Os(IV) з КО під час маскування заважаючих іонів наведено у табл. 6.9. Маскування заважаючих елементів *F*-іонами виявилося неможливим, окрім іонів *Fe(III)* за pH=5,5: невеликі концентрації *Fe(III)* маскуються *F*-іонами у співвідношеннях Os: Fe: F = 7: 1: 22.

Іони *Nd(III), Ho(III), Tb(III)* та *Sm(III)* утворюють забарвлені сполуки з КО за аналогічних умов, що й осмій, однак їхня стійкість з ЕДТА значно вища (*Nd(IV)*–ЕДТА, lgβ=16,8), ніж у *Os*–ЕДТА. Для зв'язування РЗЕ достатньо додавати 0,05–1,0-кратний надвишок ЕДТА по відношенню до заважаючого іону. На відміну від перелічених РЗЕ, іони *Ce(IV)* з КО не поглинають світло за оптимальних умов комплексоутворення *Os(IV)* з КО, проте оптична густина системи *Os(IV)*–КО у присутності Ce(*IV*) збільшується, що свідчить про можливе проявлення церієм каталітичних властивостей або утворення поліядерного комплексу.

Таблиця 6.9

Іон : реагент	Реагент : іон	Іон : реагент	Реагент : іон
<i>Fe(III)</i> : ЕДТА	6,0	<i>Ce(IV)</i> : ЕДТА	_
<i>Al(III)</i> : ЕДТА	1,0	Nd(III): ЕДТА	1,0
$Fe(III): F^{-}$	20,0	<i>Sm(III)</i> : ЕДТА	0,05
Fe(III) : Cit ³⁻	3,0	<i>Tb(III)</i> : ЕДТА	0,05
Al(III) : Cit ³⁻	1,5	<i>Ho(III)</i> : ЕДТА	0,1
<i>Pd(II):</i> ЕДТА	2,0	<i>Ru(IV)</i> : ЕДТА	1,0
<i>Pt(IV):</i> ЕДТА	1,0	<i>Rh(III)</i> : ЕДТА	2,0

Вибірковість спектрофотометричного визначення Os(IV)з КО під час маскування заважаючих іонів, pH = 5,5, P = 0,95, n = 5

Регулювання pH середовища дає змогу розробити спектрофотометричну методику визначення мікрограмових кількостей іонів Os(IV) з KO у присутності деяких платинідів, зокрема при pH=2,0 усувається вплив 20– кратних надвишків Ir(IV), а при pH=13,0 не заважають двократні надвишки Pd(IV). Похибка визначення іонів Os(IV) не перевищувала 4% (табл. 6.10).

Отже, реакція комплексоутворення іонів Os(IV) з КО за pH=5,5 характеризується вищою селективністю завдяки використанню ЕДТА: визначенню іонів Os(IV) не заважають іони Pt(IV) та Ru(IV) у співвідношенні Os : іон = 1: 5 та 1:10, відповідно. Фотометричне визначення іонів Os(IV) з КО також є можливим у присутності 5-кратних надвишків іонів Ir(IV) (pH=5,5) та 0,1-кратних надвишків іонів Pd(II) (pH=10,2).

Таблиця 6.10

Результати спектрофотометричного визначення ioнiв Os(IV)
з ксиленоловим оранжевим у присутності іонів Ru(IV) і Pt(IV)
за pH=5,5 (с _{ЕЛТА} = 5,5×10 ⁻⁵ M); <i>Ir(IV)</i> за pH=2,0; <i>Pd(IV)</i> за pH=13,0: P = 0,95, <i>n</i> = 3

Введено с _{Оз} , мкг	Знайдено с _{оs} , мкг	Os ^{IV} :M	Os ^{IV} :M	$c_{cep} \pm \Delta c$	S _r	Відносна похибка, %
5,0*	5,20; 5,10; 5,12	$1:7(Ru^{IV})$	$1:1(Pt^{IV})$	5,14±0,13	0,010	2,8
8,0*	8,30; 8,24; 8,26	1:7 (Ru^{IV})	$1:1(Pt^{IV})$	8,27±0,08	0,004	3,3
5,0**	4,95; 4,98; 4,90	$1:7(Ru^{IV})$	$1:2(Pt^{IV})$	4,94±0,11	0,009	1,1
5,0**	4,95; 5,00; 4,96	$1:10(Ru^{IV})$	$1:5(Pt^{IV})$	4,97±0,06	0,005	0,6
8,0**	8,05; 8,10; 8,10	$1:10(Ru^{IV})$	$1:5 (Pt^{IV})$	8,08±0,07	0,004	1,0
2,0*	1,92; 1,92; 1,94	$1:10 (Ir^{IV})$	_	1,93±0,03	0,015	3,5
5,0*	4,90; 4,94; 4,93	1:20 (<i>Ir</i> ^{IV})	_	4,92±0,05	0,004	1,4
2,0*	1,92; 1,95; 1,96	$1:0,1 (Pd^{II})$	—	1,94±0,05	0,011	3,0
2,0*	2,00; 2,05; 2,13	$1:1 (Pd^{II})$	—	2,06±0,16	0,032	3,0
5,0*	5,20; 5,18; 5,14	$1:2(Pd^{II})$	-	5,17±0,08	0,006	3,4

* - не використовується маскування, ** - маскувальний реагент - ЕДТА.

Правильність спектрофотометричного визначення осмію при двократному надвишку ЕДТА оцінювали методом "введено–знайдено" та способом градуйованого графіка. Інтенсивність світлопоглинання досліджуваних розчинів вимірювали відносно "сліпої" проби барвник–ЕДТА.

Система осмію – МТС. Реакції комплексоутворення Os(IV) з МТС заважають ті іони, які за умов проведення експерименту утворюють координаційні сполуки з реагентом. Іони Fe(III), Al(III), Ag(I), Cu(II), Ce(IV), Sm(III), Nd(III) за pH=6,0 дають адитивну ΔA з МТС внаслідок утворення забарвлених сполук із зазначеним реагентом і не руйнуються під час нагрівання. Проте у присутності іонів платинідів та деяких РЗЕ (Tb(III), Ho(III)) простежується зменшення інтенсивності світлопоглинання комплексної сполуки Os(IV)–МТС у лужному і слабкокислому середовищах через утворення менш інтенсивно забарвлених поліядерних комплексів.

Вища селективність у реакції комплексоутворення Os(IV) з МТС в лужному середовищі (табл. 6.11), оскільки РЗЕ утворюють комплекси в слабкокислому середовищі р $H_{onr}(Nd(III)-MTC)=5,6-6,1, pH_{onr}(Ce(IV)-MTC)==6,0-6,1$ [21]. Така залежність простежується й для платинідів, окрім іонів Ir(IV), вони як РЗЕ з даними реагентами взаємодіють у слабкокислому середовищі [22]. Дослідження впливу аніонів на процес комплексоутворення Os(IV) з МТС довело, що ЕДТА, цитрат- та ацетат-іони, зокрема, 20-, 10- та 50-кратні надвишки при pH=11,0 та 20-, 10-, 20-кратні надвишки при pH=6,0 не заважають його визначенню. Проте тартрат-, фторид-іони перешкоджають даній реакції у співмірних та менших кількостях: інтенсивність світлопоглинання комплексної сполуки Os(IV) з МТС зростає, імовірно, внаслідок утворення різнолігандного комплексу осмію.

Таблиця 6.11

Завжаючий іон pH=11,0	Os(IV):ioн	Завжаючий іон pH=6,0	Os(IV):ioн
1	2	3	4
Al(III)	1:0,1	Al(III)	1: <0,1
Fe(III)	1:0,1	Fe(III)	1:0,05
Ni(II)	1:0,1	Ni(II)	1:0,4
Ag(I)	1:0,7	Pd(II)	1:0,1
Cu(II)	1:2,0	Cu(II)	1:0,5
Tb(III)	1:<0,1	Tb(III)	1:0,1
Nd(III)	1:0,1	Nd(III)	1:0,1

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з МТС, P=0,95, n=5

1	2	3	4
Ce(IV)	1:1,0	Ce(IV)	1:0,05
Ho(III)	1:1,0	Pt(IV)	1:0,1
Sm(III)	1:1,0	Ru(IV)	1:<0,1
Pd(II)	1:0,1	Rh(III)	1:<0,01
Ru(IV)	1:<1,0	Ir(IV)	1:10
Rh(III)	1:0,01		
Ir(IV)	1:0,5		
CH₃COO-	1:50,0	CH₃COO-	1:20,0
ЕДТА	1:>20,0	ЕДТА	1:20,0
F-	1:5,0	F^{-}	1:5,0
Cit ³⁻	1:10,0	Cit ^{3–}	1:10,0
Tart ^{2–}	1:2,0	Tart ^{2–}	1:1,0

Закінчення табл. 6.11

Маскування заважаючих іонів Ni(II), Cu(II), Nd(III), Ce(IV), Tb(III) за визначення іонів Os(IV) з МТС при pH=11,0 є можливим у присутності ЕДТА, оскільки він утворює міцніші комплекси порівняно з ацетат- та цитрат-іонами. Проте при комплексоутворенні іонів Os(IV) з МТС повністю усунути вплив платинідів не вдалося, оскільки оптичні властивості комплексних сполук платинідів з барвником є близькими до сполук осмію (табл. 6.12).

Таблиця 6.12

Вибірковість спектрофотометричного визначення *Os(IV)* з МТС при маскуванні сторонніх іонів, pH=11,0, P=0,95, *n*=5

Заважаючий іон	<i>Os(IV)</i> : іон : ЕДТА
Cu(II)	1 : 2 : 2,5
Nd(III)	1:1:1,0
Ce(IV)	1 : 1 : 1,5
Ru(IV)	1:1:2,5
Al(III)	1:0,1:2,0
Tb(III)	1:0,1:1,0
Ni(II)	1: 0,1 : 0,5

Порядок змішування реагентів	<i>Os(IV)</i> : ioн : peaгeнт	ΔΑ	pН	Ефект
Os ⁴⁺ –MTC	1:0:0	0,115		
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC$	1:1:0	0,380		
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC-F^{-}$	1:1:2	0,330		_
$Os^{4+}-Nd^{3+}-F^{-}-MTC$	1:1:3	0,340		
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC-Cit^{3+}$	1:1:2	0,202		±
Os ⁴⁺ –Nd ³⁺ –Cit ³⁺ –MTC	1:1:2	0,200	6,0	±
Os ⁴⁺ –Nd ³⁺ –Cit ³⁺ –MTC	1:1:5	0,190		±
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC-CH_3COO^{-}$	1:1:2	0,352		_
$Os^{4+}-Nd^{3+}-CH_3COO^MTC$	1:1:2	0,393		
Оѕ ⁴⁺ Nd ³⁺ МТС-ЕДТА	1:1:2	0,115		+
<i>Os</i> ⁴⁺ – <i>Nd</i> ³⁺ – ЕДТА–МТС	1:1:2	0,114		+
Os ⁴⁺ –MTC	1:0:0	0,132		
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC$	1:1:0	0,065		
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC-F^{-}$	1:1:2	0,075		-
$Os^{4+}-Nd^{3+}-F-MTC$	1:1:2	0,080		_
$Os^{4+}-Nd^{3+}-F-MTC$	1:1:3	0,050		_
Os ⁴⁺ –Nd ³⁺ –MTC–Cit ³⁺	1:1:2	0,240	11,0	-
Os ⁴⁺ –Nd ³⁺ –Cit ³⁺ –MTC	1:1:2	0,259		_
$Os^{4+}-Nd^{3+}-MTC-CH_3COO^{-}$	1:1:2	0,066		_
Os ⁴⁺ -Nd ³⁺ -CH ₃ COO ⁻ -MTC	1:1:2	0,067		_
Оѕ ⁴⁺ Nd ³⁺ МТС-ЕДТА	1:1:2	0,128		+
<i>Os</i> ⁴⁺ – <i>Nd</i> ³⁺ – ЕДТА–МТС	1:1:2	0,132		+

Результати маскування сторонніх іонів при спектрофотометричному визначенні *Os(IV)* з МТС, Р=0,95, *n*=5

У зв'язку з аналізом реального об'єкта – інтерметаліду складу $Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$, $Nd_{10}Os_{30}Si_{60}$ детально дослідили вплив Nd(III) на спектрофотометричне визначення Os(IV) з МТС. Порядок введення маскувальних реагентів у систему Os-Nd-МТС не впливає на результат аналізу, а провідним фактором у ефективності маскування стороннього іона є природа маскувального агента. Фторид-, цитрат-, ацетат-іони не маскують Nd(III) у кількостях, які не заважають фотометричному визначенню Os(IV) з МТС при pH=6,0 та pH=11,0. Лише ЕДТА у співвідношенні Nd(III):ЕДТА = 1:2 усуває вплив РЗЕ в обох середовищах. Під час взаємодії іонів Os(IV) з МТС при pH=6,0 з платинідів не заважають лише іони Ir(IV) у співвідношенні 1:10, тоді як наявність у розчині незначних кількостей іонів Rh(III), Ru(IV), Pt(IV) унеожливлює визначення Os(IV) як у лужному, так і у слабкокислому середовищах. Введення до розчину ЕДТА не усуває вплив платинідів через близькі спектрофотометричні характеристики їхніх сполук з МТС (табл. 6.13).

Розроблені методики визначення платинідів у присутності ТФМБ характеризуються більшою селективністю у присутності маскувальних агентів, зокрема ЕДТА. У процесі комплексоутворення Os(IV) з КО вплив деяких платинідів усувається також при зміні значень рН. При визначенні осмію у присутності РЗЕ більш чутливою є реакція з МТС (pH= 11,0), а у присутності платинідів – реакція взаємодії іонів Os(IV) з КО (pH=5,5). Серед спектрофотометричних реакцій визначення рутенію слід виділити комплексоутворення іонів Ru(II) з ксиленоловим оранжевим, де не заважає наявність співмірних концентрацій платинідів, але вищою селективністю має реакція з Ru(IV) в слабкокислому середовищі.

6.1.2. Селективність визначення Os(IV) з азобарвниками

Дослідження вибірковості спектрофотометричних методик визначення іонів *Os(IV)* з азобарвниками наведено в табл. 6.14–6.23.

Селективність визначення Os(IV) з конго червоним.

Визначенню іонів Os(IV) з КЧ при рН = 3,5 не заважають співмірні та більші кількості іонів Pb(II), Fe(III), Al(III), Cu(II), Ir(IV). Проте інші платиніди та іон Au(III) перешкоджають взаємодії іонів Os(IV) з КЧ за даних умов експерименту: збільшення інтенсивності світлопоглинання комплексу відбувається внаслідок адитивності двох процесів – утворення забарвлених сполук осмію та платинідів з конго червоним.

Комплексоутворення Os(IV) з КЧ можливе у присутності великих надвишків ЕДТА, 100-кратна наявність якого не заважає визначенню Os(IV) з КЧ. Тому використання ЕДТА як маскувального реагента дало змогу визначити іони осмію у присутності іонів Pd(II), Pt(IV), Ru(IV), Rh(IV), Ir(IV), Fe(III), Au(III), Ni(II) у певних співвідношеннях (табл. 6.15). Наявність у розчині більш ніж 100-кратних надвишків тартрат-іона спричинює до збільшення інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV) з КЧ, яке зумовлене утворенням змішанолігандного комплексу. Незначні надвишки тартрат-іонів маскують Pb(II)і не впливають на визначення осмію.

Великі надвишки натрій цитрату різко зменшують світлопоглинання комплексної сполуки через утворення стійкішого комплексу *Os(IV)*–цитрат.

Супутній іон	іон : <i>Os(IV)</i>	Супутній іон	іон : <i>Os(IV)</i>
Pd(II)	0,3 : 1	Al(III)	1,0 : 1
Pt(IV)	0,1:1	Ag(I)	2,0:1
Ru(IV)	<0,1:1	Zn(II)	50,0 : 1
Rh(III)	0,2 : 1	Co(II)	20,0 : 1
Ir(IV)	3,0 : 1	Ce(IV)	3,0 : 1
Pb(II)	2,0:1	Nd(III)	5,0 : 1
Fe(III)	5,0 : 1	ЕДТА	100 : 1
Cu(II)	4,0:1	Cit ^{3–}	60 : 1
Au(III)	0,5 : 1	Tart ^{2–}	100:1

Селективність спектрофотометричого визначення *Os(IV)* з конго червоним, pH=3,5; P=0,95, *n*=5

Таблиця 6.15

Вибірковість спектрофотометричного визначення *Os(IV)* з конго червоним при маскуванні сторонніх іонів, pH=3,5; P=0,95, *n*=5

Система	іон: маску-	Система	іон : маску-
OS(IV) - KY	вальний агент	OS(IV) - KY	вальний агент
<i>Pd(II)</i> : ЕДТА	1:7,0	Pb(II) : Tart ^{2–}	1:10,0
$P_{t}(IV) \cdot E \Pi T \Lambda$	1.1.5	<i>Fe(III)</i> : ЕДТА	1:25,0
PI(IV). EXIA	1.1,5	Fe(III) : Cit ³⁻	1:45,0
<i>Ru(IV)</i> : ЕДТА	1:1,0	<i>Аu(III)</i> : ЕДТА	1:10,0
<i>Rh(III)</i> : ЕДТА	1:1,5	Ni(II): ЕДТА	1:4,0
Ir(IV): ЕДТА	1:2,0	С <i>d(II)</i> : ЕДТА	1:4,3

Маскування заважаючих елементів цитрат-іонами стало можливим лише для іонів Fe(III), оскільки співвідношення Os: Cit³⁻ не перевищує 1:60. Іони Fe(III) також вдалося замаскувати ЕДТА у співвідношенні 1:25 за умов утворення комплексної сполуки Os(IV) з КЧ (pH = 3,5).

Селективність визначення Os(IV) з тропеоліном OOOII

Утворенню комплексної сполуки Os(IV) з ТрОООІІ не заважають великі надвишки (20-кратні і більше) іонів Ca(II), Mg(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Al(III), Zn(II) та досліджувані кількості Nd(III), але заважають співмірні кількості Rh(III), Ru(IV), Pt(IV), Au(III), Ag(I), Gd(III), Eu(III), Ho(III), Tb(III), Pb(II), Cu(II) та мізерні кількості Pd(II), Ce(IV), Fe(III). Найбільший заважаючий вплив платинідів можна пояснити подібною електронною будовою зовнішніх електронних рівнів елементів платинової групи, які конкурують з іонами осмію у процесі утворення забарвленої комплексної сполуки. Взаємодія Os(IV) з ТрОООІІ утруднюється у присутності малих кількостей тіосульфату, сульфіду, ЕДТА, невеликих надлишків тартрат- та цитрат-іонів (їх вплив можна пов'язати із вираженими комплексуючими властивостями стосовно платинідів), а оксалат-, фторид-, сульфат-, фосфат- і пірофосфат-іони майже не впливають на утворення забарвленого продукту навіть при великих надлишках; значні надлишки силікату і диметиларсенату також не заважають визначенню. Такі результати свідчать про високу реакційну здатність Os(IV) в процесі окиснення, а також про спорідненість осмію до функціональних груп азореагента у присутності різних неорганічних та органічних аніонів.

Результати, що стосуються впливу типових маскуючих агентів на визначення Os(IV) з ТрОООІІ, свідчать про те, що ці речовини, за винятком тіосульфату натрію, можна використовувати для нівелювання заважаючого впливу іонів сторонніх металів.

Тартрат маскує малі кількості Ru(IV); оксалат маскує невеликі кількості Ru(IV) та Fe(III), співмірні – Rh(III) та Cu(II), великі – Ir(IV) та Ni(II). За допомогою пірофосфат-іону вдалося усунути вплив співмірних кількостей Ru(IV); а фторид-іон маскує малі кількості Ru(IV).

Таблиця 6.16

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV)з тропеоліном ООО-II: $c_{Os(IV)}$ =3,0×10⁻⁵ M; $c_{TpOOOII}$ =6,0×10⁻⁵ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}$ =0,5 M; pH=4,8; *l*=3 см; λ =340 нм

Іон	c _{Os} :c _{IOH}	Іон	c _{Os} :c _{IOH}	Іон	C _{OS} :C _{IOH}
Ru(IV)	1:0,2	Co(II)	1:20	$S_2 O_3^{2-}$	1:1
Rh(III)	1:1	Cd(II)	1:30	F	1:500*
Pd(II)	1:<0,1	Pb(II)	1:5	$P_2 O_7^{4-}$	1:150
Ir(IV)	1:0,5	Ce(IV)	1:<0,1	PO_4^{3}	1:200
Pt(IV)	1:1	Ce(III)	1:4	ЕДТА	1:1
Au(III)	1:1	Nd(III)	1:20*	Cit ³⁻	1:5
Ag(I)	1:5	Eu(III)	1:5	Tart ²⁻	1:5
Cu(II)	1:1	Gd(III)	1:1	Ox ²⁻	1:100
Ni(II)	1:10	Tb(III)	1:5	SO_{4}^{2}	1:150
Zn(II)	1:20	Ho(III)	1:0,5	SiO_3^{2}	1:10
Fe(III)	1:<0,1	Ca(II)	1:1000*	S^{2-}	1:1
Al(III)	1:15	Mg(II)	1:1000*	$AsO_2(CH_2)_2^-$	1:50*

* – вищі концентрації не досліджували.

Не вдалося усунути заважаючого впливу платини(IV). Однак нам вдалося замаскувати незначні надлишки Ir(IV) і Rh(III). За допомогою досліджених маскуючих агентів не вдалося усунути негативного впливу навіть мізерних кількостей Pd(II) (с_{ов}:с_{рд}=1:<0,1), проте, застосувавши ті малі кількості ЕДТА,

які допустимо застосовувати при визначенні осмію з тропеоліном ООО-ІІ $(c_{os}:c_{ETA}=1:1)$, вдалося замаскувати 0,5-кратну відносно Os(IV) кількість Pd(II).

Таблиця 6.17

Результати маскування сторонніх іонів при спектрофотометричному визначенні *Os(IV)* з ТрОООІІ: с_{Оs(IV)}=3,0×10⁻⁵ M; с_{тьоООІІ}=6,0×10⁻⁵ M; с_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5 M; pH=4,8; *l*=3 см; λ=340 нм

Іон	Допустимі співвідно-		Маску	ючий аген	т (с _{оs} :с _{іон} :с _м	аск. агент)	
	шення $c_{OS} c_{IOH}$	ЕДТА	Ox ²⁻	Tart ²⁻	F	PO 43-	$P_{2}O_{7}^{4}$
Ru(IV)	1:0,2	•	1:0,2:100	1:0,2:5	1:0,2:500	_	1:0,5:150
Rh(III)	1:1	•	1:5*:100	_			
Pt(IV)	1:1	•					
Ir(IV)	1:0,5	•	1:10:100				
Pd(II)	1:<0,1	1:0,5:1					
Au(III)	1:1	•		_	•	1:5:200	1:10*:150
Ce(IV)	1:<0,1	•		_	•	1:0,1:200	1:0,1:150
Gd(III)	1:1	•	_	1:5:5	•	—	—
Ho(III)	1:0,5	•	1:1:100	1:2:5	•		
Pb(II)	1:5	•	1:20:100	1:20:5	•		1:10:150
Cu(II)	1:1	•	1:2:100	1:2:5		—	
Ni(II)	1:10	•	1:20:100	1:50*:5	1:50*:500	1:20:200	
Fe(III)	1:<0,1	•	1:0,1:100	1:0,1:5	1:0,5:500	1:0,5:200	1:0,1:150

- не маскує; •- не досліджували; * - вищі концентрації не досліджували.

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з ТрО Комплексна сполука Os(IV) з ТрО утворюється у присутності великих надлишків Ca(II), Mg(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), деяких РЗМ, проте малі кількості платинових металів заважають. Комплексоутворення Os(IV) з ТрО утруднюється у присутності тіосульфату і значних надлишків органічних аніонів, а фторид-іон майже не впливає на визначення осмію (табл. 6.18).

Таблиця 6.18

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з ТрО; $c_{Os(IV)} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $c_{TpO} = 1,2 \times 10^{-4}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa} = 0,3$ M; l=5 см; pH=5,2; $\lambda=540$ нм

Іон	c _{os} :c _{lon}	Іон	с _{оз} :с _{юн}	Іон	c _{os} :c _{lon}
1	2	3	4	5	6
Ru(IV)	1:0,1	Co(II)	1:80	$S_2O_3^{2-}$	1:3
Rh(III)	1:<0,1	Cd(II)	1:20	F^{-}	1:500*

1	2	3	4	5	6
Pd(II)	1:<0,1	Pb(II)	1:5	$P_{2}O_{7}^{4}$	1:400
Ir(IV)	1:0,2	Ce(IV)	1:2	PO_4^{3}	1:400
Pt(IV)	1:0,1	Ce(III)	1:30	ЕДТА	1:30
Au(III)	1:0,1	Nd(III)	1:100	Cit ³⁻	1:10
Ag(I)	1:3	Eu(III)	1:30	Tart ²⁻	1:40
Cu(II)	1:0,1	Gd(III)	1:3	Ox ²⁻	1:200
Ni(II)	1:40	Tb(III)	1:150	SO_{4}^{2}	1:500*
Zn(II)	1:150	Ho(III)	1:80	SiO_3^{2}	1:100
Fe(III)	1:1	Ca(II)	1:1000*	S^{2-}	1:1
Al(III)	1:7	Mg(II)	1:1000*	$AsO_2(CH_2)_2^-$	1:50*

Закінчення табл. 6.18

* - вищі концентрації не досліджували.

ЕДТА, тартрат та пірофосфат маскують співмірні кількості платинідів. Співмірні надвишки Си(ІІ) вдалося замаскувати лише пірофосфатом, великі кількості *Fe(III)* – за допомогою тартрат та пірофосфат-іонів, а значні надвишки Al(III) – тартрат, фторид та пірофосфат іонами (табл. 6.19).

Таблиия 6.19

Маскування сторонніх іонів при спектрофотометричному визначенні Os(IV) з ТрО;

 $c_{_{OS(IV)}}=6,0\times10^{-5} \text{ M}; c_{_{TPO}}=1,21\times10^{-4} \text{ M}; c_{_{CH3COOH+CH3COONa}}=0,3 \text{ M}; pH=5,2; \lambda=540 \text{ hm}; l=5 \text{ cm}$

Iou	Допустимі	Маскуючий агент (с _{ов} :с _{пон} :с _{маск агент})					
юн	c _{os} :c _{lon}	ЕДТА	Ox ²⁻	Tart ²⁻	F	PO_4^{3-}	$P_{2}O_{7}^{4-}$
Ru(IV)	1:0,1	1:0,5:30	•	1:2:40	—	•	1:2:400
Rh(III)	1:<0,1	1:1:30	•	1:0,5:40	—	•	1:2:400
Pt(IV)	1:0,1	1:5:30	•	1:5:40	1:0,5:500	•	1:0,5:400
Ir(IV)	1:0,2	1:4:30	•	1:2:40		•	1:6:400
Pd(II)	1:<0,1	1:1:30	•	1:5:40	1:0,5:500	•	1:0,5:400
Ce(IV)	1:2		•		1:8:500	•	
Gd(III)	1:3	1:7:30	•	1:5:40		•	
Cu(II)	1:0,1		•	_		•	1:1:400
Al(III)	1:7		•	1:200:40	1:600:500	•	1:100:400
Fe(III)	1:1	1:5:30	1:5:200	1:25:40			1:40:400

• - не досліджували; - не маскує.

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з ОЖ Комплексна сполука Os(IV) з ОЖ утворюється у присутності великих

надлишків Ca(II), Mg(II), Co(II), Al(III), Zn(II) та Eu(III), співмірних кількостей досліджуваних важких металів, деяких рідкісноземельних металів, *Rh(III) і* Ru(IV), проте малі кількості інших платинових металів, Au(III), Ag(I), Tb(III) і Ce(IV) заважають. Комплексоутворення Os(IV) з ОЖ утруднюється у присутності значних надвишків органічних аніонів, а фторид-, фосфат- і пірофосфат-іони майже не впливають на утворення комплексу навіть при великих надвишках (табл. 6.20).

Таблиця 6.20

	1	1	i.		
Іон	c _{os} :c _{lon}	Іон	c _{os} :c _{lon}	Іон	с _{оз} :с
Ru(IV)	1:2	Co(II)	1:200	$S_{2}O_{3}^{2}$	1:1
Rh(III)	1:2	Cd(II)	1:1	F	1:500*
Pd(II)	1:<0,1	Pb(II)	1:5	$P_{2}O_{7}^{4-}$	1:50
Ir(IV)	1:0,3	Ce(IV)	1:0,1	PO_4^{3}	1:100
Pt(IV)	1:<0,1	Ce(III)	1:4	ЕДТА	1:2
Au(III)	1:<0,1	Nd(III)	1:0,1	Cit ³⁻	1:20
Ag(I)	1:0,3	Eu(III)	1:20	Tart ²⁻	1:5
Cu(II)	1:1,5	Gd(III)	1:5	Ox ²⁻	1:20
Ni(II)	1:0,5	Tb(III)	1:<0,1	SO_{4}^{2}	1:500*
Zn(II)	1:20	Ho(III)	1:5	SiO_3^{2-}	1:40
Fe(III)	1:3	Ca(II)	1:1000*	S ²⁻	1:1
Al(III)	1:300*	Mg(II)	1:1000*	$AsO_2(CH_2)_2$	1:50*

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з ОЖ; l=3 см; $c_{Os(IV)}=3,0\times10^{-5}$ М; $c_{Os(IV)}=6,0\times10^{-5}$ М; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2$ М; pH=5,8; $\lambda=540$ нм

* – вищі концентрації не досліджували.

Таблиця 6.21

Результати маскування сторонніх іонів при спектрофотометричному визначенні Os(IV) з ОЖ; с_{оs(IV)}=3,0×10⁻⁵ M; с_{ож}=6,0×10⁻⁵ M; С_{CH₃COONa+CH₃COOH=0,2 M; pH=5,8; *I*=3 см; λ =540 нм}

Low	Допустимі		Маскуючий агент (совет странати и совет странати и совет странати и совет сов						
юн	C _{OS} :C _{IOH}	ЕДТА	Cit ³⁻	Tart ²⁻	F^{-}	PO_{4}^{3-}	$P_2 O_2^{4-}$		
1	2	3	4	5	6	7	8		
Ru(IV)	1:2	•		1:3:5			_		
Rh(III)	1:2	•					1:3:50		
Pt(IV)	1:<0,1	1:1:2		1:0,1:5	1:0,1:500	1:0,5:100			
Ir(IV)	1:0,3	1:0,5:2		1:0,5:5			_		
Pd(II)	1:<0,1	1:0,2:2	1:0,3:20	1:2:5			1:0,3:50		
Au(III)	1:<0,1	•					1:0,5:50		
Ag(I)	1:0,3	•	1:1:20	—		—	_		
Zn(II)	1:20	•	1:100:20	1:200:5	1:70:500		_		
Pb(II)	1:5	•		1:10:5	1:10:500		1:10:50		
Cd(II)	1:1	•	1:4:20	1:10:5	1:10:500				

1	2	3	4	5	6	7	8
Nd(III)	1:0,1	•		1:5:5	1:0,5:500		
Ce(IV)	1:0,1	•	—	1:10:5	1:2:500	1:2:100	1:0,5:50
Tb(III)	1 : < 0,1	•	—	1:20:5	1:0,5:500	1:0,5:100	—
Cu(II)	1:1,5	•			1:2:500	1:3:100	
Ni(II)	1:0,5	•	1:1:20	1:4:5	1:1:500		
Fe(III)	1:5	•	1:7:20	1:10:5			

Закінчення табл. 6.21

- не маскує; •- не досліджували; *- вищі концентрації не досліджували.

ЕДТА маскує співмірні кількості Pt(IV), Ir(IV), Pd(II), циртат – Pd(II), Ni(II), Fe(III), тартрат – Ru(IV), Pt(IV), Ir(IV), Pd(II), Ni(II), Fe(III), фторид–Pt(IV), Cu(II), Ni(II), фосфат – Pt(IV), Cu(II), а пірофосфат – Rh(III), Pd(II). Не вдалося усунути заважаючого впливу великих кількостей Fe(III) (табл. 6.21).

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з TpOOOI

Утворенню комплексної сполуки осмію з ТрОООІ не заважають великі надлишки іонів Ca(II), Mg(II), Cd(II), Ru(IV), Pd(II), Ag(I), Nd(III), Eu(III), Tb(III), але заважають співмірні кількості деяких платинідів і РЗМ. Великі надвишки фториду, цитрату і пірофосфату, невеликі надвишки тартрату, ЕДТА і тіосульфату також не заважають утворенню продукту, проте сульфід-іон заважає вже у співмірних кількостях (табл. 6.22).

Таблиця 6.22

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з ТрОООІ; $c_{_{Os(IV)}}=4,5\times10^{-6}$ M; $c_{_{TpOOOI}}=5,4\times10^{-5}$ M; $c_{_{Na2B4O7}}=0,03$ M; pH=8,0; l=3 см; $\lambda=364$ нм

Іон	$c_{0s}:c_{1ou}$	Іон	C _{Os} :C _{Iou}	Іон	$c_{0s}:c_{1ou}$
Ru(IV)	1:5	Co(II)	1:5	$S_2 O_3^{2-}$	1:20
Rh(III)	1:2	Cd(II)	1:300	\overline{F}	1:500*
Pd(II)	1:5	Pb(II)	1:1	$P_2 O_7^{4-}$	1:100
Ir(IV)	1:3	Ce(IV)	1:2	PO_4^{3-}	1:100
Pt(IV)	1:1	Ce(III)	1:2	ЕДТА	1:60
Au(III)	1:2	Nd(III)	1:40	Cit ³⁻	1:100
Ag(I)	1:20	Eu(III)	1:10	Tart ²⁻	1:30
Cu(II)	1:3	Gd(III)	1:1	Ox ²⁻	1:10
Ni(II)	1:1	Tb(III)	1:50	SO4 2-	1:500*
Zn(II)	1:5	Ho(III)	1:5	SiO_3^{2-}	1:100
Fe(III)	1:3	Ca(II)	1:1000*	S^{2}	1:1
Al(III)	1:3	Mg(II)	1:1000*	$AsO_{,}(CH_{,})^{-}$	1:50*

* – вищі концентрації зазначених іонів не досліджували.

Як видно із наведених даних табл. 6.23, ЕДТА маскує великі надвишки Rh(III), Ru(IV), а також співмірні кількості Pt(IV), Cu(II), а цитрат – великі надвишки Ru(IV), Pt(IV) і співмірні кількості Rh(III), Cu(II). Тартрат усуває вплив співмірних кількостей Rh(III), Fe(III), а фторид – співмірних кількостей Rh(III), Pt(IV), Ir(IV). Не вдалося замаскувати Pt(II) досліджуваними маскуючими агентами, хоча він заважає найбільшою мірою серед інших платинових металів. Найменшу селективність відносно сторонніх металів проявляє ОЖ, що пояснюється наявністю в його молекулі двох (а не однієї, як у решти досліджених КМАБ) дисоційованих сульфогруп, які здатні координувати іони металів.

Таблиця 6.23

Іон	Допустимі співвідно	Маскуючий агент (с _{оз} :с _{Іон} :с _{Маск. агент})					
	шення с _{оз} :с	ЕДТА	Cit ³⁻	Tart ²⁻	F	PO_4 3-	$P_{2}O_{7}^{4}$
Ru(IV)	1:5	1:10*:60	1:10*:100			•	•
Rh(III)	1:2	1:15:60	1:5:100	1:5:30	1:5:500	•	•
Pt(IV)	1:1	1:5:60	1:10*:100		1:5:500	•	•
Ir(IV)	1:3	1:10*:60	1:8:100	1:7:30	1:5:500	•	•
Pd(II)	1:5					•	•
Au(III)	1:2		1:3:100			•	•
Pb(II)	1:1	1:5:60				•	•
Zn(II)	1:5	1:20:60	1:10:100	_		•	•
Ce(III)	1:2	1:5:60		_		•	•
Gd(III)	1:1	1:5:60		1:2:30	1:5:500	•	•
Cu(II)	1:3	1:5:60	1:5:100	1:20:30		1:50:100	1:10:100
Ni(II)	1:1	1:15:60	1:50:100	1:20:30	1:20:500	1:10:100	1:10:100
Fe(III)	1:3			1:5:30			
Al(III)	1:3	1:50:60	1:50:100	1:20:30	1:10:500	•	•

Результати маскування сторонніх іонів при спектрофотометричному
визначенні Os(IV) з тропеоліном ООО-І; pH=8,0; λ=364 нм;
$l=3 \text{ cm}; c_{\text{Os(IV)}}=4,5\times10^{-6} \text{ M}; c_{\text{TpOOOI}}=5,4\times10^{-5} \text{ M}; c_{\text{Na2B407}}=0,03 \text{ M}$

• - не досліджували * - вищі концентрації не досліджували; - не маскує.

Отже, ТрОООІ проявляє значно вищу селективність під час взаємодії Os(IV) відносно іонів платинідів, ніж решта КМАБ. Це може бути пов'язано як з відмінним від інших азореагентів механізмом реакції утворення забарвленого продукту, так і з тим, що оптимальним середовищем для отримання продукту Os(IV)–ТрОООІ є слабколужне, тоді як для сполук з іншими азобарвниками –

слабкокисле. Так, за pH=8,0 більша частка іонів платинідів існує у формі змішаних гідроксокомплексів, які, імовірно, стійкіші від сполук іонів платинових металів з досліджуваними азореагентами, ніж за pH=4,8–5,8. З іншого боку, ТрОООІ відрізняється від ТрОООІІ, ТрО та ОЖ положенням ОН-групи відносно азогрупи, що теж може бути причиною різної вибірковості реагентів відносно платинідів. Крім того, оскільки під час взаємодії Os(IV) з ТрОООІ має місце каталіз, то на наш погляд, цей моноазобарвник є перспективним реагентом для розробки селективної відносно платинідів кінетичної методики визначення Os(IV) (за зменшенням інтенсивності світлополинання за λ_{max} барвника при його каталітичному окисненні киснем повітря або іншим окисником, наприклад, H,O_2).

КМАБ можуть бути використані для безпосереднього спектрофотометричного визначення Os(IV) в кількакомпонентних складних об'єктах. Важливо, що досліджені маскуючі реагенти придатні для нівелювання заважаючого впливу сторонніх іонів, а саме супутніх іонів платинідів та інших металів, також іонів, що їх можуть вносити під час обробки зразків, під час спектрофотометричного визначення осмію з КМАБ в складних об'єктах. Найефективнішим маскуючим реагентом виявився ЕДТА, який не утворює комплексів з осмієм [1], але здатний утворювати стійкі комплексні сполуки з багатьма металами, в тому числі з іншими елементами платинової групи. Дієвими виявилися й інші маскуючі агенти, особливо, аніони органічних кислот, застосовані для усунення впливу сторонніх іонів під час взаємодії Os(IV) з кислотними моноазобарвниками.

6.1.3. Селективність визначення осмію з тироном

Перевагою методики визначеня Os(IV) з тироном є висока чутливість. Визначенню іонів Os(IV) з тироном при pH=9,2 заважають іони Pt(IV), Ru(IV), Rh(III), Fe(III), що супроводжується збільшенням інтенсивності світлопоглинання комплексної сполуки Os(IV) з тироном завдяки утворенню забаврлених сполук сторонніх іонів з вказаним реагентом. Іони Ir(IV), Pd(II) та Cu(II) у співмірних та вищих кількостях не перешкоджають взаємодії Os(IV) з тироном (табл. 6.24).

Заважаючий	Os(IV):	Cuatava	Іон :
іон	заважаючий іон	Система	маскувальний агент
Pd(II)	1:10,0	<i>Pd(II)</i> : ЕДТА	1:2,0
Pt(IV)	1:0,8	<i>Pt(IV)</i> : ЕДТА	1:2,0
Ru(IV)	1:1,0	<i>Ru(IV)</i> : ЕДТА	1:10,0
Rh(III)	1:3,0	<i>Rh(III)</i> : ЕДТА	1:5,0
Ir(IV)	1:5,0	<i>Ir(IV)</i> : ЕДТА	1:2,0
Pb(II)	1:5,0	Pb(II) : Tart ^{2–}	1:10,0
Fe(III)	1:1,0	<i>Fe(III)</i> : ЕДТА-	1:16,0
Cu(II)	1:8,0	Fe(III) : Cit ³⁻	1:35,0
Ni(II)	1:2,0	Fe(III): Tart ²	1:40,0
ЕДТА	1:50,0	С <i>u(II)</i> : ЕДТА	1:10,0
Cit ^{3–}	1:40,0	Ni(II): ЕДТА	1:4,0
Tart ²	1:50,0		

Вибірковість спектрофотометричного визначення іонів *Os(IV)* з тироном, pH=9,2, P=0,95, *n*=5

Дослідження впливу органічних кислот на максимальний вихід сполуки Os(IV) з тироном показало, що комплексоутворення можливе у присутності великих надвишків ЕДТА, цитрат- та тартат-іонів, які використали для маскування заважаючого впливу сторонніх іонів. Міцніші зв'язки зі сторонніми елементами формує ЕДТА, а співвідношення Ме: ЕДТА при маскуванні має нижче значення порівняно з тартрат- і цитрат-іонами. При комплексоутворенні осмію з тироном для усунення впливу платинідів (окрім рутенію і родію) потрібно 2-кратні надвишки ЕДТА, а для сторонніх елементів – вища концентрація цього реагенту.

6.2. Правильність спектрофотометричного визначення платинідів

6.2.1. Правильність спектрофотометричного визначення платинідів у модельних розчинах

Комплексоутворення платинідів з трифенілметановими барвниками використовували для визначення правильності методик у модельних розчинах та природних матеріалах у присутності інших платинідів. Легітимність методик спектрофотометричного визначення платинідів з ТФМБ, азобарвниками і тироном та флавоноїдами перевіряли способом "введено–знайдено". Вміст таких елементів знаходили способом домішок та методом градуйованого графіка.

6.2.1.1. Правильність визначення платинідів з трифенілметановими барвниками в модельних розчинах

Визначення платинідів з ER в модельних розчинах

Відсутність існування забарвлених комплексних сполук рутенію і осмію з еріохромціаніном R, на противагу даним M. Сікавар та ін. [23], а також з осмієм дає змогу пропонувати тільки методики спектрофотометричного визначення Ir(IV) і Pt(IV) з ER в модельних розчинах (табл. 6.25).

Таблиця 6.25

Правильність спектрофотометричного
визначення $Pt(IV)$ і $Ir(IV)$ з ER у модельних розчинах ($n=5$, P=0,95, μ =0,01)

Система	Введено, мкг	Знайдено, мкг Відносна похибка, %		S		
		50,50	1,0			
		49,08 1,8				
Pl(IV)-EK,	50,0	48,62	48,62 2,8		0,022	
pH = 6,4–6,7		49,00	2,0			
		51,14 2,3				
Система	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Відносна похибка, %		S _r	
	75,0	7	73,54	2,0		
		76,09	1,5			
Ir(IV)-ER, pH = 6,4–6,6		77,10	2,8		0,031	
		72,97	2,7			
		71,42	4,8			

Таблиця 6.26

Правильність фотометричного визначення *Ir(IV)*, *Pt(IV)* з еріохромціаніном R у присутності деяких платинових елементів (*n*=5, P=0,95)

Елемент	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Співвідношення <i>Ru(IV)</i> : Ме : Ме ₁	Відносна похибка, %	S _r
1	2	3	4	5	6
	50,0	51,04	$1:5 Ir^{III}:10 Ru^{III}$	2,1	0,024
<i>Ir(IV)</i> pH= =6,4–6,6	50,0	50,20	$1:5 Ir^{III}:10 Ru^{IV}$	0,4	0,020
	50,0	48,70	$1:5 Ru^{III}:5 Ru^{IV}$	2,6	0,027
	50,0	51,44	$1:10 Os^{IV}:5 Ir^{III}$	2,9	0,026
	50,0	49,21	$1:10 \ Os^{III}:5 \ Ru^{IV}$	1,6	0,021
	50.0	50.32	$1:10 Ru^{III}:10 Os^{IV}$	0.6	0.027

1	2	3	4	5	6
<i>Pt(IV)</i> pH= =6,4–6,7	50,0	48,65	$1:5 Ir^{III}:5 Ru^{III}$	2,7	0,022
	50,0	51,07	$1:5 Ir^{III}:10 Ru^{IV}$	2,1	0,024
	50,0	48,54	$1:5 Ir^{III}:10 Os^{III}$	2,9	0,021
	50,0	49,32	$1:5 Ru^{III}:10 Ru^{IV}$	1,4	0,017
	50,0	52,00	$1:5 Ru^{III}:5 Os^{IV}$	4,0	0,022
	50,0	49,85	$1:5 Ru^{IV}:10 Os^{IV}$	0,3	0,022

Закінчення табл. 6.26

Результати визначення платини та іридію з ER є прийнятними за відсутності і присутності платинідів: відносна похибка визначення не перевищує 5 %, а відносне стандартне відхилення має значення в межах 0.02-0.03 (табл. 6.25-6.26).

Визначення платинідів з XAS у модельних розчинах

Хромазурол S взаємодії зі всіма платинідами, окрім Ir(III) і Ru(II). У літературі описано комплексоутворення іонів Pt(IV) з хромазуролом S та запропонована методика спектрофотометричного визначення Pt(IV) [24], тому такі дослідження ми не проводили. Серед описаних в літературі методик для визначення рутенію більшість з них виконується у кислому чи слабкокислому середовищі [1-2, 25-28], але ми пропонуємо визначення мікрограмових кількостей Ru(IV) у сильнолужному середовищі (pH=11,5-11,8), що урізноманітнює існуючі методики його визначення. Спектрофото-метричні реакції Os(IV) з XAS мають нижчу чутливість порівняно з іншими ТФМБ, але у присутності платинідів проявляють вищу селективність за pH=12,2. Для розроблених спектрофотометричних методик перевірено правильність визначення іонів Ru(IV), Ir(IV) і Os(IV) з XAS в модельних розчинах. Відносна похибка визначення платинідів з XAS не перевищує 5%, а стандартне відхилення знаходиться в межах 0,017–0,03 (табл. 6.27). У присутності платинідів визначення іонів Ru(IV), Ir(IV), Os(IV) з XAS свідчать про високу точність та відтворюваність результатів (табл. 6.28, 6.29). Перевагою запропонованих методик визначення іонів іридію та рутенію є висока вибірковість щодо елементів платинової групи, що дає змогу визначати їх мікрограмові кількості у присутності великих надвишків платинідів.

Система	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Відносна похибка, %	S _r
		2,52	0,8	
D. (IV) VAC		2,43	2,8	
KU(IV) - AAS,	2,50	2,41	3,6	0,030
рп =11,5=11,8		2,55	2,0	
		2,58	3,2	
		52,54	5,1	
		49,52	1,0	
<i>Ir(IV)</i> –XAS	50,0	51,30	2,6	0,034
		51,09	2,2	
		48,83		
		4,90		
Or VAS	5,00	4,98		0,017
0S - AAS nH = 12.2		5,10	0,9	$\mathbf{c}_{\mathbf{cep}} \pm \Delta \mathbf{c} =$
p11 = 12,2		4,90		$=4,96\pm0,09$
		4,90		
<i>Os</i> –XAS pH = 10,2		4,85		
		4,90		0,020
	5,00	4,90	1,0	$\mathbf{c}_{\mathbf{cep}} \pm \Delta \mathbf{c} =$
		5,00		$=4,95\pm0,10$
		5,10		

Правильність фотометричного визначення Ru(IV), Os(IV), Ir(IV)з XAS у модельних розчинах (P = 0,95, μ = 0,01)

Таблиця 6.28

Правильність фотометричного визначення *Ru(IV)* (pH=11,5–11,8) і *Ir(IV)* (pH=5,5–6,0) з хромазуролом S у присутності платинідів *n*=5, P=0,95

Бламант	Введено,	Знайдено,	Співвідношення	Відносна	ç
Елемент	МКГ	МКГ	Ru(IV): M : M ₁	похибка, %	S _r
	2,5	2,58	$1:5 Ir^{III}:5 Os^{IV}$	3,2	0,03
	2,5	2,47	$1:5 Rh^{III}:10 Ir^{IV}$	1,2	0,02
D. (II/)	2,5	2,46	$1:10 Pd^{11}:10 Pt^{1V}$	1,6	0,02
Ku(IV)	2,5	2,55	$1:5 Rh^{III}:10 Pt^{IV}$	2,0	0,03
	2,5	2,46	$1:10 Pd^{11}:5 Os^{1V}$	1,6	0,02
	2,5	2,57	$1:10 Ir^{III}:5 Ir^{IV}$	2,8	0,03
	50,0	52,3	$1:5 Ir^{III}:10 Os^{IV}$	4,4	0,032
	50,0	49,3	$1:5 Pt^{IV}:10 Ir^{III}$	1,5	0,028
	50,0	48,5	$1:10 Ru^{IV}:5 Pt^{IV}$	3,0	0,027
Ir(IV)	50,0	51,4	$1:10 Os^{IV}:5 Ru^{IV}$	2,7	0,030
	50,0	49,8	$1:5 Pt^{IV}:10 Os^{IV}$	0,5	0,034
	50,0	48,1	$1:10 Ru^{IV}:10 Ir^{III}$	3,9	0,037

pН	Введено с _{ок} , мкг	Знайдено с _{оs} , мкг	Os ^{IV} :Ir ^{IV}	$Os^{IV}:Pt^{IV}$	$Os^{IV}:Pd^{II}$	$Os^{IV}:Ru^{IV}$	S _r	Відносна похибка, %
10,2	50,0	51,3	1:1	_	_	1:1	0,01	3,1
	50,0	52,3	1:1	_	1:1	_	0,06	4,6
	100,0	102,2	—	1:1	_	1:1	0,01	2,2
	100,0	106,7	_		1:1	1:1	0,04	5,4
	20,0	20,5	1:1		_	1:1	0,02	2,3
12,2	20,0	19,3	1:1	-	1:1	_	0,02	3,5
	100,0	103,0	_	1:1	_	1:1	0,02	3,0
	100,0	101,6	_	_	1:1	1:1	0,03	1,6

Результати спектрофотометричного визначення ioнiв Os(IV) з XAS у присутності деяких платинідів, P=0,95, n=5

Визначення платинідів з ксиленоловим оранжевим у модельних розчинах

Правильність спектрофотометричних методик визначення платинідів з ксиленоловим оранжевим наведено в табл. 6.30–6.35. Результати спектрофотометричного визначення рутенію запропонованими методиками є задовільними – відносна похибка при визначенні мікрограмових кількостей платинідів з КО не перевищує 4 %, а відносне стандартне відхилення приймає значення в межах 0,02–0,05 (табл. 6.30).

Визначення рутенію у ступенях окиснення +2,+3 та +4 можливе у присутності ioнiв Pd(II), Ir(III), Ir(IV), Rh(III), Os(IV) i Pt(IV). Спектрофотометрична методика визначення *Ru(II)* з ксиленоловим оранжевим дозволя€ проводити його визначення у наявності невеликих кількостей всіх іонів платинових елементів, які утворюють комплексні сполуки з даним реагентом, а також у присутності іонів Ir(III) і Os(IV) (табл. 6.32). Близькі спектрофотометричні характеристики та однакові умови комплексоутворення Ru(III) і Ru(IV) з ксиленоловим оранжевим як в межах pH від 4,2 до 4,7, так і при pH=6,0, унеможливлюють проведення окремого визначення вмісту Ru(III) і Ru(IV) у зразку за даних умов. Спектрофотометрична методика визначення іонів Ru(II) з ксиленоловим оранжевим вигідно вирізняється серед інших, оскільки її використання дозволяє визначати загальний вміст Ru(II), (III), (IV) у розчині у присутності співмірних кількостей платинових металів. Спектрофотометричні методики визначення іонів Ru(III), Ru(IV) з КО (за pH=6,0) перевірено у присутності платинідів Pd(II), Pt(IV), Ir(III), (IV), Rh(III) з використанням маскувальних агентів (CH,COO⁻, Cit³⁻, ЕДТА) (табл. 6.31). Така методика добре відтворювана з низьким значенням стандартного відхилення.

Серед платинідів тільки іони Os(IV) не мають заважаючого впливу у співвідношенні Ru : Os = 1 : 40 при визначенні Ru(III), Ru(IV) з KO, тому про-

ведено їх визначення в присутності осмію (табл. 6.32), а з іншими платинідами використовували маскувальні агенти (табл. 6.33, 6.34).

Таблиця 6.30

Правильність спектрофотометричного визначення Ru(II),(III),(IV), Pt(IV),Ir(IV) і Os(IV) з ксиленоловим оранжевим у модельних розчинах (P=0,95)

Система	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Відносна похибка, %	S _r		
1	2	3	4	5		
		2,55	2,0			
<i>Ru(II)</i> –KO, pH=3–4	2,50	2,53	1,2			
		2,46	1,6	0,021		
		2,43	2,8			
		2,54	1,6			
		25,53	2,1			
		24,61	1,6			
Ku(III)-KO, pH-4.2, 4.7	25,00	25,34	1,4	0,019		
p11-4,2-4,7		25,75	3,0			
		24,80	0,8			
		24,15	3,4			
		24,73	0,1			
Ku(III)-KO,	25,00	24,28	2,9	0,024		
p11=0,0		25,17	0,7			
		25,55	2,2			
	25,00	25,11	0,4			
$D_{\rm ev}(IU)$ I/O		24,16	3,4			
RU(IV) - RO, PH - 4.2 - 4.7		24,33	2,7	0,029		
рп=4,2=4,7		25,95	3,8			
		24,62	1,5			
		25,51	2,0			
$D_{\rm ev}(IU)$ VO		26,00	4,0			
Ku(IV) - KO,	25,00	24,43	2,3	0,024		
рп-0,0		25,12	0,5			
		24,81	0,8			
		74,3	1,4			
$L_{\mu}(IV)$ VO		75,8	1,3			
II(IV)-KO, μ H=6.0	75,0	73,5	2,0	0,019		
рн=6,0		74,4	0,8			
		77,0	2,7	1		
		52,0	4,0			
		51,5	3,0			
F(IV)-KO, pH	50,0	48,6	2,8	0,026		
- 0,0		51,1	2,0			
		50,7	1,4			

1	2	3	4	5
<i>(IV)</i> <i>Os</i> –KO pH=10,2	2,00	1,97 1,93 2,00 1,93 2,00	1,5	$S_{r} = 0.017$ $c_{cep} \pm \Delta c =$ =1.97±0.03
<i>(IV)</i> <i>Os</i> –KO pH = 5,5	2,00	2,00 1,95 2,04 1,98 1,96	0,5	$S_r = 0.018$ $c_{cep} \pm \Delta c =$ =1.99±0.04

Закінчення табл. 6.30

Тут і далі: об'єм фотометрування 25,0 мл.

Таблиця 6.31

Результати фотометричного визначення *Ru(II)* з ксиленоловим оранжевим в присутності платинідів (pH=2,8–4,0, *n*=5, P=0,95)

Вміст рутенію, мкг		Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	S _r
введено	знайдено	Rh(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Ir(III)	Ir(IV)	Os(IV)	1
8,0	8,2	1:1		1:15	1:2	_		0,024
8,0	8,0		1:1	1:10		1:5	1:5	0,035
8,0	8,2	1:1	1:1	—	1:2	—	1:5	0,031
10,0	10,2			1:15	1:2			0,040
10,0	10,4	1:1	1:1			1:5	1:5	0,022
10,0	9,8		1:1	1:10	1:2	—	—	0,028
12,0	11,9	1:1			1:2		1:2	0,022
12,0	12,2	1:1	1:1			1:2	1:2	0,035
12,0	12,4	1:1		1:10	1:2	1:2	1:2	0,029

Таблиця 6.32

Результати фотометричного визначення *Ru(III) і Ru(IV)* з ксиленоловим оранжевим у присутності *Os(IV)* (pH=4,5, *n*=5, P=0,95)

Елемент	Введено,	Знайдено,	Співвідношення Ме · Os(IV)	Відносна	S _r
Ru(III)	25.0	24.80	1 · 1	0.8	0.035
πα(111)	25,0	24,00	1.1	0,0	0,033
	23,0	23,51	1.2	1,2	0,025
Ru(IV)	25,0	26,02	1:1	4,1	0,043
	25,0	24,40	1:2	2,6	0,022

Вміст <i>Ru(IV)</i> , мкг		Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Відносна	S _r
введено	знайдено	Rh(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Ir(III)	Ir(IV)	похибка, %	1
40,0*	39,05	∇	∇	1:5	1:5	1:5	2,4	0,031
40,0*	40,21	∇	∇	1:5	1:5	1:10	0,5	0,029
40,0*	39,02	∇	∇	1:10	1:10	1:10	2,5	0,039
40,0**	42,01	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	5,0	0,030
40,0**	41,57	1:10	1:5	1:5	1:5	1:5	3,9	0,032
40,0**	40,79	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	2,0	0,042
40,0***	39,72	1:5	1:10	1:10	1:10	1:5	3,6	0,031
40,0***	41,46	1:10	1:5	1:5	1:10	1:10	3,7	0,030
40,0***	39,03	1:5	1:10	1:10	1:5	1:10	2,4	0,025

Результати фотометричного визначення *Ru(III)* з ксиленоловим оранжевим у присутності платинових металів (pH=6,0, *n*=5, P=0,95)

 ∇ – не маскується; * – маскуючий агент 1000 кратний надвишок CH₃COO⁻, ** – 1500 кратний надвишок Cit³⁻, *** – 1500 кратний надвишок ЕДТА.

Таблиця 6.34

Результати фотометричного визначення *Ru(IV)* з ксиленоловим оранжевим у присутності платинових металів (pH=6,0, *n*=5, P=0,95)

Вміст <i>Ru</i>	<i>ц(IV),</i> мкг	Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Ru :	Відносна	S _r
введено	знайдено	Rh(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Ir(III)	Ir(IV)	похибка, %	1
50,0*	51,23	∇	∇	1:5	1:5	1:5	2,5	0,034
50,0*	51,16	∇	∇	1:10	1:5	1:10	2,3	0,029
50,0*	49,07	∇	∇	1:10	1:10	1:10	1,9	0,028
50,0**	50,92	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	1,8	0,028
50,0**	52,11	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	4,2	0,035
50,0**	51,68	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	3,4	0,027
50,0***	48,71	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	2,6	0,032
50,0***	49,11	1:10	1:5	1:5	1:10	1:10	1,8	0,026
50,0***	51,36	1:5	1:10	1:10	1:5	1:10	2,7	0,027

 ∇ – не маскується; *– маскуючий агент 1000 кратний надвишок CH₃COO⁻, ** – 1500 кратний надвишок Cit³⁻, *** – 1500 кратний надвишок ЕДТА.

Спектрофотометричне визначення Pt(IV) і Ir(IV) з ксиленоловим оранжевим можливе у присутності Os(IV) (табл. 6.35). Водночас наявність у розчині будьяких кількостей іонів Pd(II), Ru(III), (IV), Ir(III), Rh(III) унеможливлює аналіз такої суміші на вміст Ir(IV) чи Pt(IV).

Блемент	Введено,	Знайдено,	Співвідношення	Відносна	S
LICMENT	МКГ	МКГ	Me : <i>Os(IV)</i>	похибка, %	S _r
Ir(IV),	50,0	51,49	1:5	3,0	0,052
	50,0	52,18	1:10	4,4	0,061
pH = 6,0	50,0	49,76	1:15	1,5	0,060
	50,0	48,63	1:20	2,7	0,067
	50,0	51,67	1:25	3,3	0,055
Pt(IV),	50,0	49,02	1:5	2,0	0,040
	50,0	51,30	1:10	2,6	0,040
pH = 6,0	50,0	51,96	1:15	3,9	0,042
	50,0	48,77	1:20	2,5	0,035

Правильність фотометричного визначення *Pt(IV), Ir(IV)* з КО у присутності *Os(IV)* (*n*=5, P=0,95)

Визначенню Os(IV) з КО за pH=5,5 заважають незначні надвишки платинідів, вплив яких усувається за допомогою ЕДТА. Окрім того, введення до досліджуваних розчинів осмію ЕДТА знижує межу його визначення ($c_{\mu}(Os(IV)-KO-EДTA)=0,27$ мкг/мл за pH=5,5; $c_{\mu}(Os(IV)-MTC-EДTA)=$ =0,95 мкг/мл за pH=11,0). Це досягається внаслідок різної активності комплексних сполук шляхетних металів при їх взаємодії з органічними реагентами. У табл. 6.36 досліджено комплексоутворення іонів Os(IV) з КО у присутності платинідів при двократному надвишку ЕДТА.

Таблиця 6.36

Результати спектрофотометричного визначення іонів Os(IV)з ксиленоловим оранжевим у присутності іонів Ru(IV) і Pt(IV)за pH=5,5 (с_{ЕДТА} = 5,5×10⁻⁵ M); іонів Ir(IV) за pH=2,0; іонів Pd(IV)за pH=13,0: P=0,95, n=3

Введено	Знайдено	O alV·M		a A a	c	Відносна
c _{os} , M	С _{Оs} , МКГ	OS ¹ .M	US .IVI	$c_{cep} \pm \Delta c$	S _r	похибка, %
5,0*	5,20; 5,10; 5,12	$1:7(Ru^{IV})$	$1:1(Pt^{V})$	5,14±0,13	0,010	2,8
8,0*	8,30; 8,24; 8,26	1:7 (Ru^{IV})	$1:1(Pt^{IV})$	8,27±0,08	0,004	3,3
5,0**	4,95; 4,98; 4,90	$1:7(Ru^{IV})$	$1:2(Pt^{V})$	4,94±0,11	0,009	1,1
5,0**	4,95; 5,00; 4,96	$1:10(Ru^{IV})$	$1:5(Pt^{IV})$	4,97±0,06	0,005	0,6
8,0**	8,05; 8,10; 8,10	$1:10(Ru^{IV})$	$1:5 (Pt^{IV})$	8,08±0,07	0,004	1,0
2,0*	1,92; 1,92; 1,94	$1:10 (Ir^{IV})$	—	1,93±0,03	0,015	3,5
5,0*	4,90; 4,94; 4,93	$1:20 (Ir^{IV})$	_	4,92±0,05	0,004	1,4
2,0*	1,92; 1,95; 1,96	$1:0,1 (Pd^{II})$	_	$1,94{\pm}0,05$	0,011	3,0
2,0*	2,00; 2,05; 2,13	$1:1 (Pd^{II})$	—	2,06±0,16	0,032	3,0
5,0*	5,20; 5,18; 5,14	$1:2 (Pd^{II})$	_	5,17±0,08	0,006	3,4

* - не використовується маскування, ** - маскувальний реагент - ЕДТА.
Перевірено правильність спектрофотометричного визначення іонів осмію з МТС і XAS. Ці методики є конкурентноздатними до інших методів визначення осмію, зокрема з КО (табл. 6.37).

Таблиця 6.37

Система	$pH_{_{OIIT}}$	Введено с _{ос} ,мкг	Знайдено С _{оз} , мкг	$\mathbf{c}_{\mathbf{cep}} \pm \Delta \mathbf{c}$	S _r	Відносна похибка, %
Os-MTC	11,0	10,00	9,90; 9,80; 9,80; 10,0; 9,90	9,88±0,15	0,016	1,2
Os-MTC	6,0	5,00	4,90; 4,90; 5,00; 5,00; 4,90	4,92±0,06	0,012	1,6
Os–XAS	12,2	5,00	4,90; 4,98; 5,10; 4,90; 4,90	4,96±0,09	0,017	0,9
Os–XAS	10,2	5,00	4,85; 4,90; 4,90; 5,00; 5,10	4,95±0,10	0,020	1,0

Правильність спектрофотометричного	визначення	<i>Os(IV)</i> з ТФМБ
у модельних розчинах	, P=0,95, n=5	

Визначення іонів Os(IV) з МТС за pH=6,0 у присутності 5–, 10-кратних надлишків Ir(IV) відбувається з низьким значенням стандартного відхилення (табл. 6.38). За 10-кратних надвишків іридію одержано завищені концентрації іонів осмію, що призвело до зростання похибки визначення з 0,4 до 3,6% внаслідок адитивності забарвлених сполук осмію та іридію з МТС. Проте серед апробованих методик визначення осмію у присутності високих концентрацій іридію вищою відтворюваністю має спектрофотометричне визначення осмію з ксиленоловим оранжевим за pH=2,0, коли відсутнє комплексоутворення іридію з реагентом.

Таблиця 6.38

Введено	Os[V·Ir]V	Знайдено	S	Відносна
с _{оs} , мкг	05 .17	с _{оs} , мкг	S _r	похибка, %
5,0	1:5	4,98	0,014	0,4
5,0	1:10	5,18	0,015	3,6
10,0	1:5	9,99	0,010	0,1
10,0	1:10	10,17	0,018	1,7

Результати спектрофотометричного визначення ioнiв Os(IV) з МТС у присутності ioнiв Ir(IV), pH=6,0, P=0,95, n=3

6.2.1.2. Правильність спектрофотометричного визначення осмію з азобарвниками в модельних розчинах

Основною проблемою фотометричних методик визначення осмію є їх недостатня селективність відносно платинідів. До складу модельних розчинів, крім Os(IV), реагентів та буферних сумішей, було введено іони

різних металів платинової групи, а також маскуючі агенти. Концентрацію осмію в досліджуваних розчинах знаходили за попередньо побудованим градуйованим графіком в присутності відповідного маскувального агента, якщо він використовувався. Спектрофотометричні методики визначення іонів Os(IV) з азобарвниками у модельних розчинах характеризуються відтворюваністю, похибка визначень не перевищувала 2,2%, а чутливість цих реакцій (Os(IV)–КЧ, с_н=0,05 мкг/мл; Os(IV)–ТрО, с_н=0,29 мкг/мл) є вищою, ніж з ТФМБ.

Одержані дані добре корелюють з уведеною кількістю осмію в модельних розчинах в межах похибки фотометричних методів, тому розроблені методики визначення осмію за допомогою КМАБ можуть бути ефективно використані при аналізі складних промислових та природних об'єктів, що містять значні відносно осмію надвишки платинідів.

Дані таблиці 6.39 свідчать про те, що визначення осмію з ТрОООІ та ТрОООІІ у присутності маскуючих агентів можна проводити лише для невеликих кількостей Fe(III). Тому ми проводили дослідження правильності методик з ТрОООІ та ТрОООІІ на модельних розчинах у присутності великих надлишків Fe(III) (с_{ов}:с_{Fe}=1:1200) способом домішок, використовуючи для додаткового усунення заважаючого впливу заліза такий прийом, як центрифугування впродовж 10 хв осаду $Fe(OH)_3$, який утворювався за умов фотометричного визначення осмію з ТрОООІ та ТрОООІІ під час нагрівання розчинів. *Таблиця 6.39*

Система		Введено Знайдено, S		ç	Відносна
Система	Соз. С _{юн} . С _{Маск.агент}	с _{оs} , мкг	МКГ	S _r	похибка, %
1	2	3	4	5	6
			5,00±0,06	0,010	_
Os–КЧ			4,97±0,09	0,014	0,6
(pH =	-	5,0	4,90±0,06	0,009	2,0
3,5)			$5,02\pm0,07$	0,011	0,4
			4,89±0,06	0,010	2,2
1 <i>Os</i> KЧ (pH = 3,5) <i>Os</i> TpO (pH=5,2) <i>Os</i> TpO	-	5,0	4,97±0,03	0,005	0,5
			5,00±0,02	0,004	0,0
			4,99±0,02	0,003	0,2
			5,02±0,02	0,004	0,4
			5,00±0,02	0,004	0,0
	Os-Rh-ЕДТА 1:1:30		223±9	3,4	
	Os-Pd-ЕДТА 1:1:30		208±10	4,1	
Os-TpO	Os-Pt-ЕДТА 1:5:30	215	208±9	3,4	
<i>Os</i> -ТрО (pH=5,2) <i>Os</i> -ТрО	<i>Os-Ir-</i> ЕДТА 1:4:30		221±7	2,6	
	Os-Ru-Tart 1:2:40		225±10	3,5	

Правильність спектрофотометричного визначення іонів Os(W_{j}
з азобарвниками в модельних розчинах, P=0,95, n=5	

326

1	2	3	4	5	6
	<i>Os–Ru–</i> Ox 1:0,2:100		147±6	3,2	
Os TpOOOII	<i>Os–Rh–</i> Ox 1:5:100		142±3	1,5	
	<i>Os–Ir–</i> Ox 1:10:100	143	148±7	3,7	
rpooon	<i>Os–Pt</i> 1:1		141±3	1,6	
	<i>Os-Pd-</i> ЕДТА 1:0,5:1		146±4	2,3	
	Os-Pd-ЕДТА1:0,2:2		139±5	3,1	
Os TpOOOII	<i>Os-Pt-</i> ЕДТА1:1:2	143	148±5	2,9	
	<i>Os-Ir-</i> ЕДТА1:0,5:2		146±5	2,7	
	Os-Pd-Tart1:2:5		149±7	3,8	
	Os-Ru-Tart1:3:5		148±6	4,5	
	Os-Ir-Tart1:0,5:5		143±1	0,6	
	<i>Os-Rh</i> -ЕДТА1:10:60		22,5±1,0	3,6	
Оs ОЖ ОЖ ТрОООI	Os-Ru-ЕДТА 1:10:60		22,0±0,4	1,5	
	Os-Ir-ЕДТА 1:10:60	21.7	21,4±0,9	3,4	
	Os-Ru-Cit1:10:100	21,7	22,2±0,7	2,6	
	Os-Pt-Cit1:10:100		22,2±0,6	2,2	
	Os-Pd 1:5		22,5±1,1	3,9	

Закінчення табл. 6.39

Таблиця 6.40

Результати визначення осмію у модельному розчині з ТрОООІ (pH=8,0; C_{троООІ}=5,4×10⁻⁵M; C_{Na,B,O} =0,03 M; *l*=3 см; l=364 нм) та ТрОООІІ (pH=4,8; c_{троООІ}=6,0×10⁻⁵ M; C_{CH,COONa+CH,COOH} =0,5 M; *l*=3 см; l=340 нм); *n*=5, P=0,95

Реагент	Умови визначення	Введено Os, мкг	Знайдено $Os, \bar{x} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}},$ мкг	S _r , %
	Без маскування	45,6	46,8±1,9	3,3
ТрОООІ	Маскування (4×10 ⁻² М <i>NaF</i> ; 1,6×10 ⁻³ М <i>Na</i> ₄ P,O ₇)	22,8	24,5±1,5	5,0
	Без маскування	57,0	58,1±3,9	5,4
TpOOOII	Маскування (1,5×10 ⁻³ М <i>Na</i> ₂ C ₂ O ₄ ; 2,0×10 ⁻³ М <i>Na</i> ₄ P ₂ O ₇)	57,0	67,3±4,7	5,7

У випадку ТрОООІ наявність маскувальних агентів не впливає на визначення, натомість для ТрОООІІ істотно завищує результати. Тому використання маскувальних сумішей при визначенні осмію з ТрОООІІ у присутності великих кількостей феруму є неефективним, а завищені результати можна пояснити утворенням змішаних комплексів реагента, маскувального агента і феруму або утворенням стабільних колоїдних розчинів.

6.2.1.3. Правильність спектрофотометричного визначення осмію з тироном в модельних розчинах

Попередні дослідження показали, що наявність лише іонів Ir(IV) у системі Os-Tir супроводжується збільшенням інтенсивності світлопоглинання комплексної сполуки, і, як наслідок, вища відносна похибка розробленої методики визначення Os(IV) у присутності Ir(IV). Усунути його вплив, а також вплив іонів Pt(IV), Ru(IV), Rh(III) вдалося після введення до розчину 10-кратного надвишку ЕДТА. Наведені дані свідчать про те, що запропонована методика визначення іонів Os(IV) характеризується простотою, достатньо високою селективністю та відтворюваністю.

Таблиця 6.41

Введено с _{оs} , мкг	Знайдено с _{оз} , мкг	Співвідношення	$c_{cep} \pm \Delta c$	S _r	Відносна похибка, %
5,0	5,10;5,20;5,22;5,18;5,17	$Os^{IV}:5Ir^{IV}$	5,17±0,06	0,009	3,5
5,0	4,89;4,93;5,06;4,93;4,95	$Os^{IV}:10Pd^{II}$	4,95±0,08	0,013	1,0
5,0	5,20;5,19;5,23;5,14;5,25	$Os^{IV}:10Pd^{II}:5Ir^{IV}$	5,20±0,05	0,008	4,0
10,0*	9,80;9,91;9,87;9,87;9,85	$Os^{IV}:10Pd^{II}:5Ir^{IV}$	9,86±0,05	0,004	1,4
10,0*	9,80;9,82;9,82;9,85;9,86	$Os^{\text{IV}}: 1Pt^{\text{IV}}:2Rh^{\text{III}}$	9,83±0,03	0,002	1,7
10,0*	9,70;9,80;10,0;9,82;9,75	$Os^{IV}:1Ru^{IV}:1Pt^{IV}$	9,81±0,14	0,012	1,9

Результати спектрофотометричного визначе	ення ioнiв Os(IV)
з тироном у присутності платинідів, Н	P=0.95, n=5

* – маскувальний реагент ЕДТА.

6.2.1.4. Визначення платинідів у присутності флавоноїдів у модельних розчинах

Результати спектрофотометричного визначення платинідів у присутності флавоноїдів добре корелюють із введеною кількістю осмію, іридію та родію в модельних розчинах і знаходяться в межах похибки фотометричних методів, тому розроблені методики їх визначення за допомогою флавоноїдів можуть бути ефективно використані під час аналізу складних промислових та природних об'єктів, що містять значні відносно осмію, іридію та родію надвишки платинідів (табл. 6.42–6.44).

Правильність визначення *Rh(III)* у модельних розчинах за допомогою Мор (c_{мор}=2,0×10⁻⁵ M; c_{NaCl}=0,1 M; pH=8,0; *l*=3 см; *λ*=315 нм); Кв (c_{кв}=1,5×10⁻⁵ M; c_{NaCl}=0,1 M; 10 об % C₂H₅OH; pH=8,0; *λ*=315 нм; *l*=3 см) та Лют (c_{пит}=2,3×10⁻⁵ M; c_{NaCl}=0,1 M; 10 об % C₂H₅OH; pH=5,5; *l*=5 см; *λ*=400 нм); *n*=5; P=0,95

Реагент	Система	с _{Rh} :с _{Ioн} :с _{маск.агент}	Введено родію, мкг	Знайдено родію, мкг $\overline{x} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$	S _r , %
	<i>Rh–Ru–</i> ЕДТА	1:2:100		6,42±0,14	1,7
Мор	Rh–Al–Pd	1:5:5		6,63±0,26	3,2
Кр	Rh–Cu	1:5:5	6.5	6,67±0,17	2,1
КB	<i>Rh–Рt–</i> ЕДТА	1:8:100	0,5	6,28±0,22	2,8
Π	Rh–Ir	1:1]	6,71±0,29	3,5
ЛЮТ	<i>Rh–Рd–</i> ЕДТА	1:5:2		6,62±0,16	1,9

Запропоновані методики забезпечують високу чутливість та відтворюваність результатів (S_r~ 2,0–3,5 %). У присутності платинідів визначення платинового елемента інколи потребує застосування маскувального реагенту, а саме тартратіонів у випадку маскування рутенію, а фторид-іонів – для паладію і алюмінію, для решта РЗЕ і платинідів використано ЕДТА.

Таблиця 6.43

Правильність визначення Os(IV) у модельних розчинах за допомогою Мор за λ =315 нм (c_{Mop} =5,6×10⁻⁶ M; $c_{Na2B407}$ =1,2×10⁻⁴ M; pH=9,5; *l*=3 см) і λ =490 нм (c_{Mop} =4,5×10⁻⁵ M; $c_{Na2B407}$ =1,2×10⁻⁴ M; pH=9,5; *l*=3 см); Кв (c_{KB} =9,0×10⁻⁵ M; c_{NaCI} =0,1 M; pH=10,0; λ =440 нм; *l*=3 см); Лют (c_{Hor} =2,3×10⁻⁵ M; c_{NaCI} =0,1 M; 10 об % C,H₅OH; pH=6,0; *l*=5 см; λ =400 нм); *n*=5; P=0,95

Реагент	Система	$c_{OS}: c_{IOH}: c_{Mack,areht}$	Введено осмію, мкг	Знайдено осмію, мкг $\bar{x} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$	S _r , %
Мор	Оѕ–Rи–ЕДТА	1:10:100	2.5	2,45±0,10	3,4
315 нм	Os–Rh	1:5	2,5	2,48±0,08	2,5
Мор	Os-Nd-Pd-F	1:5:2:100	20.0	20,1±0,3	1,3
490 нм	Os–Pt	1:5	20,0	19,7±0,6	2,6
1/n	Оѕ–Rи–ЕДТА	1:5:100		137±5	2,9
КB	Os–Al–Pd	1:10:2	126	135±4	2,4
Плот	Os–Pt	1:1	130	137±6	3,2
JIMT	Os-Ru-Tart ²⁻	1:2:100		138±6	3,5

Реагент	Система	$c_{Ir}:c_{Ioh}:c_{Mack.areht}$	Введено іридію, мкг	Знайдено іридію, мкг $\bar{x}_{\pm} \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$	S _r , %
1/ p	Ir–Pt	1:5	10 5	18,9±0,2	0,8
КB	<i>Ir-Pd-</i> ЕДТА	1:10:2	18,5	19,3±0,6	2,5
Птот	Ir-Os-ЕДТА	1:1:10	120	141±7	3,8
Лют	Ir-Al-F	1:1:20	138	135±4	2,2

Правильність визначення Ir(IV) у модельних розчинах за допомогою Кв (с_{кв}=6,0×10⁻⁵ M; с_{NaCl}=0,1 M; 10 об % С₂H₅OH; pH=9,0; λ =315 нм; *l*=3 см); Лют (с_{пит}=2,3×10⁻⁵ M; с_{NaCl}=0,1 M; 10 об % С₂H₅OH; pH=6,0; *l*=5 см; λ =400 нм); *n*=5; P=0,95

6.2.2. Правильність спектрофотометричного визначення платинідів у складних об'єктах

6.2.2.1. Визначення рутенію в солях

Солі, які містять рутеній – це синтезовані сполуки, які використовуються для приготування стандартних розчинів рутенію та інших наукових і промислових потреб. Процес одержання неорганічних і органічних сполук супроводжується втратами, наприклад, внаслідок неповної взаємодії вихідних речовин, утворення стійких проміжних сполук, тому синтез речовин оцінюється виходом продукту реакції. Теоретично розрахований вихід одержуваної речовини завжди буде вищий за експериментально одержану кількість синтезованого продукту. Крім того, в процесі синтезу речовин можливе одержання продукту, в якому міститься один елемент у різних ступенях окиснення. Необхідність аналізу синтезованої сполуки на вміст основної одержуваної речовини зумовлена саме такими причинами. Синтез речовин – це трудоємнісний та довготривалий процес, тому визначення вмісту основної речовини необхідно проводити в ході синтезу експресними методами, які б одночасно забезпечували точність і надійність аналізу. Оскільки, спектрофотометричне визначення елементів задовольняє ці вимоги, то розроблені методики було використано для визначення рутенію у солях (NH₄) ,[RuNOCl₂], [RuNOCl₃]NH₃:OH, K₄[Ru₂OCl₁₀]H₂O. Одержані результати контролювалися відомою методикою з 1,10-фенантроліном [18–19].

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Методика визначення рутенію у його солях

Наважку солі масою 0,02–0,04 г розчиняли у 3 М хлоридній кислоті, кількісно переносили у мірну колбу ємністю 100,0 мл та доводили до позначки 3 М *HC1*. Для зменшення концентрації рутенію, відбирали аліквотні частини виготовленого розчину об'ємом 10 мл і переносили у мірні колби ємністю 50,0 чи 100,0 мл, доводили до позначки 1 М хлоридною кислотою. Стандартний розчин *Ru(III)* виготовляли з наважки стандартної солі *RuCl₃·3H₂O* (Aldrich Chemicals, $\omega_{Ru} = 38,6 \%$) у 3 М хлоридній кислоті; стандартний хлоридний розчин *Ru(IV)* було виготовлено після сплавляння металічного рутенію, його відгонки у вигляді *RuO₄* і стандартизації.

Методика визначення Ru(II) з ксиленоловим оранжевим

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом рутенію в межах (1,6–49,2)×10⁻⁶ М, додавали 3 мл 0,5 % розчину гідроксиламіну гідрохлориду, 2,5 мл розчину *NaCl* концентрації 0,1 М і 2,5 мл свіжовиготовленого розчину КО з концентрацією 2,5×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали рН розчинів на рН-метрі в межах 2,8–4,0, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення рН. Досліджувані розчини кип'ятили на водяній бані протягом 90 хв, після чого знімали їх з водяної бані та охолоджували. Холодні розчини за необхідності доводили до позначки дистильованою водою, перемішували та вимірювали значення інтенсивності забарвлення розчинів відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 583$ нм у кюветах з *l*=1 см. Вміст рутенію встановлювали методом градуйованого графіка та методом домішок (концентрація домішок ~ загальній концентрації *Ru(II),(IV)* у зразку).

Методика визначення Ru(III), Ru(IV) з ксиленоловим оранжевим за pH=4,2–4,7

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом *Ru(III)* чи *Ru(IV)* (або їх суміш) в межах (0,4–4,0)×10⁻⁵ М, додавали 2,5 мл розчину *NaCl* концентрації 0,1 М та 8,0 мл свіжовиготовленого розчину КО з концентрацією 2,5×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали pH розчинів на pH-метрі в межах 4,2–4,7, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Досліджувані розчини кип'ятили на водяній бані протягом 70 хв, після чого знімали їх з водяної бані та охолоджували. Холодні розчини при необхідності доводили до позначки дистильованою водою, перемішували та вимірювали значення інтенсивності забарвлення розчинів відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 550$ нм у кюветах з l = 1-3 см. Вміст рутенію встановлювали методом градуйованого графіка. Методика визначення Ru(III), Ru(IV)з ксиленоловим оранжевим за pH = 6,0

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0–5,0 мл розчину для аналізу із вмістом рутенію в межах $(0,2-2,5)\times10^{-5}$ М та встановлювали значення pH розчинів на pH-метрі в межах 5–7. Додавали 5,0 мл цитратного буферу, 2,5 мл розчину KO з концентрацією 2,5×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, перемішували та перевіряли на pH-метрі точне значення pH розчинів рівне 6,00±0,05, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність забарвлення розчинів вимірювали відразу після їх приготування відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 575$ нм у кюветах з l = 3-5 см. Вміст рутенію встановлювали методом градуйованого графіка.

Описаними вище методиками з використанням ксиленолового оранжевого можна визначити загальний вміст рутенію або сумарну концентрацію *Ru(III),(IV)* у зразках. Вміст *Ru(IV)* визначали розробленою методикою з хромазуролом S.

Методика визначення рутенію(IV) з хромазуролом S

У колбу ємністю 25,0 мл вносили 0,5–1,0 мл розчину для аналізу із вмістом рутенію(IV) у кінцевому об'ємі в межах (0,2–2,5)×10⁻⁶ М додавали 2,5 мл 0,1 М розчину *NaCl* та 1,5 мл розчину хромазуролу S з концентрацією 1,0×10⁻⁴ М. Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~ 15–20 мл, встановлювали на pH-метрі точне значення pH розчинів дорівнює 11,60±0,05, розчини доводили до позначки, перемішували та повторно перевіряли значення pH. Інтенсивність забарвлення розчинів вимірювали через 35 хв після стояння розчинів, відносно розчину порівняння при $\lambda_{max} = 590$ нм у кюветах з l = 2-3 см. Вміст рутенію визначали методом градуйованого графіка та способом домішок.

Правильність визначення загального вмісту рутенію у зразках контролювали згідно з описаною у літературі методикою з 1,10-фенантроліном [19, 29] (табл. 6.45).

Визначений рутеній у його солях також у присутності іонів платинових металів, які штучно введено у досліджувані розчини (табл. 6.46). Згідно з одержаними результатами (табл. 6.46) констатуємо, що вміст та ступінь окиснення рутенію у синтезованих солях $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$, $[RuNOCl_5]NH_3 \cdot OH$, $K_4[Ru_2OCl_{10}]H_2O$ відповідають хімічній формулі досліджуваних рутенієвих сполук.

ω^{практ}_{Ru}, % Метод $c_{p_u} \times 10^{-5} \text{ M } \text{ x} \pm \Delta x$ Відносна похибка, % S_r $(NH_{J})_{T} RuNOCl_{s}$, m = 0,0217 г, $\omega^{\text{reop}}_{p_{u}}$ = 29,33 %, $c^{\text{reop}}_{p_{u}}$ $= 6,30 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ru(II)–KO 6,38±0,13 29,71 1,3 0,017 Ru(III),(IV)-KO*, 6,23±0,14 29,02 1,1 0,018 pH=4,2-4,7 Ru(III),(IV)–KO*, 28,92 6,21±0,16 1,4 0,020 pH=6,0 Ru(II)-1,10 phen 6,35±0,14 29,58 0,8 0,017 $[RuNOCl_{s}] \cdot NH_{s} \cdot H_{s}O_{s}$ m= 0,0356 г, $\omega^{\text{reop}} = 29,50 \%$, c^{reop} $= 2,08 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ru(II)–KO 2,03±0,06 28,82 2,4 0,023 2,01±0,08 28,53 Ru(III),(IV)-KO*, 3,4 0,031 pH=4,2-4,7 $2,12\pm0,08$ 30,09 1,9 Ru(III),(IV)–KO*, 0,030 pH=6,0 Ru(IV)-XAS 28,81 1,0 $2,10\pm0,07$ 0,028 28,67 Ru(II) - 1,10 phen $2,02\pm0,08$ 2.9 0,031 $K_{I}[Ru,OCl_{10}] \cdot H_{2}O, m = 0.0252 \text{ r}, \omega^{\text{reop}} = 27.05 \%, c^{\text{reop}}$ $= 6,75 \times 10^{-5} \text{ M}$ *Ru(II)*–KO $6,65\pm0,12$ 26,67 1,5 0,015 Ru(III),(IV)-KO*, 6,81±0,19 27,31 0,9 0,023 pH=4,2-4,7 Ru(III),(IV)–KO*, $6,62\pm0,14$ 26,55 1,9 0,017 pH=6,0 Ru(IV)-XAS 6,58±0,17 26,39 2,5 0,021 Ru(II) - 1,10 phen 6.83±0.18 27.39 1.2 0,022

Результати спектрофотометричного визначення рутенію у солях (n=5, P=0,95)

де * – визначення Ru(III) чи Ru(IV)? залежно від зразка.

Таблиця 6.46

Таблиия 6.45

Результати спектрофотометричного визначення рутенію
в солях у присутності платинових металів (<i>n</i> =5, P=0,95)

Метод	Ru: Me : Me ₁	$c_{Ru} \times 10^5 M$ $x \pm \Delta x$	ω ^{практ} _{Ru} , %	Відносна похибка, %	S_r
1	2	3	4	5	6
(NH_),[RuNOC	Сl, ј, т = 0,0217 г,	$\omega^{\text{reop}}_{Ru} = 29,33$	%, c ^{reop} _{Ru(III)}	$= 6,30 \times 10^{-5} \text{ M}$	
Ru(II)–KO	$1:1 Pd:2 Ir^{III}$	6,41±0,16	29,86	1,8	0,020
Ru(II)–KO	$1:1 Rh:4 Ir^{IV}$	6,46±0,17	30,09	2,5	0,022
* <i>Ru(III),(IV)</i> –КО,	1 : 5 <i>Pd</i> : 10 <i>Pt</i>	6,40±0,15	29,81	1,6	0,019
pH =6,0					
* <i>Ru(III),(IV)</i> –КО,	1 : 10 <i>Pt</i> : 10 <i>Os</i>	6,19±0,16	28,83	1,8	0,021
pH = 6,0					

Бонішко О.С., Соловей-Вандерст	ен Модюї Ларів О.І.,
Ρυλυνκ Μ.Ρ. Μυχαλυμα ΓΜ	Konkvua () A

				Закінчення н	табл. 6.46
1	2	3	4	5	6
[RuNOCl_]·NH	$H_{2}O, m = 0.0356$	$m_{\rm Ru} = 29,5$	$50\%, c^{\text{reop}}$	$= 2,08 \times 10^{-4}$	М
Ru(II)–KO	$1: 10 Pt: 2 Ir^{III}$	2,11±0,08	29,95	1,4	0,029
Ru(II)–KO	1 : 1 <i>Rh</i> : 5 <i>Pt</i>	2,00±0,09	28,39	3,9	0,031
* <i>Ru(III),(IV)</i> –KO,	$1:5 Ir^{III}:5 Ir^{IV}$	2,15±0,10	30,52	3,4	0,037
pH = 6,0					
* <i>Ru(III),(IV)</i> –КО,	$1:10 Pd:5 Ir^{IV}$	2,09±0,07	29,67	0,5	0,027
pH=6,0					
Ru(IV)–XAS	1 : 5 <i>Pd</i> : 5 <i>Rh</i>	2,04±0,07	28,96	1,9	0,026
Ru(IV)–XAS	$1:5 Pt:10 Ir^{IV}$	2,14±0,08	30,38	2,9	0,031
$K_{4}[Ru_{0}OCl_{10}]$	<i>H</i> , <i>O</i> , m = 0,0252 г,	$\omega^{\text{reop}}_{\text{Ru}} = 27,05$	5% , $c^{\text{reop}}_{\text{Ru(IV)}}$	$= 6,75 \times 10^{-5} \text{ M}$	[
Ru(II)–KO	$1:10 Pt:5 Ir^{III}$	6,84±0,14	27,43	1,3	0,017
Ru(II)–KO	1 : 10 <i>Pt</i> : 5 <i>Os</i>	6,67±0,12	26,75	1,2	0,014
* <i>Ru(III),(IV)</i> –КО	$1:5 Rh:2 Ir^{III}$	6,60±0,17	26,47	2,2	0,021
pH=6,0					
* <i>Ru(III),(IV)</i> –КО	1 : 5 Rh : 5 Pd	6,88±0,16	27,59	1,9	0,019
pH=6,0					
Ru(IV)–XAS	1 : 10 <i>Pd</i> : 10 <i>Pt</i>	6,63±0,18	26,59	1,8	0,022
Ru(IV)–XAS	1 : 10 <i>Pt</i> : 10 <i>Os</i>	6,71±0,11	26,91	0,6	0,014

де Me і Me₁ – іони металів платинової групи введені у відповідних співвідношеннях до вмісту рутенію у розчині; * – маскування проводили цитрат-іонами буферного розчину.

6.2.2.2. Спектрофотометричне визначення рутенію у комплексі (2-дипіридин)– RuCl, 2H,0

Під час аналізу комплексних сполук рутенію з органічними адендами складним завданням є, передусім, розділення неорганічної і органічної компоненти, тобто, руйнування комплексу. Друге – це питання впливу органічної матриці на правильність аналітичного визначення. Вплив матриці можна нівелювати при повному руйнуванні органічної складової об'єкта, чи під час визначення способом домішок, яке забезпечує врахування макрофону. Пробопідкотовка такого зразка для аналізу його сплавлянням може призвести до непередбачливих наслідків, наприклад, до вибуху, зокрема, за наявності ненасичених зв'язків у аденда.

Співробітники кафедри неорганічної хімії Технічного університету м. Кемнітц (Німеччина) запропонували для аналізу різнолігандну координаційну сполуку *Ru(II)*, структурну формулу якої наведено на рис. 6.1.

Методика визначення рутенію у різнолігандному комплексі Комплекс (2-дипіридин)-RuCl₂·2H₂O – сполука чорно-фіолетового кольору, нерозчинна у воді. При розчиненні 0,02–0,03 г комплексу в 10 мл концентрованої

хлоридної кислоти зразок набував червоно-фіолетового забарвлення, проте розчинявся не повністю навіть при нагріванні. Під час додавання 2 мл концентрованої нітратної кислоти відбувалася зміна червоно-фіолетового забарвлення комплексу на оранжево-червоний, що зумовлено зміною ступеня окиснення Ru(II) до Ru(III),(IV) у сильнокислому



Рис. 6.1. Структурна формула комплексу (2-дипіридин)-*RuCl₂·2H₂O*

середовищі. Далі ми спостерігали утворення білих колоїдних частинок, які розчинялися після 3–5 хв нагрівання. Пробу кип'ятили до видалення парів оксидів нітрогену, охолоджували та переносили у мірну колбу ємністю 100,0 мл, доводили до позначки 3 М хлоридною кислотою та аналізували на вміст рутенію (спосіб розчинення І). Однак, через добу спостерігалося утворення крупнокристалічного коричневого осаду, що дало підстави зробити висновки про неповний розклад комплексу або ж його перетворення у комплексну сполуку іншого складу.

Паралельно досліджували інші способи розчинення зразку: розчин, виготовлений попереднім способом, випаровували до вологих солей, додавали 3 мл концентрованої *HCl*; одержаний розчин оранжево-коричневого забарвлення кількісно переносили у мірну колбу ємністю 100,0 мл, доводили до позначки 3 М хлоридною кислотою та аналізували на вміст рутенію (спосіб розчинення II).

Згідно з третім способом переведення зразка у розчин наважку комплексу 0,02–0,03 г розчиняли у 3 мл концентрованої нітратної кислоти, причому сіль розчинялася повністю при недовготривалому 3–5 хв нагріванні. До одержаного розчину оранжево-коричневого забарвлення додавали 10 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 3 М, обережно кип'ятили до припинення виділення парів нітроген оксидів (небезпека виділення леткого RuO_4), кількісно переносили одержаний розчин у мірну колбу ємністю 100,0 мл та доводили до позначки 3 М *HCl* (спосіб розчинення III). При розчиненні зразка останніми двома методами утворення осаду через добу і більше не спостерігалося.

Спектрофотометричне визначення проводили згідно з описаними у 6.3.1 методиками. Проведення аналізу відповідно методики визначення Ru(IV) з хромазуролом S (розділ 6.3.1), показало, що при мокрому озоленні різнолігандного комплексу Ru(II) не виявлено Ru(IV), що свідчить на окиснення Ru(II) лише до іонів Ru(III). Вміст Ru(III) визначали за градуйованим графіком та способом домішок залежно від використовуваної методики (табл. 6.47).

т _н , г	x±Δx*, %	$\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$	x±Δx ^{**} , %	\mathbf{S}_{r}	x±Δx ***, %	\mathbf{S}_{r}	x±∆x [∇] , %	S _r
		Сп	осіб розчи	нення I, ω	$_{Ru}^{Teop} = 19,4$	4 %		
0,0285	11,9±0,3	0,019	12,0±0,3	0,018	12,1±0,4	0,023	11,9±0,3	0,019
0,0320	12,1±0,3	0,017	11,9±0,4	0,024	12,0±0,5	0,027	12,0±0,4	0,023
0,0254	12,0±0,4	0,023	11,9±0,4	0,022	12,0±0,3	0,018	12,1±0,3	0,017
		Спо	осіб розчи	нення II, а	$p_{Ru}^{\text{teop}} = 19,$	4 %		
0,0146	13,7±0,4	0,020	13,6±0,4	0,021	13,6±0,3	0,017	13,5±0,4	0,021
0,0227	13,6±0,3	0,017	13,6±0,4	0,023	13,7±0,4	0,023	13,6±0,4	0,021
0,0289	13,5±0,3	0,018	13,7±0,4	0,019	13,6±0,4	0,021	13,7±0,4	0,019
	Спосіб розчинення III, $\omega_{p_{y_1}}^{\text{reop}} = 19,4\%$							
0,0268	13,4±0,4	0,020	13,5±0,4	0,023	13,6±0,4	0,020	13,4±0,3	0,017
0,0217	13,4±0,4	0,023	13,6±0,4	0,023	13,5±0,5	0,028	13,4±0,3	0,017
0,0236	$13,4\pm0,4$	0,22	13,6±0,4	0,024	$13,4\pm0,4$	0,022	$13,5\pm0,4$	0,024

Результати спектрофотометричного визначення рутенію у різнолігандному комплексі (2-дипіридин)-*RuCl₂·2H₂O* (*n*=5, P=0,95)

де * – визначення *Ru(II)* з KO; ** – *Ru(III),(IV)* з KO, pH = 4,2–4,7;

*** – Ru (III), (IV) з KO, pH = 6,0; – Ru(II) з 1,10-фенантроліном.

Дані таблиці 6.47 свідчать про високу точність та відтворюваність результатів, одержаних за допомогою розроблених нами методик. При розчиненні різнолігандного комплексу Ru(II) першим способом простежується неповне руйнування синтезованої сполуки на що вказують занижені результати. При переведенні зразка способами II і III похибка визначення рутенію між ними не перебільшує 5 %.

Майже визначений вміст рутенію у комплексі (2-дипіридин)- $RuCl_2 \cdot 2H_2O$ відрізняється від розрахованого за формулою на ~ 30 %, що можна пояснити забрудненням цієї сполуки в процесі синтезу.

6.2.2.3. Спектрофотометричне визначення рутенію у сажах

Сажі – об'єкти ювелірного та радіотехнічного виробництва, утворені спалюванням допоміжних матеріалів (фільтрів, матерій для обтирання виробів, металічного пилу тощо), відходів виробництва. Основною метою проведення аналізу такого типу об'єктів є визначення економічної доцільності проведення регенерації благородних металів (у тому числі рутенію). Вміст благородних елементів у сажах може бути від тисячних відсотка до десяти відсотків. Об'єктом нашого аналізу була сажа з відходів паст виробництва ЗАТ «Лорта» (м. Львів), яка містить рутеній у складній металокерамічній композиції.

Методика визначення рутенію в сажах

Оскільки рутеній у сажах є в елементному стані, то переведення таких зразків у розчин потребує їх сплавляння з окиснювальною сумішшю. Наважку сажі масою 0,05–0,10 г змішували у корундовому тиглі з окиснювальною сумішшю, яка складалася із 0,5 г натрій гідроксиду і 0,25 г натрій нітрату. Тиглі поміщали у муфельну піч і поступово (для запобігання вибуху) підвищували температуру до 950 К, після чого проводили сплавляння при цій температурі протягом 45–50 хв. Охолоджений плав переносили у широкий хімічний термостійкий стакан та розчиняли плав у 40–50 мл 3 М хлоридної кислоти. Розчин нагрівали до повного розчинення плаву. Охолоджені розчини кількісно переносили у колби ємністю 50,0 мл. Для контролю вміст рутенію у таких розчинах встановлювали йодометричним і вольтамперометричним методами.

Для аналізу було одержано три зразки сажі, відсотковий вміст рутенію у яких визначений, відповідно, вольтамперометрично та йодометрично, становив: І сажа – $(4,09\pm0,02)$ % і $(4,06\pm0,02)$ %; II сажа – $(3,66\pm0,03)$ % і $(3,63\pm0,02)$ %; III сажа – $(3,59\pm0,03)$ % і $(3,56\pm0,02)$ %.

Таблиця	6.48
---------	------

Вміст рутенію, %								
т _" , г	$x\pm\Delta x^*$	S _r	$x\pm\Delta x^{**}$	S _r	$x\pm\Delta x^{***}$	S _r	$x \pm \Delta x^{\nabla}$	S _r
Ca	ажа I, ω _{Ru(в/а)}	= (4,09	±0,12)%; ω _R	u(йодом) = (4	,06±0,12)%;	$\omega_{Ru(o-phen)} =$	= (4,11±0,14)	%
0,1000	4,09±0,10	0,020	4,05±0,29	0,057	4,12±0,17	0,034	4,01±0,16	0,033
0,1002	4,06±0,09	0,018	4,09±0,17	0,033	4,07±0,15	0,030	4,08±0,14	0,028
0,0957	4,07±0,11	0,022	4,10±0,16	0,031	4,00±0,14	0,028	4,02±0,13	0,026
Ca	Сажа II, $\omega_{\text{Ru(в/a)}} = (3,66\pm0,08)\%; \omega_{\text{Ru(йодом)}} = (3,63\pm0,10)\%; \omega_{\text{Ru(o-phen)}} = (3,67\pm0,11)\%$							
0,1005	3,67±0,09	0,020	3,62±0,14	0,030	3,60±0,11	0,024	3,58±0,10	0,023
0,1009	3,65±0,09	0,019	3,71±0,13	0,029	3,56±0,12	0,028	3,67±0,10	0,022
0,1018	3,58±0,11	0,024	3,54±0,11	0,026	3,67±0,10	0,023	3,74±0,12	0,025
Сажа III, $\omega_{\text{Ru(в/a)}} = (3,59\pm0,13)\%; \omega_{\text{Ru(йодом)}} = (3,56\pm0,12)\%; \omega_{\text{Ru(o-phen)}} = (3,54\pm0,12)\%$								
0,0986	3,52±0,10	0,022	3,47±0,12	0,027	3,61±0,14	0,032	3,52±0,10	0,022
0,1002	3,48±0,10	0,024	3,65±0,11	0,025	3,55±0,10	0,023	3,48±0,13	0,030
0,0997	3,53±0,11	0,026	3,59±0,14	0,032	3,46±0,13	0,029	3,63±0,11	0,024

Результати спектрофотометричного визначення рутенію у сажах (n=5, P=0,95)

де * – визначення Ru(II) з KO; ** – Ru(III), (IV) з KO, pH = 4,2–4,7;

*** - Ru(III),(IV) 3 KO, pH = 6,0; - Ru(IV) 3 XAS.

Після плавки у корундовому тиглі досліджувані розчини містили значну кількість іонів алюмінію, а також інші елементи, що були наявні у сажі. З огляду на те, що великі надвишки Al(III) та інших елементів заважають фотометричному визначенню рутенію, то ми проводили відгонку рутенію у вигляді RuO_4 . Леткий RuO_4 вловлювали розчином З М $HClO_4$, оскільки при вловлюванні тетраоксиду рутенію хлоридною кислотою, спостерігали значні – до 50 %–втрати. Визначення рутенію у зразках сажі після дистиляції розчинів встановлювали згідно з розробленими спектрофотометричними методиками з ксиленоловим оранжевим і хромазуролом S, наведених у розділі 6.3.1; для аналізу відбирали 1–5 мл розчину. Правильність визначення рутенію розробленими методиками контролювали відомою спектрофотометричною методикою визначення рутенію з 1,10-фенантроліном [19, 29] (табл. 6.48).

6.2.2.4. Спектрофотометричне визначення платинідів в інтерметалідах

Науковою революцією стало одержання сплавів металів різної природи, які посилюють властивості чистого металу, або виявляють нову специфічну властивість. Так, сплави, до складу яких входить осмій, мають унікальні фізикохімічні властивості: важкоплавкість з поєднанням високої корозійної тривкості, високої електропровідності. Це робить сплави осмію перспективним матеріалом в умовах розвитку гістологічних досліджень, органічного синтезу, у потребі нової техніки з довговічними і працюючими катодами.

Серед властивостей сплавів найважливішими для практичного застосування ϵ жароміцність, корозійна стійкість, механічна міцність та ін. Платиніди, у тому числі осмій, характеризуються цілим рядом фізичних властивостей, а саме – оптичними, магнітними, електричними, теплоємкістю, важкоплавкістю, що робить їх перспективним матеріалом в умовах розвитку гістологічних досліджень, органічного синтезу, у потребі нової техніки з довговічними і працюючими катодами. Проте під час отримання таких матеріалів важливим ϵ контроль вмісту компонентів-модифікаторів з платинідів, від яких залежать їх властивості.

Вміст рутенію, осмію в інтерметалідах (трикомпонентних системах) визначили способом градуйованого графіка та домішок (табл. 6.49–6.51) [30]. Інтерметалічні сплави були отримані на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка групою науковців під керівництвом професора Р.Є. Гладишевського

Визначення рутенію у сплавах

Незважаючи на хімічну інертність металічного Ru до дії кислот та лугів, його сполуки, які утворюються в процесі сплавляння з іншими металами можуть мати інші властивості. З'ясовано, що деякі сплави рутенію, зокрема, такі як $Ho_{68}Ru_{12}Ga_{20}$, Lu_2RuGa_8 , Gd_2RuGa_8 повністю розчиняються у суміші концентрованих нітратної та хлоридної кислот при нагріванні. Крім наведених потрійних сплавів рутенію із Gd, Ho, Ga i Lu, розроблені методики були перевірені при визначенні рутенію у складних композиціях на фоні платинових металів. Такі композиції були одержані штучним введенням наважки стандартної солі $K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$ під час розчинення сплаву Yb_2Pt_2Sn . Визначення Ru таких сплавів виконувалося за розробленими методиками (розділ 6.3.1).

Методика визначення рутенію у сплавах

Наважки сплавів (0,01–0,05 г) розчиняли в 10 мл суміші кислот HCl + HNO, (1:1) під час нагрівання. У процесі розчинення сплаву Yb, Pt, Sn у розчин штучно вводили наважку стандартної солі $K_{A}[Ru_{O}OCl_{10}] \cdot H_{O}$ у співвідношенні Pt: Ru = 2: 1. Отримані розчини випаровували до вологих солей і повторно розчиняли у 50 мл HCl (3,0 M). Розчини переносили у мірну колбу ємністю 100,0 чи 200,0 мл і доводили до позначки 3,0 М хлоридною кислотою. За потреби, готували розчини із меншим вмістом рутенію, переносячи аліквоту концентрованого розчину в колбу об'ємом 50,0 чи 100,0 мл і доводили до позначки 1,0 М розчином *HCl*. Визначення рутенію у розчинах проводили згідно з представленими у 6.3.1 методиками, відбираючи для аналізу в колбу ємністю 25,0 мл вносили 1,0-5,0 мл досліджуваного розчину. Вміст рутенію у зразках встановлювали за градуйованим графіком. Правильність визначення рутенію у сплавах контролювали спектрофотометричною методикою його визначення з 1,10-фенантроліном [19, 29] та вольтамперометричним визначенням рутенію (табл. 6.49, 6.50). Середні результати визначення рутенію, отримані з різних наважок є близькими, різниця у довірчому інтервалі є невеликою, що підтверджує правильність визначення рутенію згідно з розробленими методиками. Відносне стандартне відхилення приймає значення у межах 0,01–0,07, що свідчить про високу відтворюваність результатів. Запропоновані методики є експресними та надійними, мають непогані метрологічні характеристики ($S_1 \le 0.05$), широкий інтервал визначуваних концентрацій. Під час визначення Ru(II) з KO (0,5-49,2)×10⁻⁶ М коефіцієнт кореляції лінійності становить 0,99, а нижня межа визначення для найчутливішої реакції комплексоутворення Ru(IV) з хромазуролом S – 1,5×10⁻⁷ М. Методики дають змогу проводити селективне визначення рутенію в присутності платинових та інших металів (табл. 6.6, 6.8, 6.9, 6.14, 6.15)

Найбільш широко використовувана методика визначення Ru(II)з 1,10-фенантроліном [18, 29] є неселективною щодо платинових елементів та поступається на порядок за чутливістю розробленим нами методикам визначення Ru(II) з КО та Ru(IV) з хромазуролом S.

Інші, запропоновані в літературі методики є менш чутливими [31–48], характеризуються низькою вибірковістю до іонів платинових металів [33, 35, 36, 39, 45, 48–61] та потребують попередньої відгонки рутенію при наявності співмірних кількостей платинідів.

Таблиця 6.49

Спектрофотометричне визначення рутенію у модельній суміші солі $K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$ (m($K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$)= 0,0174 г, $\omega_{Ru}^{\text{reop}}$ = 10,57 %), сплаву Yb_2Pt_2Sn (m(Yb_2Pt_2Sn) = 0,0207 г), n=5, P=0,95

	Вміст рутенію, _{Ф. в.} , %									
	СФМ								BA	
	<i>Ru(II)</i> –КО <i>Ru</i> –КО*			o-phen						
X,	x±Δx	S _r	X _i	x±Δx	S _r	X _i	x±Δx	S _r	x±Δx	S _r
10,36		_	10,38		_	10,72		_		_
10,78			10,74			10,77				
10,70	10,56±0,26	0,020	10,82	10,56±0,31	0,024	10,28	10,52±0,27	0,020	10,61±0,24	0,018
10,31			10,63			10,39				
10,65			10,23			10,44				

*-Ru(IV) 3 KO, pH = 6,0.

Таблиця 6.50

Результати спектрофотометричного визначення рутенію у сплавах (n=5, P=0,95)

т _н , г		Вміст рутенію, _{0 ви} , %						
			СФ	РМ			BA	1
	Ru(II)	-КО*	Ru–	КО*	o-ph	ien*		
	x±∆x	S	x±Δx	S _r	x±Δx	S _r	x±Δx	S _r
		-	$Ho_{68}Ru$	$_{2}Ga_{20}, \omega_{Ru}$	= 8,8 % **			-
0,0841	9,0±0,3	0,019	8,8±0,3	0,021	8,8±0,2	0,018	9,0±0,3	0,022
0,0504	9,0±0,3	0,024	8,8±0,2	0,018	9,0±0,3	0,019	8,9±0,3	0,020
	$Lu_{R}uGa_{v}, \omega_{v} = 10,0 \% **$							
0,0719	10,2±0,3	0,022	10,0±0,4	0,025	10,2±0,4	0,025	10,2±0,30	0,024
0,0587	10,0±0,3	0,018	9,9±0,4	0,031	10,1±0,4	0,025	10,2±0,4	0,028
			$Gd_{2}Ru$	$Ga_{g}, \omega_{Ru} =$	10,4 %**			
0,0698	10,6±0,2	0,015	10,3±0,4	0,030	10,2±0,3	0,024	10,5±0,3	0,023
0,0589	10,5±0,3	0,021	10,3±0,4	0,031	10,3±0,3	0,022	10,3±0,3	0,020
$Ce_{R}u_{I}P_{I}\omega_{R}=(64,2\pm5,0)\%$ **								
0,0607	67,4±3,8	0,045	67,4±5,1	0,061	67,0±3,9	0,047	67,0±3,0	0,036
0,0614	67,4±3,6	0,043	67,2±5,7	0,068	66,8±4,3	0,051	67,2±4,1	0,049

де * – Ru(IV) з КО після відгонки рутенію у вигляді RuO_4 у середовище хлорної кислоти, pH = 6,0;

** - згідно з даними рентгеноспектрального аналізу.

Отже, розроблені нами методики мають кращі аналітичні характеристики, ніж відомі методики спектрофотометричного визначення рутенію та є конкурентноздатними за чутливістю із іншими фізико-хімічними методами аналізу рутенієвих сполук [1–2, 28, 31–32].

Визначення осмію в сплавах

Для перевірки спектрофотометричних методик визначення осмію з ТФМБ і азобарвниками використані потрійні системи – інтерметаліди, складу $Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$ (ω_{Os} =37,72%), $Nd_{10}Os_{30}Si_{60}$ (ω_{Os} =64,63%), а також $Ce_5Ru_{19}P_{12}$, до якого вносили певну аліквоту вихідного розчину осмію перед розчиненням сплаву. Правильність методики визначення іонів осмію(IV) з КЧ, тироном, ТрО, КО, МТС перевіряли арбітражним методом з нітрозо–R–сіллю (нRc) [65]. Зазначені інтерметаліди були виплавлені на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка групою науковців під керівництвом професора Р.Є. Гладишевського

Методика визначення іонів осмію(IV) в інтерметалідах

Наважку сплаву масою 0,01–0,02 г тривало розчиняли у 10–20 мл суміші концентрованої хлоридної та нітратної кислот (1:1). Одержану суміш кип'ятили на піщаній бані упродовж 1–2 год. За цих умов на дні склянки спостерігали залишок сірого кольору, який після кількісного зливання кислотного розчину у мірну колбу ємністю 100,0 мл розчиняли 1–2 М розчином натрій гідроксиду. Це є доказом частково не сплавленого металічного силіцію у складі інтерметаліду. Після розчинення залишку лужний розчин переносили у ту саму колбу, де містився попередній злив, та доводили до позначки дистильованою водою. Для аналізу відбирали аліквотні частини розчину об'ємом 0,5–1,0 мл, які вносили у колбу ємністю 25 мл. До кожної з колб додавали 1,0–2,0 мл 5,0×10⁻⁴ М барвника, 2,5 мл 1,0 М *NaCl* або відповідного буферного розчину. Визначали оптимальне значення рН залежно від барвника та проводили визначення осмію за розробленими методиками, описаними у розділі 6.2.

Оскільки обидва сплави містять лантаноїди, а саме – церій та неодим, ми попередньо дослідили впливи цих елементів на процес комплексоутворення іонів Os(IV) з досліджуваними реагентами (розд. 6.2.3). З'ясовано, що іони Nd(III) підвищують інтенсивність світлопоглинання комплексної сполуки осмію з тироном, проте у відсутності Os(IV) іони Nd(III) не утворюють забарвлених сполук з тироном за даних умов виконання експерименту, розчин залишається безбарвним. Імовірно, підсилення сигналу комплексу Os(IV) з тироном у присутності iонів Nd(III) спричинено утворенням двоядерної сполуки, яка за цих умов є фотометрично активною.

З'ясували, що інтенсивність світлопоглинання двохкомпонентної системи Os-Nd (при с_{Nd(III)} = const) з тироном за pH=9,2 лінійно залежить від концентрації осмію у розчині. Ця залежність $\Delta A = f(c_{Os(IV)}, M)$ є паралельною до градуйованого графіку осмію у відсутності Nd(III) (табл. 6.51). Збільшення аналітичного сигналу забарвленої сполуки Os з Тіг залежить від вмісту Nd(III) у розчині: незначні надлишки неодиму при співвідношеннях $Os^{IV}:Nd^{III} = 4:1; 3:1; 2:1; 1:1$ різко збільшують інтенсивність світлопоглинання розчину, проте при співвідношення $Os^{IV}:Nd^{III} = 1:>1$ подальшого зростання ΔA не спостерігалося. Оскільки вміст неодиму в інтерметаліді по відношенню до осмію становив 1:1 та 4:1, тому метрологічні характеристики процесу комплексоутворення іонів Os(IV) з тироном досліджували при зазначених співвідношеннях (табл. 6.51). Вплив силіцію на визначення Os(IV) не спостерігали. Середні результати визначення осмію у сплаві, отримані з різних наважок є близькими, а різниця у довірчому інтервалі допустима. Правильність результатів визначення осмію в інтерметалідах $Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$ та $Nd_{10}Os_{30}Si_{60}$ перевіряли за допомогою вольтамперометричної методики визначення осмію за кінетичною хвилею відновлення Os(VIII) (отримували за допомогою дії на розчини аналітів конц. HNO, [1] на р.к.е. у присутності H₂O₂ [1, 64]. Згідно з результатами досліджень селективності розроблених методик (табл. 6.51-6.52) при використанні КМАБ як реагентів для визначення осмію не заважають великі кількості SiO₃²⁻ (10–100-кратні надлишки відносно Os(IV) залежно від реагента), а також 100-, 40- та 20-кратні надлишки Nd(III) при застосуванні ТрО, ТрОООІ та ТрОООІІ, відповідно. Оскільки в зразку інтерметаліду співвідношення неодиму та силіцію до осмію є набагато меншим, то з ТрО, ТрОООІ та ТрОООІІ сплав аналізували безпосередньо після розчинення, не використовуючи маскуючих агентів. Проте під час визначення Os(IV) з ОЖ заважають дуже малі кількості Nd(III) ($c_{Os}: c_{Nd}=1:0,1$), а тому при визначенні осмію в інтерметалідах використовували натрій тартрат, який дає змогу ефективно замаскувати 5-кратні відносно осмію надлишки Nd(III) (табл. 6.51).

Таблиця 6.51

Система	Os:Nd	Межі лінійності, М	c _{h Os(IV)} , M	С _{н Оs(IV)} , МКГ/МЛ
On Tir		(1,0-8,5)×10 ⁻⁶	1,1×10-6	0,20
Os-11r	—	(1,0-6,0)×10 ⁻⁵	9,9×10-6	1,90
Os–Nd–Tir	4:1	(0,9–6,0)×10 ⁻⁶	8,9×10 ⁻⁷	0,17
		$(1,0-8,0) \times 10^{-5}$	9,9×10 ⁻⁶	1,90
Os–Nd–Tir	1:1	(1,0-8,0)×10 ⁻⁵	9,9×10-6	1,90

Метрологічні характеристики визначенню осмію з тироном у присутності *Nd(III)*, pH=9,2, *l*=5 см

Результати спектрофотометричного визначення *Os(IV)* з тироном, pH=9,2; MTC, pH=11,0; KO, pH=5,5; KЧ, pH=3,5 в інтерметалідах у присутності ЕДТА: P=0,95, *n*=3

Система	с _{Оs} ^{пр} , мг/л	ω _{Os} ^{пр} , %	$\omega_{cep} \pm \Delta \omega$	S_r	Відн. похибка,%	
<i>Nd₂₀Os₁₅Si₆₅</i> , ω _{Оs} ^{теор} =37,72%, с _{Оs} ^{теор} =8,68 мг/л, т _{сплаву} =0,0230 г						
Os-Tir**	9,22; 8,93; 8,84	40,1; 38,8; 38,4	39,1±2,1	0,022	2,7	
Os-Tir**	8,80; 8,56; 9,61	38,3; 37,2; 41,8	39,1±6,0	0,061	3,6	
Os-Tir*	9,45; 8,69; 8,56	41,1; 37,8; 37,2	38,7±5,2	0,054	2,6	
Os–Tir	8,50; 7,92; 8,25	37,0; 34,4; 35,9	35,8±3,1	0,035	5,2	
	$Nd_{20}Os_{15}Si_{65}, \omega_{Os}^{Tec}$	$pp=37,72\%, c_{OS}$	3,47 мг/л, т	сплаву=0,00	92 г	
Os-MTC	3,30; 3,30; 3,20	35,8; 36,3; 34,8	35,7±1,9	0,050	5,5	
Os–KO	3,40; 3,45; 3,35	37,2; 36,9; 36,3	36,8±1,1	0,030	2,4	
Os–KO	3,36; 3,38; 3,40	36,5; 36,7; 37,0	36,7±0,5	0,006	2,5	
Os–KO	3,42; 3,35; 3,36	37,2; 36,5; 36,6	36,8±0,9	0,010	2,5	
Os–KO	3,25; 3,42; 3,34	35,4; 37,3; 36,4	36,4±2,4	0,026	3,6	
Os–КЧ	3,29; 3,30; 3,28	35,9; 35,8; 35,7	35,8±0,2	0,003	5,1	
Os–HRc ¹	3,42; 3,40; 3,42	37,3; 37,0; 37,3	37,2±0,4	0,005	1,4	
	$Nd_{10}Os_{30}Si_{60}, \omega_{Os}^{\text{Teop}}$	$P=64,63\%, C_{Os}^{\text{Teop}}=1$	2,76 мг/л, r	п _{сплаву} =0,0	197 г	
Os–KO	12,50; 12,20; 11,90	63,7; 61,5; 60,2	61,8±3,6	0,020	4,3	
Os-MTC#	10,90; 12,50; 12,00	55,2; 63,3; 60,7	59,7±6,6	0,040	7,6	
Os–HRc ¹	12,60; 12,60; 12,50	63,8; 64,0;63,6	63,8±0,4	0,003	1,3	
<i>Nd₁₀Os₃₀Si₆₀,</i> ω _{0s} ^{теор} =64,63%, С _{0s} ^{теор} =31,9 мг/л, m _{сплаву} =0,0494 г						
Os–Tir	29,30; 29,86; 31,10	59,3; 60,4; 63,0	60,9±4,2	0,031	5,7	
Os-MTC#	28,53; 28,80; 29,94	57,8; 58,3; 58,6	58,2±1,0	0,010	9,9	
Os-MTC	30,73; 29,59; 29,89	62,2; 59,9; 60,5	60,9±3,0	0,020	5,8	
Os−KH [#]	29,89; 29,60; 29,94	60,5; 60,2; 58,6	59,8±1,9	0,017	7,5	

¹ – арбітражний метод визначення осмію з нітрозо-R-сіллю,

* – розрахунки проводили за градуйованим графіком у відсутності кратної кількості неодиму,
 **– розрахунки проводили за градуйованим графіком у присутності кратної кількості неодиму,

[#] – аналіз проводили у відсутності ЕДТА.

Визначення осмію в інтерметалідах за допомогою азобарвників також добре корелюють з номінальним вмістом осмію, тобто розрахованим за атомними відсотками відповідно з приготуванням зразка інтерметаліду, а також з результатами вольтамперометричного визначення (табл. 6.53). Наявні в розчині супутні іони не впливають на результати аналізу. Значення S_г не перевищують типових значень похибок у спектрофотометрії.

Результати спектрофотометричного визначення осмію в інтерметалідах: TpOOOII $(c_{T_{POOOII}}=6,0\times10^{-5} \text{ M}; c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5 \text{ M}; pH=4,8; l=3 см; \lambda=340 нм),$

TpO ($c_{TpO} = 1,2 \times 10^{-4}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COON}$	$J_{a}=0,3$ M; pH=5,2; $\lambda=540$ нм; I=5 см);
ОЖ ($c_{OK} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa} = 0,2$ M;	$c_{\text{Tart}} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{ pH} = 5,8; l = 3 \text{ см}; \lambda = 540 \text{ нм})$
та ТрОООІ ($c_{\text{ТрОООІ}}=5,4\times10^{-5}$ M; $c_{\text{Na2B407}}=0,03$	М; рН=8,0; λ=364 нм; <i>l</i> =3 см); <i>n</i> =5; P=0,95

Реагент	ω_{Os}^{posp} , %	С _{Оѕ} ^{розр} , МКГ/МЛ	с _{оs} ^{пр.} , мкг∕мл	$\frac{-\omega_{Os}}{\omega_{Os}} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \frac{9}{6}$	S _r , %			
	$Nd_{20}Os_{15}Si_{65}, \omega_{Os}$ Teop=37,72%							
ТрО			87,9	38,2±0,8	2,2			
TpOOOI			88,0	38,3±0,7	1,8			
ОЖ	37,7	86,8	83,7	36,4±1,7	4,6			
TpOOOII			88,1	38,3±1,7	4,5			
Вольтамперометрично			84,5	36,7±1,4	3,1			
	Nd ₁₀	$Os_{30}Si_{60}, \omega_{0}$	теор=64,63	%				
ТрО			324,0	65,6±0,8	1,8			
TpOOOI			311,2	63,0±1,6	2,1			
ОЖ	64,6	319,3	308,1	62,4±2,8	4,4			
TpOOOII			310,6	62,9±1,3	2,1			
Вольтамперометрично			315,7	63,9±2,2	2,8			

Mетодика визначення Os(IV) на фоні інтерметаліду $Ce_{Ru_{10}}P_{12}$

Наважку сплаву масою 0,01–0,05 г розчиняли в 10 мл суміші кислот HCl + HNO_3 (1:1) під час нагрівання. У процесі розчинення сплаву у розчин додатково вносили певну кількість стандартизованого розчину Os(IV) у співвідношенні Os:Ru = 1:10. Розчинення сплаву проводили повільно, щоб уникнути втрат осмію та рутенію у вигляді тетраоксидів. Далі розчин кількісно переносили в мірну колбу ємністю 100,0 мл і доводили до позначки 3,0 М хлоридною кислотою. За потреби готували розчини із меншим вмістом осмію. Для цього аліквоту концентрованого розчину переносили у колбу об'ємом 100,0 мл і доводили до позначки 1,0 М розчином HCI. Визначали осмій згідно з представленою у розд. 6.2.1 методикою з КО, відбираючи для аналізу аліквотну частину досліджуваного розчину (1,0–5,0 мл) у колбу ємністю 25,0 мл.

Вищою селективністю щодо платинідів, зокрема Ru(IV), характеризується методика визначення осмію з КО при pH = 5,5, що була використана в аналізі цього сплаву.

$Ce_{5}Ru_{19}P_{12}, \omega_{Rn} = (64, 2\pm 5, 0)\% *, \omega_{Rn} = (64, 9\pm 3, 9)\% **$						
т _{сплаву} , Г	Введено Os, мкг/мл	$\mathbf{c}_{\mathbf{cep}} \pm \Delta \mathbf{c}$	S _r	Введено Os, мкг/мл	$\mathbf{c_{cep}} \pm \Delta \mathbf{c}$	S _r
0,0607	1,58	$1,53 \pm 0,08$	0,029	1,58	$1,53 \pm 0,04$	0,014
0,0614	1,60	$1,53 \pm 0,05$	0,016	1,60	$1,58 \pm 0,02$	0,006
0,0614	1,60	$1,55 \pm 0,02$	0,007	1,60	$1,53 \pm 0,07$	0,024

Результати спектрофотометричного визначення Os(IV) з КО за pH=5,5 у сплаві, P=0,95, n=3

* – згідно з даними рентгеноспектрального аналізу, ** – Ru(II) з KO, pH = 3,5.

Вплив Ru(IV) маскували за допомогою ЕДТА у співвідношенні 1:1. Оскільки у присутності Ce(IV) простежується аналогічний ефект, що й у системі Os– Nd-тирон, а його вплив повністю не усувається ЕДТА, вміст осмію у зразку встановлювали за градуйованим графіком на фоні Ce(IV) (табл. 6.54). Попередньо ми визначили вміст рутенію у сплаві методикою з КО за pH=3,5 після його відновлення до Ru(II) гідроксиламіном. Наведені дані табл. 6.20, свідчать про те, що розроблена методика визначення осмію з КО при pH=5,5 дає відтворювані результати при використанні ЕДТА.

Визначення іонів Os(IV) у концентратах

Можливості кількісного аналізу природних об'єктів на платиніди обмежуються визначенням цих металів у концентратах: "сирій" (неочищеній) платині, платиновмісних рудах, залізних та кам'яних метеоритах (хондритах). Особливі труднощі виникають під час визначення летких елементів, наприклад, осмію. Оскільки його вміст залишається за межами визначення сучасних аналітичних методик, тому, можливо, відсутні дані про вміст осмію для більшості порід у таблиці кларків платинідів. Визначення осмію у концентратах має великий практичний інтерес, дозволяє перевірити нові методики, їх відтворюваність, чутливість, селективність. Об'єктом нашого аналізу був концентрат на основі нікелю, отриманий з відходів виробництва ЗАТ "Лорта" (м. Львів).

Методика визначення Os(IV) у концентратах на основі нікелю

Оскільки осмій у концентраті може міститися як у сплавленому, так і в елементному стані, то переведення таких зразків у розчин вимагає їх сплавляння з окислювальною сумішшю. Наважку зразка масою 0,01–0,05 г змішували у скловуглецевому тиглі з окиснювальною сумішшю, яка складалася із 0,5 г натрій гідроксиду і 0,25 г натрій нітрату. Щоб уникнути вибуху тиглі поміщали у холодну муфельну піч та поступово підвищували температуру до 550°С, після чого проводили сплавляння при цій температурі впродовж 45–50 хв.

Охолоджений плав переносили у широкий термостійкий стакан та розчиняли плав у 40–50 мл 3,0 М НСІ. Розчин нагрівали до повного розчинення плаву. Охолоджені розчини кількісно переносили у колби ємністю 200,0 мл.

Для контролю вміст осмію у розчинах визначали йодометрично ($\omega_{_{иод}}(Os) = 23,1\%$) Для аналізу відбирали аліквотну частину розчину (0,25, 0,50, 0,75) мл в колби ємністю 25 мл. До кожної з колб доливали певну кількість відповідного барвника (розд. 6.2), 2,5 мл 0,1 М *NaCl* та 5–10-кратний надлишок ЕДТА по відношенню до іонів *Ni(II)*. Встановлювали оптимальне значення рН за допомогою розведених розчинів *NaOH* та *HCl* (перегн.) та визначали осмій згідно з описаними методиками. Одержані результати аналізу наведені у табл. 6.55.

Таблиця 6.55

0	Вміст <i>Os</i>	у зразку	G	Відносна
Система	ω _{йод} , %	$\omega \pm \Delta \omega$	S _r	похибка, %
<i>Os</i> –КЧ, pH = 3,5	23,1	$22,3 \pm 0,7$	0,032	3,5
<i>Os</i> –TpO, pH = 5,2	23,1	$22,3 \pm 1,2$	0,055	3,5
<i>Os</i> –XAS, pH = 10,2	23,1	$22,2 \pm 0,5$	0,023	3,5
<i>Os</i> –XAS, pH = 12,2	23,1	$21,9 \pm 0,4$	0,019	5,2
<i>Os</i> –Тирон, pH = 9,2	23,1	$23,2 \pm 1,2$	0,053	0,4

Результати спектрофотометричного визначення *Os(IV)* в концентраті *Ni–Os*, *n*=5, P=0,95

Проведені дослідження засвідчили, що методики визначення осмію з КО, МТС, ТрО, КЧ, тироном характеризуються широкою лінійністю, дають змогу визначати мікрограмові кількості Os(IV) як у лужному, так і в слабкокислому середовищах, що є суттєвою перевагою запропонованих методик за [66–99]. За чутливістю розроблені методики визначення осмію, зокрема реакції з тироном, КЧ, ТрО, також є конкурентноздатними з іншими фізико-хімічними методами [100–111] та поступаються лише кінетичним [111–113] методам аналізу осмієвих сполук.

Вивчено вплив заважаючих катіонів, у тому числі платинідів, РЗЕ та аніонів на процес комплексоутворення осмію з ТФМБ, азобарвниками та тироном. Методики дають змогу проводити селективне визначення осмію у присутності платинідів з використанням ЕДТА, тоді як більшість відомих методик не містять таких даних [111–117]. Окрім цього, двократні надлишки ЕДТА понижують межі

визначення осмію з КО та МТС у лужному середовищі та дають можливість покращувати метрологічні характеристики запропонованих методик. Показано, що іони неодиму підвищують аналітичний сигнал забарвленої сполуки осмію з тироном, що також може бути використано в аналітичних цілях для підвищення чутливості визначення осмію.

Розроблені спектрофотометричні методики визначення осмію є простими, експресними, надійними, виключають стадії відокремлення осмію від супутніх елементів порівняно з методиками, запропонованими в праці [1]. На основі одержаних результатів, розроблено методики визначення осмію у сплавах, вулканічних конденсатах, каталізаторах. Зокрема, методики визначення осмію з КЧ, КО, МТС впроваджені у санітарно-екологічній лабораторії НТЦ "Експерт" (м. Вінниця).

Визначення осмію за допомогою флавоноїдів

Правильність результатів визначення осмію в інтерметалідах $Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$ та $Nd_{10}Os_{30}Si_{60}$ перевіряли за допомогою вольтамперометричної методики визначення осмію за кінетичною хвилею відновлення Os(VIII) (отримували за допомогою дії на розчини аналітів конц. HNO_3 [119]) на р.к.е. у присутності H_2O_2 [118, 119].

Селективність розроблених методик (табл. 5.4) при використанні флавоноїдів як реагентів для визначення осмію не заважають великі кількості SiO_3^{2-} , проте Nd(III), який також входить до складу інтерметалідів заважає під час застосування Кв та Лют, проте навіть семикратні його надлишки не впливають на визначення осмію з Мор при 485 нм. Оскільки в зразку інтерметаліду співвідношення неодиму та силіцію до осмію є набагато меншим, то з Мор визначення проводили без використання маскуючих агентів безпосередньо після розчинення, а з Кв та Лют використовували для маскування 100- та 10-кратний надлишок ЕДТА відповідно, який дозволяє ефективно усунути негативний вплив неодиму. Одержані дані добре узгоджуються з вмістом осмію, розрахованим за атомними відсотками відповідно з приготуванням зразка інтерметаліду, а також з результатами вольтамперометричного та спектрофотометричного визначення з кислотними моноазобарвниками (КМАБ), а саме – з тропеоліном О. Значення S_r не перевищують похибку спектрофотометричних методів аналізу (табл. 6.56).

Результати спектрофотометричного визначення осмію в інтерметалідах за допомогою Мор (c_{Mop}=1,5×10⁻⁴ M; c_{Na2B407}=1,2×10⁻⁴ M; pH=9,5; *l*=3 см; λ =490 нм), Кв (c_{KB}=9,0×10⁻⁵ M; c_{NaCl}=0,1 M; pH=10,0; λ =440 нм; *l*=3 см) та Лют (c_{Лют}=2,3×10⁻⁵ M; c_{NaCl}=0,1 M; 10 об % C₂H₅OH; pH=6,0; *l*=5 см; λ =400 нм); *n*=5; P=0,95

Реагент	ω _{Os} ^{posp} , %	С _{Оѕ} ^{розр} , мкг/мл	<i>¯С ₀₅</i> , , мкг/мл	$\overline{\omega}_{Os}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \%$	S _r , %
		$Nd_{20}Os_{15}S$	<i>i</i> ₆₅		
Морин			88,6	38,5±0,7	1,5
Кверцетин			85,8	37,3±0,4	1,0
Лютеолін	37,7	86,8	87,4	38,0±0,4	1,0
Тропеолін О			87,9	38,2±0,8	2,2
Вольтамперометрично			84,5	36,7±1,4	3,1
		$Nd_{10}Os_{30}S$	5i ₆₀		
Морин			319,9	64,8±1,2	1,5
Кверцетин			321,6	65,1±0,9	1,2
Лютеолін	64,6	319,3	310,7	62,9±1,3	2,1
Тропеолін О			324,0	65,6±0,8	1,8
Вольтамперометрично			315,7	63,9±2,2	2,8

Спектрофотометричне визначення іридію у металічних сплавах

Розроблену методику спектрофотометричного визначення Ir(IV) з лютеоліном застосували під час аналізу інтерметалічних легких трикомпонентних сплавів на основі алюмінію з певним вмістом іридію як компонента-модифікатора складу $Tb_2Ir_3Al_9$ та $Gd_2Ir_3Al_9$. Зразки сплавів були синтезовані на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка групою науковців під керівництвом професора Р.Є. Гладишевського. У зв'язку з високим вмістом іридію у інтерметалідах, розрахованим за атомними відсотками відповідно з приготуванням його зразка, використовували лише методику з Лют, яка є менш чутливою в порівнянні Кв та може застосувуватися для визначення мікрограмових кількостей аналіту. Правильність результатів визначення іридію в інтерметалідах $Tb_2Ir_3Al_9$ та $Gd_2Ir_3Al_9$ перевіряли за допомогою вольтамперометричної методики визначення іридію за КСВ [118].

Методика визначення іридію у інтерметалідах

Незважаючи на хімічну інертність металічного іридію, його сплави частково розчинні під час нагрівання у суміші концентрованих HCl:HNO₃=10:1 [119]. Для одержання аналізованого розчину наважку сплаву масою 0,02–0,05 г розчиняли у 10–20 мл суміші зазначених кислот. Суміш кип'ятили на піщаній бані упродовж декількох годин. За цих умов на дні склянки спостерігали залишок чорного

кольору, який відфільтровували, а розчин кількісно переносили у мірну колбу ємністю 200,0 мл. Залишок додатково сплавляли з окиснювальною сумішшю (*NaNO₃+NaOH* у співвідношенні 3:1) впродовж години при температурі 700°С з подальшим розчиненням плаву під час нагрівання в 3 М хлоридній кислоті. Одержаний розчин кількісно переносили до попередньо одержаного розчину і доводили до позначки 3 М хлоридною кислотою. Для аналізів відбирали аліквотні частини розчинів інтерметалідів об'ємом 1,0–2,0 мл, в яких визначали концентрацію іридію способом порівняння, домішок чи градуювального графіка за розробленою методикою [120].

Оскільки до складу інтерметалідів входять рідкісноземельні елементи тербій та гадоліній, а також алюміній, які заважають визначенню іридію з лютеоліном, використовували для їх маскування ЕДТА. Однак не вдавалося повністю позбутися впливу алюмінію, тому при аналізі використовували суміш ЕДТА та фториду (10-кратний надлишок кожного до концентрації Ir(IV)), які у таких кількостях не впливають на визначення аналіту з Лют (табл. 5.8) та повністю усувають вплив заважаючих компонентів (табл. 6.57). Одержані результати вмісту іридію в інтерметалідах складу $Tb_2Ir_3Al_9$ та Gd_2I r_3Al_9 фотометричним та полярографічним методами добре корелюють та узгоджуються з його вмістом, розрахованим за атомними відсотками. Значення S_r не перевищують похибку спектрофотометричних методів аналізу.

Таблиця 6.57

Інтерметалід	ω_{Ir}^{posp} , %	ω_{lr}^{np} , %	$\overline{\omega}_{Os}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \%$	S _r
$Gd_{r}Ir_{A}l_{q}$	50,85	50,8	51,4±1,0	0,01
$Tb_{r}Al_{o}$	50,70	50,6	52,1±1,9	0,02

Результати спектрофотометричного визначення вмісту іридію у сплавах $Gd_2Ir_3Al_9$ та $Tb_2Ir_3Al_9$ з Лют (с_{лют}=1,1×10⁻⁵ M; с_{NaCl}=0,1 M; с_{ЕДТА}=8,0×10⁻⁵ M; с_F=8,0×10⁻⁵ M; 10 об % С₂H₅OH; pH=6,0; *l*=5 см; λ =400 нм); *n*=5, P=0,95

*- вміст визначений полярографічно за КСВ.

6.2.2.5. Спектрофотометричне визначення платинідів у сульфідно-мідних рудах

Визначення малих та слідових кількостей платинідів у природних та промислових складних об'єктах до цього часу залишається найскладнішою проблемою аналітичної хімії. Платиніди знаходяться у гірських породах, рудах та продуктах їх переробки сумісно з численними супутніми елементами, співвідношення та концентрації яких змінюються в широких межах [121].

Вміст осмію було визначено в зразках сульфідних мідно-нікелевих руд Талнахського інтрузиву (Норильськ, Росія), який одержали з Всеросійського геологічного інститут (ВСЕГЕИ, м. Санкт-Петербург). Такі руди містять платинові метали на рівні 10⁻²–10⁻⁸ % залежно від родовища [119, 122, 123], і більшість металів у них знаходиться у вигляді сульфідів, рідше – оксидів, а платиніди, як правило,–у вигляді твердих розчинів. Типовий середній склад платиновмісних сульфідних мідно-нікелевих руд відповідно з [124] наведено в таблиці 6.58. Методом атомно-абсорбційної спектроскопії визначили вміст основних компонентів у досліджуваному зразку мідно-нікелевої сульфідної руди, а саме – нікелю, купруму та феруму.

Таблиця 6.58

Компонент	Ni	Си	Fe	S	
Вміст, %	1,7–5,6	0,8–2,6	24,5-51,6	11,5–28,0	
Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	
Вміст, %	1,6–32,0	0,1–10,0	1,4–5,5	1,2–22,5	
Сульфідна мідно-нікелева руда, аналізована ААС					
Вміст, %	3,8	5,5	30,6	_	

Основні компоненти сульфідних мідно-нікелевих руд

Використання сумішей маскуючих агентів для усунення впливу *Fe(III)*. Оскільки основним компонентом досліджуваної руди є ферум (табл. 6.58), то головною проблемою під час визначення осмію – усунення впливу його великих кількостей. Для маскування *Fe(III)* дослідили близько тридцяти різних комбінацій маскуючих агентів. Ефективними виявилися системи, представлені в табл. 6.59. Найбільшого маскувального ефекту ($c_{os}:c_{Fe}=1:200$) вдалося досягти при визначенні осмію з ТрО, використовуючи суміші ЕДТА з $P_2O_7^{4-}$ та *Tart²⁻* з $P_2O_7^{4}$, а також з ОЖ ($c_{os}:c_{Fe}=1:50$) під час маскування за допомогою Tart²⁻ та Cit³⁻. Натомість подібного маскування в системах *Os(IV)*–ТрОООІ та *Os(IV)*–ТрОООІ не вдалося досягти: замаскували лише 20– та 10–кратні кількості феруму відносно осмію відповідно. Отже, використання маскуючих сумішей для усунення впливу *Fe(III)* при визначенні осмію з КМАБ є значно ефективнішим, ніж окремих реагентів.

Результати маскування *Fe(III)* за допомогою сумішей маскуючих агентів під час визначення *Os(IV)* з ТрО ($c_{Os(IV)}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{TpO}=1,2\times10^{-4}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ M; pH=5,2; $\lambda=540$ нм; l=5 см); OЖ ($c_{Os(IV)}=3,0\times10^{-5}$ M; $c_{OK}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2$ M; pH=5,8; l=3 см; $\lambda=540$ нм); TpOOOI ($c_{Os(IV)}=4,5\times10^{-6}$ M; $c_{TpOOOI}=5,4\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,03$ M; pH=8,0; $\lambda=364$ нм; l=3 см) та TpOOOII ($c_{Os(IV)}=3,0\times10^{-5}$ M; $c_{TpOOOI}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5$ M; pH=4,8; l=3 см;

λ=	:340	(нм)

Реагент	$c_{_{ m OS}}$: $c_{_{ m Fe}}$ без маскування	Склад маскуючої суміші, (с _{оs} :с _{маск. агенти})	с _{оs} :с _{Fe} за маскування
		1:30(ЕДТА):400(<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₂ ⁴⁻)	1:200
ТрО	1:1	1 : 40(Tart ²⁻) : 400($P_2O_2^{4-}$)	1:200
		1 : 200(Ox ²⁻) : 40(Tart ²⁻)	1:10
ОЖ	1:5	1 : 5(Tart ²⁻) : 20(Cit ³⁻)	1:50
	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
TpOOOI		$1:100(P_2O_2^{-4}):500(F)$	1:10
		$1: 80(Cit^{3-}): 100(P_2O_7^{4-})*$	1:5
		$1:100(P_2O_7^4):500(F)^*$	1:20
		$1:100(Ox^{2-}):150(P_2O_7^{-4-}):200(F)$	1:1
		$1:100(PO_4^{3-}):200(\overline{F})$	1:1
THOOOU	1.<0.1	$1:100(Ox^{2-}):150(P_2O_7^{-4-})$	1:5
троооп	1:<0,1	$1:100(Ox^{2-}):5(Tart^{2-})$	1:1
		$1:100(Ox^{2-}):150(P_2O_7^{-4-})*$	1:10
		$1:100(PO_4^{-3-}):200(F^{-})^*$	1:1

* – маскувальну суміш вводили перед додаванням реагента.

Апробація методик визначення осмію при аналізі сульфідних мідно-нікелевих руд. Визначали осмій у руді, застосовуючи різні способи пробопідготовки руди [124–126]. Класична пробопідготовка таких об'єктів полягає у селективному відокремленні осмію у формі тетраоксиду шляхом відгонки в присутності 5 М нітратної кислоти з розчину плаву руди [1]. Спектрофотометричне визначення осмію за допомогою КМАБ та вольтамперометричного визначення наведено в табл. 6.60.

Методика відокремлення осмію у формі OsO₄

Визначення осмію у зразку руди проводили за такою схемою [121]: наважку руди масою 3,0 г спікали з 12 г *Na*₂*O*₂ і 6 г *NaOH* (зверху засипали

2 г суміші Na_2CO_3 і NaOH) в корундовому тиглі. Впродовж 2 год підвищували температуру до 400°С, спікали 45 хв. Сплав розчиняли у ~ 200 мл H_2SO_4 (1:1) і переносили в перегонну колбу (рис. 6.2). Через ввідну трубку додавали конц. HNO_3 в такій кількості, щоб її концентрація була не менше ≈5 М. Повну відгонку OsO_4 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) (отримували хлоридні комплекси Os(IV)). Отриманий дистилят переносили у мірну колбу ємністю 50,0 мл і доводили визначення за розробленими методиками (розділ 5.1). Концентрацію осмію визначали способом домішок.



Рис. 6.2. Прилад для відгонки OsO₄

Оскільки в такий дистилят могла потрапити деяка кількість рутенію, присутнього в руді, а також Fe(III) із концентрованими кислотами, які були використані при обробці плаву зразка руди та поглинанні OsO_4 , то нами було проведено відповідні якісні реакції на Ru(IV) та Fe(III) з амоній тіоціанатом [121]. Рутенію не було виявлено в дистиляті, а тіоціанатна проба на Fe(III), як ми і припускали, виявилася позитивною. Оскільки ферум заважає спектрофотометричному визначенню осмію з азореагентами, то ми визначали осмій в дистиляті, застосовуючи відповідні маскуючі агенти.

Результати спектрофотометричного визначення осмію у сульфідних мідно-нікелевих рудах з ТрОООІ ($c_{\text{ТрОООI}}=5,4\times10^{-5}$ М; $c_{\text{Na2B407}}=0,03$ М; pH=8,0; *l*=3 см; $\lambda=364$ нм); ТрОООІІ ($C_{\text{ТрОООII}}=6,0\times10^{-5}$ М; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,5$ М; pH=4,8; *l*=3 см; $\lambda=340$ нм); ОЖ ($c_{\text{ож}}=6,0\times10^{-5}$ М; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,2$ М; pH=5,8; *l*=3 см; $\lambda=540$ нм) та ТрО ($c_{\text{ТрО}}=1,2\times10^{-4}$ М; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,3$ М; pH=5,2; $\lambda=540$ нм; *l*=5 см) після відгонки у вигляді OsO_4 ; n=5, P=0,95

Реагент	Умови визначення	$\overline{\omega}_{Os}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^3, \%$	S _r , %
Troool	Без маскування	3,3±0,2	5,2
TpOOOI	8,0×10 ⁻⁴ M Na ₄ P ₂ O ₇ ; 2,0×10 ⁻³ M NaF	3,0±0,1	3,2
Troooli	Без маскування	3,2±0,2	5,6
троооп	$4,0\times10^{-3}$ M Na ₄ P ₂ O ₇ ; 2,7×10 ⁻³ M Na ₂ C ₂ O ₄	2,8±0,1	3,5
OW	Без маскування	3,3±0,2	4,9
Ож	1,2×10 ⁻⁴ M Na ₂ Tart; 6,0×10 ⁻⁴ M Na ₃ Cit	2,9±0,1	2,8
TnO	Без маскування	3,1±0,2	4,2
IpO	2,0×10 ⁻⁴ M ЕДТА; 2,7×10 ⁻³ M Na ₄ P ₂ O ₇	2,7±0,1	2,4
Вольтампе- рометрично [*]	Без маскування	3,1±0,1	3,1

Порівнявши результати, отримані обома способами, можна зробити висновок, що без усунення впливу Fe(III) визначений вміст осмію в руді є завищеним приблизно на 10 %. Як видно з табл. 6.60, результати, отримані за допомогою КМАБ та методом вольтамперометрії добре корелюють між собою. Отримані вмісти осмію в аналізованих рудах відповідають межам вмісту осмію у подібних рудах [122].

Операція відгонки $OsO_4 \epsilon$ дуже трудомісткою, тому ми спробували спростити наші методики, замінивши операцію відгонки на розчинення зразка руди в концентрованих кислотах без нагрівання, оскільки за таких умов не повинно бути втрат осмію внаслідок леткості його тетраоксиду, з подальшим співосадженням гідроксидів платинідів на ферум(III) гідроксиді. В результаті цього ми позбувались впливу купруму, паладію і нікелю. Однак, як виявилось при такій обробці зразка руди залишався нерозчинний залишок, який можна було перевести в розчин лише за допомогою лужної плавки. Результати визначення осмію в руді після співосадження платинідів та у сплавленому залишку наведено в табл. 6.61. Методика відокремлення осмію від купруму, паладію і нікелю Наважку подрібненої руди масою 0,5 г переносили в хімічний стакан і розчиняли в суміші *HCl* (2:1) та *HNO*₃ (2:1) за температури <50°C. При такому розчиненні на дні стакана спостерігали сірий порошкоподібний залишок (очевидно, частково нерозчинні за цих умов платиніди), який відфільтровували і тричі промивали розчином *HCl* (2:1) по 10 мл. Потім осаджували гідроксиди *Fe(III)* і платинових металів аміаком (до pH~9); *Cu(II)*, *Ni(II)*, *Pd(II)* залишалися у розчині у вигляді аміачних комплексів. Осад відфільтровували і розчиняли з фільтра кількома порціями хлоридної кислоти (2:1) загальним об'ємом до ~40 мл. Отриманий розчин кількісно переносили в мірну колбу об'ємом 50,0 мл і доводили до позначки хлоридною кислотою (2:1). Нерозчинний сірий залишок аналізували за методикою, описаною нижче. Отриманий плав розчиняли в суміші хлоридної (1:1) та нітратної (1:1) кислот і переносили в мірну колбу об'ємом 100,0 мл. Для аналізу відбирали аліквоти об'ємом 1–2 мл. Визначення проводили згідно з розробленими методиками (розділ 5.1) способом домішок.

Методика отримання розчину плаву платинідів

Сірий порошкоподібний осад відфільтровували на скляному фільтрі, промивали водою, висушували, переносили корундовий тигель і змішували з 10 г суміші *NaOH* і *NaNO*₃ (1:3) [124, 125]. Сплавляння проводили при 600°С впродовж 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. Визначення проводили згідно з розробленими методиками (розділ 5.1) способом домішок.

При визначенні осмію в зразку руди з ТрОООІ та ТрОООІ випадав осад ферум(*III*) гідроксиду, який ми відокремлювали центрифугуванням. Як видно з даних таблиці, вміст осмію, визначений з розчину, отриманого після розчинення колектора $Fe(OH)_3$, більш ніж на порядок перевищує вміст його в руді, отриманий після дистиляції тетраоксиду осмію, що очевидно пов'язано з накладанням сигналу від іонів Fe(III) та інших неідентифікованих нами компонентів. Використовуючи плав нерозчинного залишку, у зразку руди було визначено відчутно занижену кількість осмію, що свідчить лише про частковий перехід осмію у розчин при обробці концентрованими кислотами без нагрівання. Тому сумування визначеного вмісту осмію із обох досліджуваних розчинів не мало змісту, а відповідна запропонована схема вилучення осмію з руди виявилася неефективною. Отже, ми прийшли до висновку, що без нагрівання не можна досягти кількісного переведення платинідів з руди у розчин, а зменшуючи концентрацію кислот, можна розчинити лише кольорові метали та залізо. Тому було запропоновано інший шлях розв'язання цієї проблеми, який полягав у отриманні нерозчинного залишку платинових металів після розчинення зразка руди у розведених хлоридній та нітратній кислотах з подальшою лужною плавкою платинідів, розчиненні та аналізі плаву. Результати визначення осмію за такою схемою наведено в табл. 6.61.

Таблиця 6.61

Результати спектрофотометричного визначення осмію у сульфідних мідно-нікелевих рудах з ТрОООІ (с_{троООІ}=5,4×10⁻⁵ М; с_{Na2B407}=0,03 М; pH=8,0; *l*=3 см; λ=364 нм); ТрОООІІ (с_{троООІ}=6,0×10⁻⁵ М; с_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5 М; pH=4,8; *l*=3 см; λ=340 нм); ОЖ (с_{ож}=6,0×10⁻⁵ М; с_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2 М; pH=5,8; *l*=3 см; λ=540 нм) та ТрО (с_{тро}=1,2×10⁻⁴ М; с_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3 М; pH=5,2; λ=540 нм; *l*=5 см) способом домішок; *n*=5, P=0,95

	Після співосадження платинідів			Після сплавляння залишку			
	на $Fe(OH)_3$			платинідів			
Реагент	Умови визначення	$\frac{\overline{\omega}_{Os}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^2, \%$	S _r , %	Умови визначення	$ \begin{array}{c} \overline{\omega}_{OS}^{np} \pm \frac{S \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times \\ \times 10^3, \ \% \end{array} $	S _r , %	
ТрОООІ	Центрифугування; 8×10 ⁻² М <i>NaF</i>	8,5±0,3	2,9	Центрифугування; 5×10 ⁻⁴ М ЕДТА; 3×10 ⁻³ М <i>Na</i> ₃ <i>Cit</i>	2,5±0,2	5,6	
TpOOOII	Центрифугування	6,9±0,1	1,2	4×10 ⁻² M NaF	2,1±0,1	4,1	
ТрО	1,4×10 ⁻³ М ЕДТА; 1,8×10 ⁻² М <i>Na</i> 4P2O7	7,4±0,3	3,3	1,4×10 ⁻³ М ЕДТА; 1,8×10 ⁻² М <i>Na</i> ₄ <i>P</i> ₂ <i>O</i> ₇	1,9±0,1	2,6	
ОЖ	6,0×10 ⁻⁴ M Na ₃ Cit; 1,5×10 ⁻⁴ M Na ₃ Tart	8,3±0,4	4,5	6,0×10 ⁻⁴ M <i>Na</i> ₃ <i>Cit;</i> 1,5×10 ⁻⁴ M <i>Na</i> , <i>Tart</i>	2,3±0,2	5,4	

Методика відокремлення платинідів від феруму і кольорових металів

Розчинення зразка руди (масою 5,5 г) проводили в суміші розведених хлоридної (1:1) та нітратної (1:1) кислот при температурі <50°С для того, щоб відокремити ферум і кольорові метали від платинідів. Платиніди залишалися у вигляді сірого порошкоподібного осаду на дні хімічного стакана. Осад відфільтровували на скляному фільтрі та кілька разів промивали дистильованою водою, а фільтрат відкидали. Переведення нерозчинного залишку платинідів у розчин проводили за допомогою лужної плавки відповідно методики, описаної вище. Для аналізу відбирали аліквоти об'ємом 1–2 мл. Визначали згідно з розробленими методиками (розділ 5.1) способом домішок (табл. 6.62).

Результати спектрофотометричного визначення осмію у сульфідних мідно-нікелевих рудах після відокремлення феруму і кольорових металів та сплавляння платинідів з ТрОООІ ($c_{TpOOOI}=5,4\times10^{-5}$ M; $c_{Na2B4O7}=0,03$ M; pH=8,0; *l*=3 см; $\lambda=364$ нм); ТрОООІІ ($c_{TpOOOII}=6,0\times10^{-5}$ M; $_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5$ M; pH=4,8; *l*=3 см; $\lambda=340$ нм); ОЖ ($c_{OK}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2$ M; pH=5,8; *l*=3 см; $\lambda=540$ нм) та ТрО ($c_{TpO}=1,2\times10^{-4}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ M; pH=5,2; $\lambda=540$ нм; *l*=5 см) способом домішок; *n*=5, P=0,95

Реагент	Умови визначення	$\overline{\omega}_{Os}^{np} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}} \times 10^3, \%$	S _r , %
ТрОООІ	Центрифугування; 5×10-4 М ЕДТА; 3×10-3 М <i>Na₃Cit</i>	5,2±0,4	5,6
TpOOOII	4×10 ⁻² M NaF	4,0±0,2	4,1
ТрО	1,4×10 ⁻³ М ЕДТА; 1,8×10 ⁻² М <i>Na</i> ₄ <i>P</i> ₂ <i>O</i> ₇	4,4±0,1	2,6
ОЖ	6,0×10 ⁻⁴ M Na ₃ Cit; 1,5×10 ⁻⁴ M Na ₂ Tart	5,1±0,3	4,3

Отримані результати перевищують дані, отримані після відгонки тетраоксиду осмію, що очевидно, пов'язано з наявністю у плаві інших платинідів та деякої кількості феруму, впливу яких не вдалося повністю усунути маскуванням (табл. 6.62). Проте ці результами є набагато ближчими до результатів після класичної пробопідготовки (відгонка OsO_4) порівняно з тими, що одержали при розчиненні руди в концентрованих кислотах без нагрівання з подальшим співосадженням платинідів на ферум(III) гідроксиді. Порівнюючи результати визначення осмію за допомогою всіх досліджуваних кислотних моноазобарвників у таких концентратах після лужної плавки платинідів, видно, що застосування ТрОООІІ та ТрО є найперспективнішим, оскільки вміст осмію у руді, визначений з їх використанням, найближчі до тих, що отримані за класичної пробопідготовки.

Пробопідготовку платиновмісної руди з відокремленням заліза та кольорових металів з подальшою лужною плавкою платинідів 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.

6.2.2.6. Спектрофотометричне визначення осмію у конденсатах вулканічних газів

Завдання геохімії, технології вивільнення осмію з руд та інших об'єктів не можуть бути вирішені без надійного методу визначення його слідових

кількостей. Складність визначення осмію в мінеральній сировині зумовлена утворенням летких сполук осмію при термічній чи кислотній обробці порід та руд, а також існуванням багатьох його хімічних форм у водних розчинах кислот та лугів [127, 128]. Тому досить актуальним є застосування та створення нових схем визначення осмію.

Конденсат вулканічного газу з вулкану Тятя (острів Сахалін) одержаний з Всеросійського геологічного інституту (ВСЕГЕИ, м. Санкт-Петербург) містить розчинні форми осмію. Основними компонентами вулканічних газів є HCl (2–5%), HF (0,02–0,05%), SO_3 (5%), CO_2 (>10%), H_2O (50–85%), невеликі кількості CO, H_2 , CH_4 [129]. Отриманий зразок безбарвний і прозорий. Проведені попередньо якісні реакції на сульфід-іони з нітропрусидом натрію та на Fe(III) з тіоціанатом амонію [130] показали відсутність цих речовин у вулканічному газі. Тому вміст осмію визначали методом домішок безпосередньо в конденсаті, підкисленому хлоридною кислотою, не відокремлюючи осмій і не застосовуючи маскування (табл 6.65).

Методика визначення іонів Os(IV) у конденсаті вулканічного газу

Об'єм конденсату газу (10–15 мл) переносили у колбу ємністю 50 мл, розводили дистильованою водою до позначки. Розчин підкислювали хлоридною кислотою (перегн.), pH = 2–2,5. Для аналізу відбирали аліквотні частини розчину об'ємом 1–3 мл, переносили у колбу ємністю 25 мл та проводили визначення з ТФМБ або азобарвниками або морином за методиками, описані в розділі 3 та 4, використовуючи спосіб домішок.

Отримані результати добре корелюють з вмістом осмію, отриманим вольтамперометрично [121, 131], фотометрично за допомогою ТФМБ і азобарвників, а також з результатами геологічного інституту. Слід зазначити, що подібні результати (0,15–0,40 мкг/мл Os) було отримано авторами у роботах [132, 133] при визначенні осмію у конценсаті вулканічного газу вулкану Кучерявий (Курильські острови) методом фотометричного титрування. Однак арбітражні результати з використанням нRс при аналізі конденсатів, порівняно з аналізом інтерметалідів, відхиляються від результатів одержаних за нашими методиками та даними лабораторії геологічного інституту. Цю розбіжність нам не вдалося пояснити.

Спектрофотометричне визначення Os(IV) у конденсаті вулканічних газів з ТрОООІ $(c_{T_{DOOOI}}=5,4\times10^{-5} \text{ M}; c_{Na2B407}=0,03 \text{ M}; \text{pH}=8,0; \lambda=364 \text{ нм}; l=3 \text{ см}),$

ОЖ ($c_{OK} = 6,0 \times 10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa} = 0,2$ M; pH=5,8; *l*=3 см; $\lambda = 540$ нм), Mop ($c_{Mop} = 1,5 \times 10^{-5}$ M; $c_{Na2B407} = 1,2 \times 10^{-4}$ M, pH=9,5; $\lambda = 315$ нм; *l*=3 см); *n*=5; P=0,95

№ зразка	Система	$\overline{C}_{cs}^{\mu\nu} \pm \frac{S \cdot t_{a}}{\sqrt{n}}$, МКГ/МЛ	S _r , %
	<i>Os</i> –KO, pH=5,5	$0,35 \pm 0,07$	11,0
	<i>Os</i> –KO, pH =5,5	0,35±0,04	9,2
	Os–MTC, pH=11,0	$0,24 \pm 0,03$	5,0
1	<i>Os</i> –MTC**, pH=11,0	$0,30 \pm 0,02$	4,0
(0, 22 + 0, 02)	<i>Os</i> –KЧ, pH=3,5	$0,32 \pm 0,03$	5,0
(0,33±0,02)	<i>Os</i> -Тропеолін ООО-І, pH =8,0	0,32±0,02	5,1
мкг/мл	<i>Оs</i> –Оранжевий Ж, pH =5,8	0,30±0,02	4,6
	Морин	0,33±0,01	3,0
	Вольтамперометрично*	0,34±0,03	7,1
	<i>Os</i> –нRc*, pH=6,0	$0,43 \pm 0,06$	0,05
2	<i>Os</i> –MTC, pH=11,0	$0,20 \pm 0,01$	0,13
	<i>Os</i> –MTC**, pH=11,0	$0,25 \pm 0,02$	0,04
$(0,20\pm0,03)$	<i>Os</i> –KЧ, pH=3,5	$0,28 \pm 0,02$	0,05
мкг/мл	<i>Os</i> –нRc*, pH=6,0	$0,34 \pm 0,03$	0,03

* – арбітражний метод визначення осмію з нітрозо-R-сіллю,

** - у присутності аскорбінової кислоти.

6.2.2.7. Спектрофотометричне визначення платинідів в матералах для гістохімічних досліджень

Тетраоксид осмію – одна з основних речовин, що використовуються у гістохімії для фіксації та контрастування зразків біологічних тканин для електронної мікроскопії [134–139, 336–341], оскільки OsO_4 краще, ніж інші фіксатори, зберігає структуру клітини і забезпечує необхідний для зображення контраст [135, 140]. Процес фіксації біологічних тканин супроводжується взаємодією OsO_4 із компонентами клітин, а саме з ненасиченими жирними кислотами, і утворенням моно- чи диестерів Os(VI), які згодом відновлюються та гідролізують до OsO_2 . Саме завдяки формуванню осаду Os(IV) діоксиду простежується почорніння гістохімічних матеріалів та накопичення у них значних кількостей осмію [134–137, 138–139, 141–143]. Автори [141] стверджують, що зафіксовані тканини також містять закомплексований Os(VIII, VII, VI).

Кількісне визначення осмію в оброблених таким фіксатором біологічних зразках використовують при вивченні механізму фіксації, глибини проникнення OsO₄ в біологічний матеріал, при інтерпретації результатів різних біологічних та клінічних досліджень тканин. Для цього застосовують різні інструментальні методи аналізу [135, 139, 141–143, 145–148], в тому числі, відомі спектрофотометричні методики з о-амінофенол-п-сульфоновою кислотою [149–150] та тіосечовиною [151, 150–152].

Розроблені методики спектрофотометричного визначення Os(IV) з КМАБ і флавоноїдами застосували для визначення вмісту осмію у вихідному фіксаторному розчині для гістохімічних мікроскопічних досліджень, що номінально містив 2 % OsO_4 , а також у залишках використаного фіксатора та в оброблених зразка тканин зубів і ясен лабораторних щурів, а саме: контрольних інтактних (здорових), хворих та тих, що отримували тестований стоматологічний препарат.

Наявність какодилату (диметиларсенату) натрію $NaAsO_2(CH_3)_2$, 0,2 M буферний розчин (pH=7,4) якого використовують для тривалого зберігання фіксатора [134], не впливає на результати визначення, оскільки, какодилат не заважає визначенню осмію з КМАБ навіть при значно вищих надлишках, ніж ті, що є у досліджуваних об'єктах ($c_{0s}:c_{AsO2(CH2)2} \sim 1:5$). Як відомо, біологічні матеріали, в тому числі тканини щурів, містять значні кількості макроелементів, зокрема кальцію і магнію, які можуть легко переходити у розчин фіксатора під час фіксування тканини, а також у хлориднокислу витяжку при пробопідготовці зразка. Зазначимо, що наявність дуже великих кількостей таких компонентів матриці об'єкта, як Ca(II) та Mg(II), також не впливає на визначення Os(IV) з КМАБ та флавоноїдами. Тому визначення вмісту осмію з моноазобарвниками в гістохімічних об'єктах проводили безпосередньо після отримання хлориднокислих розчинів зразків, без відокремлення осмію та без використання маскуючих агентів.

Методика визначення осмію у матеріалах для гістохімічних досліджень

Зразок (вихідний фіксаторний розчин, залишок фіксатора чи зразок обробленої фіксатором тканини) поміщали в конічні колби, заливали \sim 40 мл 6 М хлоридної кислоти і витримували впродовж тижня в темряві за кімнатної температури для повного екстрагування та переведення вільного та зв'язаного *Os(VIII, VI, IV)* у розчинні хлоридні форми *Os(IV)*, згодом переносили в мірні колби об'ємом 50,0 мл і доводили до позначки дистильованою водою. Для аналізу відбирали аліквоти одержаних розчинів об'ємом 0,5–2,0 мл. Концентрацію осмію визначали способом домішок.

Результати визначення осмію з кислотними моноазобарвниками та флавоноїдами у вихідному фіксаторі наведено в табл. 6.64, а у залишках фіксаторів, яким обробляли тканини ясен та зубів щурів – в табл. 6.65. Отримані результати (табл. 6.64) дещо нижчі, ніж розраховані за номінальним вмістом осмію у фіксаторному розчині, що зв'язано з методикою приготування даного фіксатора, адже необхідна кількість OsO_4 зважується не на аналітичних, а на технічних терезах, а тому вказана концентрація тетраоксиду осмію, як правило, приблизна. Точна концентрація осмію у вихідному фіксаторі необхідна у тому випадку, коли кількісно порівнюють поглинання осмію різними біологічними тканинами.

Залишкова концентрація осмію у розчинах, якими фіксували тканини ясен і зубів лабораторних щурів, суттєво відрізняється, тобто тканина ясен значно більшою мірою поглинає осмій, ніж тканина зубів (табл. 6.65). Варто зазначити, що визначення залишкового вмісту осмію у використаних фіксаторах є однаковою мірою, як і у тканинах, цінним для клінічних досліджень [153], особливо беручи до уваги той факт, що аналіз рідкого фіксатора не потребує додаткової пробопідготовки, на відміну від складних тканин, з яких осмій може бути вилучений не повністю.

Таблиця 6.64

Результати визначення осмію у фіксаторі для гістохімічних досліджень "2 % OsO_4 в 0,2 M какодилатному буфері ($NaAsO_2(CH_3)_2$)" 3 ТрОООІІ ($c_{\text{ТрОООІІ}}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,5$ M; pH=4,8; l=3 см; $\lambda=340$ нм); TpO ($c_{\text{ТрО}}=1,2\times10^{-4}$ M; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,3$ M; pH=5,2; $\lambda=540$ нм; l=5 см); OЖ ($c_{\text{OXE}}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{\text{CH3COOH+CH3COONa}}=0,2$ M; pH=5,8; l=3 см; $\lambda=540$ нм); TpOOOII ($c_{\text{ТрОООІI}}=5,43\times10^{-5}$ M; $c_{\text{Na2B407}}=0,03$ M; pH=8,0; l=3 см; $\lambda=364$ нм); Mop ($c_{\text{Mop}}=1,5\times10^{-4}$ M; $c_{\text{Na2B407}}=1,2\times10^{-4}$ M; pH=9,5; l=3 см; $\lambda=490$ нм); KB ($c_{\text{KB}}=4,5\times10^{-5}$ M; $c_{\text{NaCI}}=0,1$ M; pH=10,0; $\lambda=440$ нм; l=3 см); Лют ($c_{\text{Лю7}}=2,8\times10^{-5}$ M; $c_{\text{NaCI}}=0,1$ M; 10 об % C, H₅OH; pH=6,0; l=5 см; $\lambda=400$ нм); n=5, P=0,95

Реагент	С _{оѕ} ^{розр.} , мг/мл	$\overline{C}_{\alpha}^{\mu} \pm \frac{S \cdot t_{a}}{\sqrt{n}}$, МКГ/МЛ	S _r , %
Тропеолін ООО-II	15,0	14,6±0,6	3,4
Тропеолін О		14,4±0,7	4,0
Оранжевий Ж		14,2±0,6	3,4
Тропеолін ООО-І		14,0±0,9	5,2
Морин		13,4±0,8	5,3
Кверцетин		13,9±0,9	5,4
Лютеолін		12,9±0,6	4,0
Вольтамперометрично*		14,2±0,3	1,7
Таблиця 6.65

Реягент	Фіксатор, яким об ляли тканину я	броб- сен	Фіксатор, яким оброб- ляли тканину зубів			
	$\overline{C}_{Os}^{P'} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, МКГ/МЛ	S _r , %	$\overline{C}_{Os}^{Pr} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, МКГ/МЛ	S _r , %		
Тропеолін ООО-ІІ	3,0±0,1	3,5	5,6±0,3	4,3		
Тропеолін О	3,3±0,1	2,0	5,8±0,2	2,7		
Оранжевий Ж	3,0±0,2	4,5	5,4±0,2	3,6		
Тропеолін ООО-І	2,9±0,1	2,3	5,3±0,2	3,0		
Морин	3,6±0,2	5,0	6,4±0,4	4,7		
Кверцетин	2,9±0,2	5,1	5,3±0,3	5,0		
Лютеолін	2,9±0,2	4,8	6,0±0,3	4,4		
Вольтамперометрично	3,1±0,1	2,4	5,5±0,2	3,2		

Результати визначення осмію у відпрацьованих фіксаторах з азобарвниками і флавоноїдами (умови експерименту аналогічні до табл. 6.64); n=5, P=0,95.

Результати визначення кількості осмію у зразках зафіксованих тканин за допомогою КМАБ та флавоноїдів представлено у табл. 6.66 (перед контрастуванням кожен зразок тканини важив ~15 мг, а тому результати щодо вмісту осмію у тій чи іншій тканині можна порівнювати із достатньою точністю). Тканина ясен лікованого щура поглинула більшу кількість осмію, ніж інтактного, але менше, ніж хворого. Оскільки поглинання осмію тканиною та глибина проникнення OsO_4 значною мірою залежать від пористості та крихкості тканин, то дослідники лікарського препарату можуть припускати, що він ефективний при лікуванні стоматологічного захворювання.

Отже, при визначенні вмісту осмію у матеріалах гістохімічних досліджень за допомогою КМАБ та флавоноїдів були отримані правильні, відтворювані результатти, які досить добре збігаються із тими, що отримані з використанням вольтамперометрії. Розроблені нами методики придатні для аналізу біологічних тканих після вилучення осмію хлоридною кислотою без нагрівання і можуть бути рекомендовані для точного визначення вмісту у них осмію.

Таблиия 6.66

шурів з ТрОООІІ ($c_{TpOOII}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,5$ M; pH=4,8; *l*=3 см; λ =340 нм); TpO ($c_{TpO}=1,2\times10^{-4}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,3$ M; pH=5,2; λ =540 нм; *l*=5 см); OЖ ($c_{OX}=6,0\times10^{-5}$ M; $c_{CH3COOH+CH3COONa}=0,2$ M; pH=5,8; *l*=3 см; λ =540 нм); TpOOOI ($c_{TpOOII}=5,43\times10^{-5}$ M; $c_{Na2B407}=0,03$ M; pH=8,0; *l*=3 см; λ =364 нм); *n*=5, P=0,95 Тканина ясен щура, Тканина ясен Тканина ясен що отримував інтактного щура хворого щура тестований препарат Реагент S_r, S_r, $\overline{m}^{np.}_{Os} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \text{MG}$ S_r, $\overline{m}^{np.}_{Os} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \text{MG}$ $\overline{m}_{OS}^{np.} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \text{MG}$ % % % TpOOOII 3,3 3,4 7,8±0,3 $11,3\pm0,5$ 3,7 $8,8\pm0,4$ 3,8 $10,8\pm0,5$ 4,0 3,1 TpO 7,3±0,4 $8,2\pm0,3$ ОЖ 4,6 4,5 4,8 7,7±0,5 $11,1\pm0,6$ 8,8±0,5 TpOOOI 7.5±0.2 2,1 11.0 ± 0.4 3,3 8,4±0,5 4,5 Mop 9.8±0.5 4,3 12,6±0,6 3,9 11,1±0,6 4,7 Кв 8,3±0,4 4,4 $11,4\pm0,7$ 4,6 9,7±0,6 5,0 11,9±0,4 4,1 Лют $8,7\pm0,6$ 5,1 2,8 $10,5\pm0,5$

Вольтамперо-

метрично

7,4±0,2

2.4

Результати спектрофотометричного визначення осмію у зафіксованих тканинах ясен

Зважаючи на значні вмісти у відпрацьованих матеріалах різних форм осмію, в тому числі Os(VIII), відповідно з отриманими експериментальними результатами, фіксатори та контрастовані тканини потребують спеціальної утилізації та контролю [154, 155], адже під час потрапляння у навколишнє середовище осмій з таких об'єктів під впливом атмосферного кисню може переходити в OsO,, переходячи у ґрунтові води. Добре відомо, що леткий тетраоксид осмію навіть у мізерних кількостях володіє токсичною дією на здоров'я людини, а саме: викликає подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів, бронхоспазм, сльозоточивість, а тривале вдихання OsO провокує появу пневмонії, головного болю, нудоти, ниркової недостатності [155]. Крім цього, із контрастованих біологічних тканин, що концентрують на собі великі кількості осмію, доцільно було б його вилучати та регенерувати, бо саме осмій, як відомо, є найдорожчим платинідом.

 $11,2\pm0,4$

2,6

 $8,6\pm0,3$

3,0

При мікроскопічних дослідженнях тваринних і рослинних тканин у гістохімії використовують для фіксації та контрастування зразків тетраоксид осмію, який зберігає структуру клітини і забезпечує необхідний для зображення контраст [134, 136, 139]. Під час вивчення механізму фіксації, глибини проникнення OsO_4 в біологічний матеріал, при інтерпретації результатів різних біологічних та клінічних досліджень тканин в оброблених таким фіксатором біологічних зразках здійснюють кількісне визначення осмію, з використанням різних інструментальних методів аналізу [139, 141, 142, 147], у тому числі, відомі спектрофотометричні методики з о-амінофенол-п-сульфоновою кислотою та тіосечовиною [149, 151, 73], яким властива тривалість аналізу.

6.2.2.8. Спектрофотометричне визначення родію у деталях резистора СП5-35Б

Апробацію розроблених нами методик визначення родію здійснювали при аналізі родійвмісних деталей резистора СП5-35Б з значним вмістом паладію. Такі резистори часто використовуються у промисловості для зниження різної напруги. Оскільки при пробопідготовці даного об'єкта, до складу якого згідно з даними виробника входить і залізо, мідь та срібло, у розчин переходять іони цих металів, які при допустимих надлишках не впливають на визначення іонів родію з Мор та Кв, за винятком Лют, вибірковість якого гірша стосовно іонів Cu(II) та Fe(III). Проте, здійснюючи визначення аналіту у аналізованому розчині резистора без використання маскуючих агентів, ми отримували завищені результати, що пов'язано з сумарним вливом супутніх іонів. Тому для подальшого аналізу для зв'язування сторонніх компонентів використовували максимально допустимі кількості розчину ЕДТА в залежності від вибору реагента, які не впливають на утворення сполук родію з Фл.

Методика визначення родію у родійвмісних деталях резистора

Деталі резистора розчиняли у 10–20 мл суміші кислот *HCl* та *HNO*₃ (10:1), випарювали до вологих солей, далі додавали ще 10 мл концентрованої хлоридної кислоти та кип'ятили на піщаній бані упродовж 1–2 год. Одержаний розчин кількісно переносили в мірну колбу об'ємом 50,0 мл і доводили до позначки ~3 М *HCl*. Робочий розчин готували розведенням вихідного розчину у 10 разів 3 М хлоридною кислотою. Для аналізу відбирали аліквоти одержаних розчинів об'ємом 0,5–2,0 мл. Концентрацію родію визначали за градуйованим графіком та способом порівняння.

Таблиця 6.67

Результати спектрофотометричного визначення родію у деталях резистора з Мор ($c_{Mop}=2,4\times10^{-5}$ M; $c_{NaCl}=0,1$ M; $c_{EДTA}=5,0\times10^{-4}$ M; pH=8,0; l=3 см; $\lambda=315$ нм), Кв ($c_{KB}=1,5\times10^{-5}$ M; $c_{NaCl}=0,1$ M; $c_{EДTA}=5,0\times10^{-5}$ M; 10 об % C_{2} H₅OH; pH=8,0; $\lambda=315$ нм; l=3 см); Лют ($C_{JIor}=1,6\times10^{-5}$ M; $c_{NaCl}=0,1$ M; $c_{EДTA}=1,6\times10^{-5}$ M;10 об % C_{2} H₅OH; pH=5,5; l=5 см; $\lambda=400$ нм); n=5, P=0,95

Реагент	$\overline{m}_{OS}^{np.}\pm \frac{S\times t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$,MG	S _r , %
Морин	1,12±0,06	4,7
Кверцетин	1,09±0,03	2,3
Лютеолін	1,13±0,05	3,5
Вольтамперометрично за КСВ	1,10±0,08	4,0

Як видно з даних таблиці, одержані результати добре корелюють з вмістом родію в даному об'єкті, визначеним вольтамперометрично за КСВ [119] та з поданим його вмістом (1,0 мг) у паспорті якості для резисторів типу СП5-35Б.

6.3. Спектрофотометричне визначення флавоноїдів у присутності іонів Os(IV)

Як було зазначено, флавоноїди поширені у природі та мають широкий спектр білологічної дії, на основі чого розробляються високоефективні фармацевтичні препарати. У рослинній сировині, з якої добувають дані сполуки, зазвичай містяться також інші білогічно-активні речовини. Тому для аналізу природної сировини та контролю готових лікарських форм актуальною є розробка простих, точних та експресних методик.

Визначення морину в модельних розчинах

Правильність спектрофотометричних методик визначення морину перевіряли на модельних розчинах з різним його вмістом. Величина аналітичного сигналу майже однакова як при використанні "холостої проби", так і дистильваної води як розчинів порівняння. Тому визначення проводили навпроти води. Результати наведено у табл. 6.68, з якої видно, що S_r не перевищує 3,4%.

Таблиця 6.68

Система	Введено морину, мкг	$\overline{m}_{Os}^{np.}\pm \frac{S imes t_{lpha}}{\sqrt{n}},$ MG	<i>S_r</i> , %
<i>Os(IV)</i> -морин (<i>λ</i> =490 нм),	36,8	35,2±1,5	3,4
$c_{OS(IV)} = 3,0 \times 10^{-5} M$	121	123±4	2,9
<i>Os(IV)</i> –морин (λ=315 нм)	2,0	1,95±0,06	2,6
c _{Os(IV)} =1,5×10 ⁻⁶ M	6,5	6,78±0,13	1,5

Спектрофотометричне визначення морину в присутності іонів *Os(IV)* у модельних розчинах, pH=9,5, *l*=5 см, с_{№2В407}=1,2×10⁻⁴ M; *n*=5, P=0,95

Визначення кверцетину у лікарській формі «Гранули кверцетину»

Лікарський препарат «Гранули кверцетину» у медицині застосовують для підвищення стійкості кровоносних капілярів. Вміст кверцетину в гранулах коливається в межах від 0,036 до 0,044 г, згідно з інструкцією до препарату. Для кількісного визначення кверцетину у лікарській формі «Гранули кверцетину» ми розробили методики у водно-спиртовому та лужному водному середовищах [156]. Як уже було зазначено, кверцетин погано розчинний у воді, проте добре розчиняється у спирті та лугах. Тому для приготування випробувального розчину та розчину порівняння нами замість спирту використали також методику розчинення препаратів з використанням гідроксиду натрію [157].

Методика визначення кверцетину у гранулах кверцетину в водно-спиртовому середовищі

Наважку 0,05 г порошку розтертих гранул помішали у мірну колбу ємністю 50 мл, додавали 25 мл 96% етанолу і нагрівали на водяній бані при температурі від 65 до 70 °С впродовж 20 хв, охолоджували до кімнатної температури, доводили об'єм розчину 96% етиловим спиртом до позначки і перемішували. Осаду давали відстоятися. Розчин фільтрували через паперовий фільтр, від-кидаючи перші 10 мл фільтрату.

Розчин порівняння (А) готували розчиненням точної наважки кверцетину, масою 0,02 г, попередньо висушеного при температурі від 128 до 130 °C до постійної маси, поміщали у мірну колбу ємністю 50 мл і розчиняли у 25 мл 96% спирті при нагріванні на водяній бані при температурі від 65 до 70 °C, охолоджували до кімнатної температури, доводили об'єм розчину 96% спиртом до позначки і перемішували. З отриманого стандартного розчину порівняння (А) відбирали аліквоту об'ємом 5 мл вносили в мірну колбу на 50 мл і доводили 96% спиртом до позначки. Робочий розчин (В) придатний до використання вподовж

двох тижнів. Визначення кверцетину у присутності іонів осмію(IV) проводили за описаною у п. 6.1 методикою.

Вміст кверцетину (г) в перерахунку на 1 г препарату обчислювали за формулою:

$$m_{K_{\theta}} = \frac{A_x}{A_{cm}} \cdot \frac{C_{cm(B)} \cdot V_{ar,cm(B)} \cdot V_{aac,cp} \cdot M}{V_{ar,cp} \cdot g_{cp} \cdot 1000} , \qquad (6.1)$$

де А, – оптична густина випробувального розчину;

А_{ст} – оптична густина розчину порівняння В;

С_{ст(В)} – молярна концентрація розчину порівняння В, М;

М – молярна маса кверцетину;

V_{ал.ст(В)} – об'єм аліквоти розчину порівняння В, мл;

 $V_{an.rp}^{-}$ - об'єм аліквоти випробувального розчину, мл; $V_{aar.rp}^{-}$ - загальний об'єм випробувального розчину гранул, мл;

g_{гр} – наважка гранул кверцетину, г.

Методика визначення кверцетину у гранулах кверцетину в водному лужному середовищі

Наважку 0,50 г порошку розтертих гранул помішали у мірну колбу ємністю 250 мл, розчиняли 50 мл дистильованої води, додавали 12,5 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію, збовтували та доводили до позначки дистильованою водою при температурі 20°С. Далі аналіз проводили як у водно-спиртових розчинах. Розчин порівняння А готували розчиненням 0,02 г (точна наважка) кверцетину, попередньо висушеного при температурі від 128 до 130 °С до постійної маси, поміщали у мірну колбу ємністю 50 мл і розчиняли у 10 мл дистильованої води, додавали 2,5 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію, збовтували та доводили до позначки дистильованою водою при температурі 20°С. З розчину порівняння А відбирали аліквоту об'ємом 5 мл вносили в мірну колбу на 50 мл, розчиняли 10 мл дистильованої води, додавали 2,5 мл розчину гідроксиду натрію, збовтували та доводили до позначки дистильованою водою при температурі 20°С. Визначення кверцетину у присутності іонів Os(IV) проводили за описаною у п. 6.1 методикою використовуючи для розрахунків формулу 6.1. Рузультати кількісного визначення кверцетину в гранулах кверцетину з використанням різних методик пробопідготовки наведено у табл. 6.69. Методики добре корелюють з тими, які одержані згідно зі спектрофотометричною методикою за власним світлопоглинанням при довжині хвилі 374 нм [335] та хроматографічним методом. Похибка визначення S_r не перевищує 2,5%.

Визначення кверцетину у лікарській формі «Гранули кверцетину» можна проводити як у водно-етанольних, так і в лужних розчинах. Методика визначення кверцетину у гранулах, розчинених у 0,1 М розчині гідроксиду натрію характеризується простотою, експресністю та економічно вигідніша, адже не вимагає застосування етилового спирту.

Таблиця 6.69

Результати визначення вмісту кверцетину у гранулах кверцетину за реакцією з іонами *Os(IV)*, (с_{Оs(IV)}=2,0×10⁻⁵ M, с_{NaCl}=0,1 M, pH=10,0, λ=440 нм, *l*=3 см), *n*=3; P=0,95

Лікарська форма Гранули кверцетину	Метод визначення	Знайдено Кв, г	Метрологічні характеристики
	Crattenadatavatnig	0,0414	X = 0,0421
		0,0427	$S = 6,5 \times 10^{-4}$
0,0418 r*	розчини)	0,0421	$S_r = 1,55\%$ $\delta = +0,75\%$
0,04551		0,0418	X = 0,0428
	Спектрофотометрія	0,0439	$S = 1, 1 \times 10^{-3}$
	(лужні розчини)	0,0426	$S_r = 2,5\%$ $\delta = -1,60\%$

* - вміст визначено методом ВЕРХ;

** – вміст визначено спектрофотометрично за власним світлопоглинанням за довжини хвилі 374 нм.

Спектрофотометричне визначення кверцетину у цибулинні

Розроблену методику визначення кверцетину було застосовано під час аналізу складного природного об'єкта – цибулиння, в якому згідно з науковими джерелами містяться значні його кількості [2, 3, 6].

Методика визначення кверцетину у цибулинні

Цибулиння масою 1,0 г поміщали у круглодонну колбу, додавали 100 мл етанолу та кип'ятили зі зворотнім холодильником упродовж двох годин. Одержаний розчин відфільтровували (фільтр з червоною стрічкою), а цибулиння промивали тричі, додаючи 20 мл етанолу. Фільтрат кількісно переносили у колбу ємністю 200 мл та доводили спиртом до позначки. Відбирали 1,0–2,0 мл робочого розчину та аналізували згідно з методикою, описаною в п. 6.1 способом порівняння та домішок. Одержані результати вмісту Кв у цибулинні наведені у табл. 6.70.

Таблиця 6.70

Результати визначення вмісту кверцетину у цибулинні за реакцією з іонами Os(IV), ($c_{Os(IV)}=1,5\times10^{-5}$ M, $c_{NaCl}=0,1$ M, pH=10,0, λ =440 нм, *l*=3 см), *n*=5; P=0,95

Метод визначення	Вміст Кв, мг/кг	S _r , %
Спектрофотометрія з іонами Os(IV)	245±11	3,6
BEPX	259±6	2,0

Вміст кверцетину у цибулинні добре узгоджується із одержаним вмістом хроматографічним методом. Дещо менша кількість кверцетину порівняно з науковими даними [144, 158–159] може бути пов'язана із використанням різних сортів цибулі для аналізу. Величина *S_r* знаходиться у межах похибки фотометричного аналізу.

Література до розділу 6

- 1. Бишоп Э. Индикаторы. Москва : Мир, 1976. Т. 1. 494 с.
- 2. Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н. и др. Химия рутения. Москва : Наука. 1965. 300 с.
- 3. Вронська Л.В. Вольтамперометрія Ru(IV) в присутності оксикислот та її застосування в аналізі : дис... канд. хім. наук: 02.00.02. Дніпропетровськ. 1999. 236 с.
- 4. Branica M., Mesarič Š. Polarographic determination of ruthenium in citrates and tartrates solutions. *Croat. Chem. Acta*. 1958. Vol. 30. N 1. P. 89–93.
- Brittel R., Bremard C., Nowogrocki G. Tridot G. et. al. Complexes citriques des ions Ru⁴⁺ et tartrates solutions. *Bull. Soc. Chim. France.* 1969. Vol. 11. P. 3824–3829.
- 6. Tymoshuk O., Vrublevska T., Vronska L. Investigation of some complexes of ruthenium(IV) perchlorate with citric, tartaric and oxalic acids. *Bich. Львівск. ун-ту. Сер. хім.* 2001. Вип. 40. С. 124–129.
- 7. Buslaeva T.M., Red'kina S.N., Rudnitskaya O.V. Ruthenium acetato complexes. *Russian J. Coord. Chem.* 1999. Vol. 25. N 1. P. 1–12.
- 8. Wagnerova D.M. Polarographic der oxalatocomplexe des rutheniums. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1962. Vol. 27. P. 11–30.
- 9. Басова Е.М., Бонарева Л.Г., Иванова В.М. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования платиновых элементов с ЭДТА. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : химия. 1991. Т. 32, № 5. С. 491–496.

- 10. Тихонов В.Н., Смирнова С.Н. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования титана и циркония с ксиленоловым оранжевым. *Коорд. хим.* 1986. Т. 12. № 10. С. 1351–1353.
- Gupta B. L. Absorption characteristics of xylenol orange. *Talanta*. 1974. Vol. 21. N 6. P. 683–684.
- 12. Otomo M. The spectrophotometric determination of palladium(II) with Xylenol Orange. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1963. Vol. 36. N 8. P. 889–892.
- Смирнов С.М. Спектрофотометрическое определения палладия с применением ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего. Труды 8-го совещ. химии, анализу и технол. благор. металлов "Анализ и технология благородных металлов". Новосибирск. 1969. С. 164–167
- 14. Тихонов В. Н. Комплексообразования палладия и урана с ксиленоловым оранжевым. *Коорд. хим.* 1986. Т. 12. № 8. С. 1122–1126.
- 15. Otomo M. Spectrophotometric determination of rhodium(III) with xylenol orange. *Bunseki Kagaku*. 1968. Vol. 17. N 2. P. 125–129.
- Врублевська Т., Голас Я., Соловей О. Спектрофотометричне дослідження комплексів рутенію(IV) з хромазуролом S. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2001. Вип. 40. С. 152–154.
- 17. Врублевская Т.Я., Соловей О.И. Альберон новый реагент для фотометрического определения рутения(IV). Зав. лаб. 2002. Т. 68. № 6. С. 14-15.
- 18. Врублевская Т.Я., Мальцева Г.С., Чайкин А.Н. и др. Экспрессное фотометрическое определение рутения в сложных органометаллических композициях. *Зав. лаб.* 1991. Т. 57. № 2. С. 9–10.
- 19. Врублевская Т.Я., Вронская Л.В. Фотометрическое определение рутения в присутствии железа в сложных образцах. *Зав. лаб.* 1995. Т. 61. № 12. С. 4–5.
- Kruszyna H.G., Bodek I., Libby L.K. et. al. Preparation and reactivity of tris(oxalato) irridate(IV) ion in aqueous acidic solution. *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13. N 2. P. 434–438.
- Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. АН СССР Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского. Серия: Аналитическая химия элементов. Киев : Наука. 1966. 230 с.
- 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.
- 23. Sikarwar M., Gupta K.D., Saxena K.K. Study chelate formation of ruthenium(III) with eriochromecyanine R. J. Ind. Council Chem. 2002. Vol. 19. N 1. P. 19–23.

- 24. Sabartova J., Herrmannova M., Malat M. et. al. Spectrophotometric determination of platinum metals. IV. Determination of rhodium and platinum with Chromazurol S in the presence of cation-active tensides. *Czech. Chem. Zvesti.* 1980. Vol. 34. N 1. P. 111–117.
- 25. Лингвинстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины : пер. с англ. Москва : Мир. 1978. 366 с.
- 26. Seddon E.A., Seddon R.R. The chemistry of ruthenium. Amsterdam etc. : Elsevier. 1984. 1373 p.
- 27. Алимарин И.П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы.-Москва : Наука, 1972. 616 с.
- 28. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. Москва : Изд-во АН СССР. 1962. 264 с.
- 29. Гринберг А.Н., Кириченко Н.П., Костенко И.Г. и др. Фотометрическое определение рутения в использованных РК-3 катализаторах. *Зав. лаб.* 1984. Т. 50. № 1. С. 10–11.
- Chaudhari R.A., Sawant A.D. Solvent extraction and spectrophotometric determination of ruthenium(III) with isonitrosomalondianilide. *J. Indian Chem. Soc.* 1991. Vol. 68. N 11. P. 635.
- 31. Datta K., Das J. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and osmium(III) with acetothioacetanilide. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 11. P. 917–918.
- 32. Рысев А.П., Алексеева И.И., Житенко Л.П. и др. Спектрофотометрическое определение рутения. Журн. *аналит. химии.* 1977. Т. 32. № 2. С. 389–391.
- 33. Yeole V.V., Shinde V.M. Spectrophotometric determination of ruthenium with isonitrosoacetylacetone. Z. Anal. Chem. 1977. Vol. 286. N 3–4. P. 251–252.
- 34. Sasaki Y. Spectrophotometric determination of ruthenium with 2,4,6-tris(2'pyridyl)-s-triazine. *Anal. Chim. Acta.* 1978. Vol. 98. N 2. P. 335–342.
- Purohit D.N., Nizamuddin N., Rodriguez J.S. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 3-hydroxy-3-(p-dimethyl-aminophenyl)-1-phenyltriazene. Z. Anal. Chem. 1979. Vol. 298. N2–3. P. 160.
- Hayashi K., Sasaki Y., Tagashira S. et. al. Analytical application of O,O'dialkyl dithiophosphate. Part VI. Extraction-spectrophotometric determination of ruthenium(III) with O,O'-diethyl dithiophosphate. *Analytical Sciences*. 1987. Vol. 3. N 1. P. 55–57.
- Zhao X., Li Z., Cao Q. et. al. Kinetic spectrophotometric determination of ruthenium based on its catalytic effects on the oxidation of azocarmine B by KIO₄. *Fenxi Shiyanshi*. 2001. Vol. 20. N 5. P. 38–40.
- Malik A.K., Gupta U., Rao A.L.J. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and rhodium(III) with n-amylthioglycolate. J. Indian Chem. Soc. 1991. Vol. 68. № 10. P. 587–589.

- Chaudhari R.A., Sawant A.D. Solvent extraction and spectrophotometric determination of ruthenium(III) with isonitrosomalondianilide. J. Indian Chem. Soc. 1991. Vol. 68. № 11. P. 635.
- 40. El-Shahawi M.S., Almehdi M. Qualitative, semi-quantitative and spectrophotometric determination of ruthenium(III) by solid-phase extraction with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-4-oxime-loaded polyurethane foam columns. J. Chromatography : A. 1995. Vol. 1–2.- P. 185-190
- 41. Nagahiro T., Nishioka H. Spectrophotometric determination of ruthenium by a column method using 1,10-phenanthroline and ammonium tetraphenylborate supported on microcrystalline naphthalene. *Oriental J. Chem.* 1999. Vol. 15. № 3. P. 399–401.
- Усатенко Ю.И., Фёдорова Н.Г., Дрюк Л.Ф. и др. Экстракционно-фотометрическое определение рутения(VI). Журн. *аналит. химии.* 1981. Т. 36. № 10. С. 1977–1981.
- 43. Климкович Е.А., Усатенко Ю.И., Фёдорова Н.Г. Бензол-, метан- и этансульфонилбензамидоксимы как реагенты для фотометрического определения рутения(VI). Изв. высш. уч. завед. хим. хим. техн. 1971. Т. 14. № 3. С. 346–349.
- Uttarwar, R.M., Joshi A.P. 1-Benzoyl-3-phenylthiocarbamide as a reagent for the extraction and photometric determination of ruthenium, osmium and iridium. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1981. Vol. 20A. № 9. P. 937–939.
- 45. McDonald C.W., Bedenbaugh J.H. Photometric determination of ruthenium with 3-nitroso-2,6-pyridinediol. *Mikrochim. Acta*. 1970. Vol. 3. P. 612–615.
- 46. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Применение селеномочевины в анализе. II. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевины без их разделения. Состав и прочность селеномочевинного комплекса рутения. *Журн. аналит. химии.* 1961. Т. 16. № 1. С. 73–78.
- 47. Шленская В.И., Бикбулатов А.Б. Дитиофталимид реагент для колориметрического определения рутения. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия.* 1961. Т. 1. № 6. С. 51–52.
- Currah J.E., Fischel A., McBryde W.A.E. et. al. Colorimetric determination of ruthenium with p-nitroso-dimethylaniline. *Anal. Chem.* 1952. Vol. 24. P. 1980–1982.
- Sindhu R.S., Singh R.P. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) using 6-amino-5-nitroso-2,4-pyrimidinediol and pyridine. *J. Indian Chem. Soc.* 1985. Vol. 62. N 1. P. 80–81.

- Gowda H.S., Gowda A.T. Spectrophotometric determination of ruthenium with prochlorperazine bis(methanesulfonate). *Indian Chem. Soc.* 1982. Vol. 59. N 10. P. 1201–1203.
- 51. Kamini M., Sindhwani S.K., Singh R.Pal. Spectrophotometric determination of ruthenium and osmium with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone monoxime. *Annali di Chimica (Italy)*. 1983. Vol. 73. N 3–4. P. 223–229.
- 52. Gowda A.T., Gowda H.S., Gowda N.M.M. Propericiazine as a reagent for the spectrophotometric determination of ruthenium(III). *Anal. Chim. Acta.* 1983. Vol. 154. P. 347–350.
- 53. Tsurubou S., Sakai T. Highly sensitive extraction-spectrophotometric determination of ruthenium(II) with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetrabromophenolphthalein ethyl ester. *Bunseki Kagaku*. 1984. Vol. 33. N 3. P. 139–143.
- 54. Roebisch G., Dietel R. Reaction and spectrophotometric determination of ruthenium with dithizone. *Mikrochim. Acta.* 1984. P. 447–452.
- 55. Mohite B.S., Shinde V.M. Extractive spectrophotometric determination of ruthenium(III) with 3-chloro-1-nitroso-2-naphthol. *J. Indian Chem. Soc.* 1983. Vol. 60. N 10. P. 1006–1007.
- Jain P., Singh R.P., Katyal M. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with substituted pyrimidines. *Chem. Era.* 1983. Vol. 19. N 7. P. 159–160.
- 57. Halmos P., Vizi Orosz A. Spectrophotometric determination of ruthenium with tin(II) chloride. *Magyar Kemiai Folyoirat*. 1982. Vol. 88. N 8. P. 238–240.
- Roy B., Singh R.P., Singh A.K. Spectrophotometric determination of ruthenium(III), rhodium(III), and iridium(III) with a substituted pyrimidine-2-thiol. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1981. Vol. 20A. N 9. P. 930–931.
- Sharma J. L., Srivastava J. N., Garg B. S. et. al. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) and iridium(IV) with thiotropolone. *Annali di Chimica (Rome)*. 1976. Vol. 66. N 5–6. P. 329–331.
- 60. Gowda H.S., Ramappa P.G. Spectrophotometric determination of ruthenium(III) with trifluoperazine dihydrochloride. *Indian J. Chem. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 8. P. 631–632.
- 61. Shome S.C., Gangopadhyay P.K., Gangopadhyay S. Extraction and spectrophotometric determination of ruthenium and osmium with thiobenzhydrazide. *Talanta*. 1976. Vol. 23. N 8. P. 603–605.
- 62. Рысев И.П., Алексеева И.И., Корявова С.Ф. и др. Кинетический метод определения рутения. Журн. *аналит. химии.* 1976. Т. 31. № 3. С. 508–513.

- 63. Пшеницын Н.К., Езерская Н.А. Полярографическое и амперометрическое определение рутения. Журн. *аналит. химии.* 1961. Т. 16. № 2. С. 196–200.
- 64. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: [Справочник]. Москва : Химия. 1979. 480 с.
- 65. Хомушку Г.М., Иванова Е.К., Мааров И.Н. и др. Исследование взаимодействия осмия(IV) с нирозо-R-солью. Журн. *неорган. химии.* 1984. Т. 29. № 4. С. 1005–1009.
- Chakraborti D. Spectrophotometric determination of osmium(VIII, VI and IV) with 4- and 5-sulfoanthranilic acids. *Indian Journal of Chemistry*. 1976. Vol. 14A. N 11. P. 902–903.
- 67. Bag S.P., Das S.R., Chatterjee A.B. Spectrophotometric determination of osmium with 2,2×-bis(o-mercapto-phenyl)acetylacetone anil. *Journal of the Indian Chemical Society.* 1978. Vol. 55. N 6. P. 615–617.
- 68. Tanaka T. Thiopyrazolone derivatives as analytical reagents. XV. Spectrophotometric determination of osmium with thiopyrine. *Tanaka Tomoo. Chemical* & *Pharmaceutical Buletin*. 1978. Vol. 26. N 10. P. 3135–3138.
- 69. Alekseeva I.I. Gromova A.D., Dermeleva I.V. et. al. Spectrophotometric determination of osmium(IV, VI, VIII) with some carboxylic and hydroxylic acid. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 1979. Vol. 34. N 4. P. 748–754.
- Yeole V.V., Patin P.S., Shinde V.M. Spectrophotometric determination of osmium with N-benzoyl-o-tolylhydroxylamine. *Fresenius* × *Zietschrift fuer Analytische Chemie*. 1979. Vol. 294. N 1. P. 46.
- Kundra S.K., Katyal R.P., Katyal Mohan Spectrophotometric determination of osmium with 4,5-diamino-6-hydroxypyrimidine sulfate. *Acta Ciencia Indica*. *Chemistry*. 1981. Vol. 7. N 1–45. P. 14–17.
- Kamini M., Sindhwani S.K., Sing R.P. 2-metyl-1,4-naphthoquinone thiosemicarbazone as a sensitive reagent for the spectrophotometric detrmitation of osmium. *Fresenius×Zeitschrift fuer Analytische Chemie*. 1982. Vol. 311. N 5. P. 521.
- 73. Jaya S., Ramakrisha T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazide. *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 7. P. 619–622.
- Ivanov V.M., Yatsimirskaya N.T., Shadrina A.I. Sorption-spectrophotometric determination of osmium. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 1985. Vol. 40. N 12. P. 2226–2260.
- 75. Balcerzak M. Sensitive spectrophotometric determination of osmium with tin(II) chloride and Rhodamine B after flotation using cyclogexan // Analyst, Cambridge. 1988. Vol. 113. N1. P. 129-132.
- 76. Chen X., Zhang Dingwa, Hu Zhide Catalytic spectrophotometric determination of osmium(IV). *Fenxi Huaxue*. 1995. Vol. 23. N 6. P. 689–691.

- 77. Li Zubi, Wang Jialin, Xu Qiheng, Liu Yunjie Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molibdate and rhodamine B in the presence of PVA. *Fenxi Shiyanshi*. 1995. Vol. 14. N 2. P. 18–21.
- Kou Zohgyan, Zghu Wenping, Xiaoming. Catalytic spectrophotometric determination of osmium in the Os(IV) -potassium bromate-2-(4-chloro-2-phosphonophenyl)-azo-7-(2,6-dibromo-4-sulfophenyl)azo-1,8-dihy-droxy-3,6-naphtalenedisulfonic acid system. *Guijinshu*. 1996. Vol. 17. N 4. P. 29-31.
- 79. Chaudhuri A., Shome S.C., Das H.R. Difurfuryl thiocarbohydrazone as a reagent for the spectrophotometric determination of osmium(VI) and iridium(III). *Indian Journal of Chemistry*. 1996. Vol. 73. N 10. P. 549–550.
- Bag S.P., Bhattacharya B. Spectrophotometric determination of osmium(VI) N-(4-methoxyphenyl)-α-thiopicolinamide (R–I) and N-(4-methylphenyl)-αthiopicolinamide (R–II) reagents. *Journal of the Indian Chemical Society*. 1983. Vol. 60. N 3. P.283–285.
- 81. Manzoori J.L., Sorouraddin M.H., Amjadi M. Spectrophotometric determination of osmium based on its catalytic effect on the oxidation of carminic acid by hydrogen peroxide. *Talanta*. 2000. Vol. 53. N 1. P. 61–68.
- 82. Li Zubi, Wang Jialin, Xu Qiheng. Spectrophotometric determination of osmium by reaction with molybdate and rhodamine B (RB) in the presence of PVA. *Fenxi Shiyanshi*. 1995. Vol. 14. N 2. P. 18–21.
- 83. Cai Y., Cong Xiaohong. Reduced thymolphthalein as a reagent for catalytic spectrophotometric determination of osmium by flow injection analysis. *Huaxue Shiji*. 1996. Vol. 18. N 1. P. 45–46, 49.
- Klimkovich E.A., Levchenko N.I., Usatenko Yu.I. Extraction-photometric determination of osmium(VI). *Zavodskaya Laboratoriya*. 1976. Vol. 42. N 1. P. 10–12.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium with thiocyanate and methylene blue. *Analyt. Chim. Acta.* 1981. Vol. 123. P. 271–277.
- Вб. Пилипенко А.Т. Ассортимент реактивов на осмий. Москва : Мир. 1971.
 33 с.
- 87. Kamil F., Sindhwani S.K., Singh R.P. Spectrophotometric determination of osmium using phenanthrenequinone monosemicarbazone (PQCS) as a sensitive and selective reagent. *Mikrohimica Acta*. 1980. Vol. 1. N 5–6. P. 345–351.
- 88. Kamil F., Sindhwani S.K., Singh R.P. Extractive spectrophotometric determination of osmium with phenanthrenequinone monoxime. *Annali di Chimica* (*Rome, Italy*). 1980. Vol. 70. N 7–8. P. 471–420.

- 89. Shome S.C., Mazumdar M., Das S.K. Spectrophotometric determination of osmium and ruthenium with N-benzoyl-N-methylphenylselenourea. *Journal of the Indian Chemical Society*. 1980. Vol. 57. N 1. P. 69–72.
- Gangopadhyay S., Gangopadhyay P.K., Shome S.C. Extraction and spectrophotometric determination of osmium with N2-benzoylthiobenzhydrazide. *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1980. Vol. 19A. N 1. P. 87–88.
- Sing A.K., Sing R.P. Spectrophotometric determination of osmium with pyrimidine-2-thiols. *Journal of the Indian Chemical Society*. 1979. Vol. 56. N 4. P. 423–424.
- Gangopadhyay S., Gangopadhyay P.K. Spectrophotometric determination of osmium with o-arsanilic acid. *Fresenius × Zeitschrift fuer Analytische Chemie*. 1977. Vol. 286. N3–4. P. 251.
- Shome S.C., Mazumdar M., Das D.K. Gravimetric and spectrophotometric determination of osmium(VI) with N-α-pyridyl-N×-benzoylthiorea (PBT). *Journal of the Indian Chemical Society*. 1977. Vol. 54. N 6. P. 599–602.
- 94. Mehta Y.L., Garg B.S., Singh R.P. 3-Hydroxypyridine-2-thiol, a reagent for the spectrophotometric determination of osmium. *Journal of the Indian Chemical Society*. 1977. Vol. 54. N 4. P. 423–425.
- 95. Das D.K., Mazumdar M., Shome S.C. N-α-(5-bromopyridyl)-N×-benzoylthiorea as a reagent for the spectrophotometric determination of osmium(VI). *Fresenius*× *Zeitschrift fuer Analytische Chemie*. 1977. Vol. 286(3-4). P. 249–50.
- 96. Godwa H. Sanke, Keshavan B. Spectrophotometric determination of osmium with mepazine hydrochloride. *Current Science*. 1977. Vol. 46. N 13. P. 443.
- Mehta Y.L., Garg B.S., Singh R.P. Spectrophotometric determination of osmium(VIII) using 2,3-dihydroxypyridine and 5-chloropyridine-2,3-diol. *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 12. P. 1004–1005.
- Gangopadhyay P.K., Shome S.C. Spectrophotometric determination of osmium using o-hydroxythiobenzydrazide. *Mikrochimica Acta*. 1977. Vol. 1. N1–2. P. 173–179.
- Sing A.K., Katyal Mohan, Sing R.P. Spectrophotometric determination of osmium(VIII) and ruthenium(III) with 4,5-diamino-2-mercaptopyrimidin-6-ol. *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical.* 1976. Vol. 14A. N 5. P. 367–368.
- Marczenko Z., Uscinska J. Flotation-spectrophotometric determination of osmium (ruthenium) with thiocyanate and Capri blue. *Microchemical Journal*. 1981. Vol. 26. N 4. P.452–462.

- Kudra S.K., Katyal R.P., Katyal Mohan Spectrophotometric determination of osmium with 4,5-diamino-6-hydroxypyrimidine sulfate. *Acta Ciencia Indica Chemistry*. 1982. Vol. 8. N 1. P. 6–9.
- 102. Jaya Sambamurthy, Ramakrishna, Tiruvesaloor Venkatrama. Spectrophotometric determination of osmium by ternary coplex formation with thiocyanate and Rhodamine 6G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1982. Vol. 55. N 8. P. 2633–2635.
- 103. Mokhamed S., Lomakina L.N., Rukhadze E.G. ep. N-o-Tolil-2-thiopicolinamide and thiobenzanilide as a reagent for the spectrophotometric determination of osmium(VIII), osmium(IV) and ruthenium(IV). *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya.* 1984. Vol. 25. N 1. P. 61–64.
- 104. Жиляев А.Н., Кацер С.Б., Фомина Т.А. Трёхъядерные сульфатокомплексы осмия со связями металл–металл. Журн. *неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 5. С. 759–765.
- 105. Медянцева Є.П., Улахович Н.А., Будников Г.К. и др. Экстракционная переменнотоковая полярография 8-меркаптохинолинатов рутения, осмия и иридия. Журн. *аналит. химии*. 1989. Т. 44. № 4. С. 695–698.
- 106. Борщ Н.А., Золотов Ю.А., Кологина Л.Н. и др. Экстракционно-атомноабсорбционное определение платиновых металлов. Журн. *аналит. химии*. 1980. Т.35. №12. С. 2369–2373.
- 107. Алексеева И.И., Рысев А.П., Игнатова Н.К. и др. Кинетический метод определения микрограмовых количеств осмия(VIII) амперометрическим измерением реакций. Журн. *аналит. химии*. 1972. Т.27. №12. С. 1566–1571.
- 108. Шленская В.И., Хвостова В.П., Кадырова Г.И. Кинетические методы определения осмия и рутения. Журн. *аналит. химии*. 1973. Т.28. №4. С. 779–783.
- 109. Хвостова В.П., Шленская В.И., Кадырова Г.И. Каталитические методы определения малих количеств осмия. Журн. *аналит. химии*. 1973. Т.28. №2. С. 328–344.
- 110. Канишевская Г.А., Романова В.Ф., Прокофьева И.В. Определение осмия по каталитическому действию в реакции окисление п–фенилендиамина H₂O₂. Журн. *аналит. химии.* 1973. Т.28. № 6. С. 1154–1159.
- 111. Li Z., Wang Jia–lin, Li li–xin ep.Catalytic spectrophotometric determination of osmium with Ethylrhodamine B and periodate. *Fenxi Kexue Xuebao*. 2000. Vol. 16. N 3. P. 206–210.
- Xu H., Li Jiang, Chen Xingguo ep. Catalytic spectrophotometric determination of osmium using osmium(IV)-KIO₄-chlorophosphonazo-mA system. *Fenxi Huaxue*. 2001. Vol. 29. N5. P. 546–548.

- Cao Qui–E., Li Zubi, Wang Jialin ep. Catalytic spectrophotometric determination of osmium based on oxidation of basic dyes. *Chemia Analityczna*. 2002. Vol. 47. N 5. P. 701–712.
- 114. Das P.K., Das H.K. Extractive spectrophotometric determination of osmium in micro-quantities with benzyldimethylphenylammonium chloride. *Journal of the Indian Chemical Society.* 1995. Vol. 72. N 2. P.145–146.
- Goluben V.N., Kulikova L.D., Filatova T.A. Extraction-photometric determination of osmium in the presence of rhenium. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 1975. Vol. 30. N 1. P. 193–195.
- 116. Kamini M., Sindhwani S.K., Sing R.P. 2-metyl-1,4-naphthoquinone thiosemicarbazone as a sensitive reagent for the spectrophotometric detrmitation of osmium. *Fresenius*×*Zeitschrift fuer Analytische Chemie*. 1982. Vol. 311. N 5. P. 521.
- 117. Jaya S., Ramakrisha T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazide. *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 7. P. 619–622.
- 118. 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.
- 119. С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, В.П. Прокофьева и др. Аналитическая химия платиновых металлов. Москва : Наука, 1972. 612 с.
- 120. Михалина Г., Врублевська Т., Урись М. и др. Аналітичний контроль багатокомпонентних систем на вміст платинідів. *Materials Science (Фізико-хімічна механіка матеріалів)*. 2011. Т. 47. № 3. С.125–128.
- 121. Золотов Ю.А., Варшал Г.В., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. Москва : Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
- 122. Воробьёва С.В. Лабораторные методы определения благородных металлов в рудах, продуктах горно-металлургического производства и сплавах: Методическое руководство. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 18 с.
- 123. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. / Под ред. Л.В. Чугаева. Москва : Металлургия, 1987. 432 с.
- 124. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. Москва : Металлургиздат, 1953. 832 с.
- 125. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. / Пер. с англ. Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. Москва : Химия, 1984. 432 с.
- Balcerzak M. Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Preciuos Metals by Spectrometric Techniques. *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18. P. 737–750.

- 127. Алимарин И.П., Хвостова В.П., Шленская В.И. Методы анализа природных объектов, содержащих рутений и осмий. Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 11. С. 2167–2169.
- 128. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Орлова В.А. и др. Определение следовых количеств осмия в природных объектах. Журн. *аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 9. С. 982–987.
- 129. Влодавец В.И. Справочник по вулканологии. Москва : Наука, 1984. 340 с.
- Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.1. Количественный анализ. Москва : Химия, 1975. 472 с.
- 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.
- Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. Titrimetric Determination of Small Amounts of Osmium in the Gas Condensate and Mine Water. *Journ. Water Chem. Techn.* 2008. Vol. 30. N 3. P. 157–160.
- Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Ya., Orlova V.A. et al. Determination of Osmium Traces in Natural Samples. *Journ. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. N 9. P. 885–889.
- 134. Гайер Г. Электронная гистохимия / Пер. с нем. И.Б. Бухвалова. Под ред. Н.Т. Райхлина. Москва : Мир, 1974. 488 с.
- 135. Belazi D., Solé-Domènech S., Johansson B. et al. Chemical analysis of osmium tetroxide staining in adipose tissue using imaging ToF-SIMS. *Histochem. Cell. Biol.* 2009. Vol. 132. N 1. P. 105–115.
- 136. Studer D., Lindgren F.T., Gofman J.W. Electron microscopy of high pressure frozen samples: bridging the gap between cellular ultrastructure and atomic resolution. *Histochem. Cell. Biol.* 2008. Vol. 130. P. 877–889.
- 137. Adams C.W.M., Abdulla Y.H., Bayliss O.B. Osmium tetroxide as a histochemical and histological reagent. *Histochemie*. 1967. Vol. 9. P. 68–77.
- Hopwood D. Fixatives and fixation: a review. *Histochem. Journ.* 1969. Vol. I. P. 323–360.
- 139. Heupel W.-M., Drenckhahn D. Extending the knowledge in histochemistry and cell biology. *Histochem. Cell. Biol.* 2010. Vol. 133. P. 1–40.
- 140. Malhotra S.K. Experiments on fixation for electron microscopy. I. Unbuffered osmium tetroxide. *Quat. Journ. Microscop. Sci.* 1962. Vol. 103. N 1. P. 5–15.
- 141. White D.L., Mazurkiewicz J.E., Barrnett R.J. A Chemical Mechanism for Tissue Staining by Osmium Tetroxide-Ferrocyanide Mixtures. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1979. Vol. 27. N 7. P. 1084–1091.
- 142. Collin R.J., Griffith W.P. Mechanism of tissue component staining by osmium tetroxide. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1974. Vol. 22. N 10. P. 992–996.

- Nielson A.J., Griffith W.P. Tissue Fixation by Osmium Tetroxide. A Possible Role for Proteins. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1979. Vol. 27. N 5. P. 997–999.
- 144. Hollman P.H., Arts-I. W. Flavonols, flavones and flavanols in nature, occurrence and dietary burden. J. Sci. Food Agric. 2000. Vol. 80. N 7. P. 1081–1093.
- Riemersma J.C., Booij H.L. The reaction of osmium tetroxide with lecithin: application of staining procedures. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1962. Vol. 10. P. 89–95.
- 146. Hayes T.L., Lindgren F.T., Gofman J.W.: A quantitative determination of the osmium tetroxide–lipoprotein interaction. *Journ. Cell. Biol.* 1963. Vol. 9. N 1. P. 251–255.
- 147. Korn E.D. A chromatographic and spectrophotometric study of the products of the reaction of osmium tetroxide with unsaturated lipids. *Journ. Cell. Biol.* 1967. Vol. 34. P. 627–638.
- Spicer S.S., Swanson A.A. Elemental analysis of precipitates formed in nuclei by antimonate–osmium tetroxide fixation. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1972. Vol. 20. N 7. P. 518–526.
- 149. Burkl W., Schiechl H. A study of osmium tetroxide fixation. *Journ. Histochem. Cytochem.* 1968. Vol. 16. № 3. P. 157–161.
- Majumdar A.K., Sen Gupta G.J. Spectrophotometric determination of osmium. III.: *o*-Aminophenol-*p*-sulfonic acid as a reagent. *Anal. Chim. Acta.* 1960. Vol. 22. P. 306–309.
- 151. Sauerbrunn R.D., Sandell E.B. Photometric determination of osmium with thiourea after extraction of the tetroxide. *Anal. Chim. Acta.* 1953. Vol. 9. P. 86–90.
- 152. Ayres G.H., Wells W.N. Spectrophotometric determination of osmium with thiourea. *Anal. Chem.* 1950. Vol. 22. N 2. P. 317–320.
- 153. Frigerio N.A., Nebel B.R. The Quantitative Determination of Osmium Tetroxide in Fixatives. *Biotechn. Histochem.* 1962. Vol. 37. № 6. P. 347–350.
- 154. Lunn G., Sansone E.B. Osmium Tetroxide. Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory. *Program Resources, Inc. Frederick, MD.* 1997. P. 211–213.
- 155. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. III. Неорганические и элементорганические соединения / [Под ред. В.Н. Лазарева и И.Д. Гадаскиной]. Ленинград : Химия, 1997. 608 с.
- 156. Михалина Г.М., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я. Спектрофотометричне визначення кверцетину у гранулах кверцетину. *Фармаком*. 2009. № 4. С. 50–54.
- 157. Блажеєвський М.Є., Бондаренко Н.Ю. Кількісне визначення флавоноїдів в лікарських засобах методом хемілюмінесценції. Фармаком. 2005. 2/3. С.177–181.

- 158. Середа П.І., Максютіна Н.П., Давтян Л.Л. Фармакогнозія. Лікарська рослинна сировина та фітозасоби. Вінниця : НОВА КНИГА, 2006. 352 с.
- 159. Дурмишидзе С.В., Шалашвили А.Г., Мжаванадзе В.В. и др. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилиси : Мецниереба, 1981. 5–10 с.





Номер патенту: 61010. Опубліковано: 11.07.2011 Автори: Коркуна Ольга Яремівна, Врублевська Теодозія Ярославівна, Михалина Галина Мирославівна

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ



Номер патенту: 90458. Опубліковано: 26.05.2014 Автори: Коркуна Ольга Яремівна, Врублевська Теодозія Ярославівна, Мандзюк Галина Мирославівна



Номер патенту: 96840 Опубліковано: 25.02.2015 Автори: Врублевська Катерина Олександрівна, Врублевська Теодозія Ярославівна, Коркуна Ольга Ярославівна, Бонішко Оксана Станіславівна



Номер патенту: **100133.** Опубліковано: 10.07.2015 Автори: Владімірова Анастасія Віктодорівна, Коркуна Ольга Яремівна, Врублевська Теодозія Ярославівна



Патент UA N 57675. Опубліковано: 10.03.2011. Бюл. N5 Автори: Бойко М.Я., Врублевська Т. Я., Коркуна О.Я., Коцюмбас І.Я, Янович Д.В., Тесляр Г.Ю. додаток

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМНО

Таблиця А. I

Гравіметричні методи визначення осмію

Реагент	Вагова форма	Умови визначення	Визначувані вмісти, мг	Вплив домішок	Література
1	2	3	4	5	9
2-Меркаптобензімі- дазол (МБІА)	[Os(MBIA) ₃]×xH ₂ O	Розчини хлоридів та перхло-			
2-Меркаптобензокса- зол (МБО)	[Os(MEO) ₃]×xH ₂ O	ранв Оз(1V) при ри 4,0-4,0-4) (ацетатний буфер); осаджу-	0,5-2,0	Заважає Ru	[32]
2-Меркаптобензтіа- зол (МБТ)	[Os(MET) (MET×H)]×xH ₂ O [Os(MET),(OH),]×xH ₂ O	юль при _{кімн} , полим нагриза- ють до 80-90°С для коагуляції осаду			
		Водно-ацетонові розчини ОѕО ₄	10-60		[0]
фероцен	0502×2H20	Водні розчини ОѕО ₄ , додають кристалічний фероцен	30-120	I	[7]
Акридин	${ m H_2OsCl}_6$ (акридин) $_2$	Розчини HCI; промивають осад С ₂ H ₅ OH та С ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ ; вакуумна сушка	0,6-5	Не заваж. Cu, Cr, Fe	[1, 31, 33]
Бензотриазол	$Os(OH)_3(C_6H_5N_3)_3$	Ацетатний буфер; осад вису- шують при 110°С	2-25	I	[1, 31, 33]
4,4°-Бути-ліденанти- пірин	I	Розчини 0,1-0,5 М HCl; осад висушують при 100-110°С	I	I	[33]
Стрихніну сульфат	I	Броміднокислі розчини OSO ₄ ; pH 5-7; осад промивають 0,02 M HCl; пропуск. H ₂ ; про- жар. 1 гол при 750°С	3-20	Не заважає Fe	[31, 34]

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Закінчення табл. А.1	5 6	- [1, 31]	- [1, 31, 35]	- [31]	- [1, 31, 36]	-	аважають патиніди [1, 37, 38]	- [1]
	4	3-25	2-30	I	15-50; 200-300	I	5-13 ³	1-15
	3	Броміднокислі розчини OSO ₄ ; pH 1-2; осад промивають 0,2 М HCl; пропуск. водень і прожарюють 1 год при 750°C	Розчин ОѕО ₄ в 0,5 М НСІ; ре- агент дод. краплями 30 хв; кип'ятять 2 год; пропуск. Н ₂ ; прожарюють 1 год при 750°С	Хлориднокислі розчини OSO ₄ ; дод. надл. конц. K ₃ [Cr(CNS) ₆]; осад висушують при 105°C	Киплячий хлориднокислий розчин OsO ₄ ; осад промивають 1%-ним NH ₄ Cl; пропускають водень	Лужний дистилят OSO₄; слаб- ке нагрівання; осад висушу- ють при 80°С і прожарюють в потоці водню	0,1-0,5 М HCl; осад промива- ють 0,1%-ним розчином реа- гента в 0,5 М HCl і висушують при 110°С	Хлориднокислі розчини Os(IV); осад висушують при 110°С
	2	OS _{wetall}	Os(тіоналід) ₃	[OsThio ₆][Cr(CNS) ₆]	OS _{weran} .	OS _{wetall}	$(C_{12}H_{30}O_2N_4H)_2[OsC1_6]$	Іонний асоціат з $[OsCl_6]^2$ -
	1	2-Феніл-бензотіазол	Тіоналід	Тіосечовина (Thio)	NaHCO ₃ (гідролітичне осадження)	$(NH_{12})^{2}S_{12}$	Антипірин	Солі тетрафенілфосфонію

Таблиця А.2

Титриметричні методи визначення осмію

			Aimania	n	
Реагент	Середовище	Реакція	точки екв. Точки екв.	визначувані вмісти, мг	Література
1	2	ŝ	4	5	6
HBr	8 M HBr	$\begin{array}{l} \operatorname{Os}(\operatorname{VIII}) + \operatorname{Br} \to \operatorname{Os}(\operatorname{IV}) + \operatorname{Br}_2 \\ \operatorname{Br}_2 + \operatorname{N}_2 H_4 \to \operatorname{Br} + \operatorname{N}_2 \end{array}$	Візуально; потенціометрично	~2	[1, 31]
$\rm NH_4 VO_3$	$4-6 \mathrm{M} \mathrm{H_2SO_4}$	$\begin{array}{l} Os(IV) + V(V) \rightarrow Os(VI) + V(IV) \\ V(V) + Fe(II) \rightarrow V(IV) + Fe(III) \end{array}$	Візуально	2-10	[1, 31, 39]
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,1 M HCl	$\begin{array}{l} Os(VIII) + [Fe(CN)_{6}]^{4-} \rightarrow \\ K_{2}OsO_{5}OsFe(CN)_{6}\\ [Fe(CN)_{6}]^{4-} + Ce(IV) \rightarrow [Fe(CN)_{6}]^{3-} + \\ Ce(II) \end{array}$	Візуально	0,68-14,1	[1]
KMnO ₄	$> 1 \mathrm{M} \mathrm{H}_{3} \mathrm{SO}_{4}$	$Os(III) + Mn(VII) \rightarrow Os(VIII) + Mn(IV)$	Потенціометрично	0,5-10	[1, 40]
$KMnO_4$	1 M NaOH, H _c TeO _c	$Os(IV) + Te(VI) \rightarrow Os(VI) + Te(IV)$ $Os(VI) + Mn(VII) \rightarrow Os(VIII) + Mn(IV)$	Потенціометрично	-	[1,41]
Ce(SO ₄),	$1 \mathrm{M} \mathrm{H}_{2} \mathrm{SO}_{4}$	$Os(III) + Ce(IV) \rightarrow Os(VIII) + Ce(III)$			[1]
Pb(CH,COO) ₄	$1 \mathrm{M} \mathrm{H}_{3} \mathrm{SO}_{4}$	$Os(III) + Pb(IV) \rightarrow Os(VIII) + Pb(II)$	Tomorrow	_	[1]
$Na_2S_2O_3$	NaOH (pH 13)	$Os(VIII) + S_2O_3^{2-} \rightarrow Os(VI) + S_4O_6^{2-}$	тистниюметрично	До 1000	[1]
$CrSO_4$	0,5-5 M HCl	$Os(VI) + Cr(II) \rightarrow Os(III) + Cr(III)$		86-328	[1]
$CrSO_4$	HCI, HBr	$Os(VI) + Cr(II) \rightarrow Os(III) + Cr(III)$	Потенціометрично	~ 10	[1, 31]
$\begin{bmatrix} N & H \\ (H, SO_4) \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} O & H \\ (H, SO_4) \end{bmatrix}$	> 0,5 M NaOH	I	Потенціометрично	2-35	[2, 42]
\mathbf{Br}_2	0,1 M HBr	$Os(IV) + Br_2 \rightarrow Os(VIII) + Br$ $Br_2 + Ti(III) \rightarrow Br + Ti(IV)$	Потенціометрично	~2	[1]
FeSO_4	0,5 M KOH, 0,5 M маннітол	$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$	Потенціометрично	0,5-20	[43]

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ Платинідів

			33	акінчення 1	габл. А.2
1	2	ε	4	5	9
Диетилдитіо- карбамат Na	pH=5; 0,05 M H,SO ₄	1	Амперометрично	0,8-22,0	[1]
8-Меркапто-хі- нолін	1-2 M HCl	$Os(VI) \rightarrow Os(IV)$	Потенціометрично, амперометрично	380-950	[2, 44]
Диперйодато- купрат(II)	2 M HCI	Os(VI) → Os(VIII)	Потенціометрично, амперометрично	10-285	[2]
$NaBH_4$	0,5-1,0 M HCl	$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$	Потенціометрично, амперометрично	0,025-17,0	[2]
фероцен	$0.5 \text{ M H}_2 \text{SO}_4$ (auteron)	$Os(VIII) \rightarrow Os(IV)$	Потенціометрично, амперометрично	0,02-0,6	[2]
NaBH ₄ (a6o Na,S ₂ O ₃)	0,1 M NaOH	$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$	Потенціометрично	0,065-1,3	[2, 45- 47]
3-Метил-2,6- димеркапто- тіопірон	1-2 M HCl	I	Потенціометрично, амперометрично, фотометрично	1-100	[48-50]
KCl aбo BaCl ₂	6-8 М НСІ, ДМСО в приснітхромазо	$\begin{array}{ccc} 0\mathrm{sCl}_{5}^{2-} & \rightarrow & \{\mathrm{K}(\mathrm{O}{=}\mathrm{S}(\mathrm{CH}_{3})_{2})_{2} \dots \\ (\mathrm{OsCl}_{5}^{2-}) \end{array}$	Спектрофото-метрично	0,03-40	[51, 52]
$NaAsO_{2}$	CH, COOH	$Os(VIII) \rightarrow Os_{serval}$	Потенціометрично	I	[53]
NH ₂ OH (HCl)	CH _c COOH	$Os(VIII) \rightarrow Os(IV)$	Потенціометрично	0,4-4,0	[54]

	ані Вилив Література М домішок Література – [1]						3аважає U ₂ [1, 02, U)]						[1, 01]			I	- [1, 64, 70]	- [1, 64-66]	Не заважає Аg ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ . Заваж. Cu ²⁺
ня осмію	Визначувані вмісти, М	9			10^{-4}	10-4 10-2	10 -10									Ι	$2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$	1×10 ⁻⁴	$8,0\times10^{-10}$ - $2,7\times10^{-7}$
и визначені	Е _{1/2} , В (відн. н.к.е.)	5	0	-0,41	-1,16	+0,08	-0,58	0	0-0,39	0	-0,41	0	-0,07	-0,61		-1,58	+0,23	-0,1 (без буферу)	-0,85
Вольтамперометричні метод	Електродна реакція	Електродна реакція 4 $Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$ $Os(VI) \rightarrow Os(IV)$ $Os(IV) \rightarrow Os(III)$		$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$	$Os(VI) \rightarrow Os(IV)$	$Os(VIII) \rightarrow Os(III)$		$Os(VIII) \rightarrow Os(IV)$	$Os(IV) \rightarrow Os(III)$	$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$	$Os(VI) \rightarrow Os(IV)$	$Os(IV) \rightarrow Os(III)$	$Os(III) \rightarrow Os(II)$	$\mathrm{H}^{+} \to \mathrm{H}^{0}$	$Os(VIII) \rightarrow Os(VII)$	$Os(VII) + H_2O_2 \rightarrow Os(VIII) + H_2O$	-		
	Електрод	Електрод 1 3 1 р.к.е. Рt		1.1	p.ĸ.e.		p.ĸ.e.		p.ĸ.e.			р.к.е.		p.k.e.	р.к.е.				
	Фон або ліганд	Фон або ліганд 2 Са(ОН) ₂ (нас.) Ва(ОН) ₂ (нас.) 0,1-10 M NaOH 6-10 M NaOH		0-10 IN INAUTI	$7,3 \mathrm{M} \mathrm{H_3PO_4}$	0,5 М Н ₃ ГО ₄ 0,5 М Н ₃ SO ₄ Винна кислота			0,1 М Ру+0,1 М Ру ⁺ , рН~5,4 Ру – піридин		0,1 M NH ₄ Cl + 1 M amiak	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa		Цистеїн; 1 М НСІ					
	Деполя- ризатор	1							Os(VIII)										

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Таблиця А.З

391

8	[1]	[1, 71]	[1]	[1]	[1, 71]	[1]	[74]	[75]	[76]	[2, 67]	[2, 68]	[2]	[77]
	Не заважає O_2	Не заважають Rh, Ir, Pd; Заважають Ru, Pt		I	Не заваж. Rh, Pd	-	I	Заважає O_2 ; AuCl ₄ - TICl ₄	Не заважає Pt, Ir	Не заважає Ru	Не заваж. Рt- метали		Не заваж. Pt, Rh, Pd
9	10^{-4} - 10^{-2}	3×10 ⁻⁵ -3×10 ⁻³		I	10-4	10^{-4} - 10^{-3}	$2,4{\times}10^{-9}$	$1 \times 10^{-8} - 6 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-7}$	2×10^{-3} - 1×10^{-2}	$2 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$	10^{-4} - 10^{-3}	5×10 ⁻¹⁰ -1×10 ⁻⁶
5	-0,58	-0,495	0	-0,81	-0,1	-0,2	I	+0,45	+0,45	+0,14	-0,28	+0,84	0
4	$Os(VI) \rightarrow Os(IV)$	Os(VI) → Os(IV)	$Os(IV) \rightarrow Os(III)$	$Os(III) \rightarrow Os(II)$	I	$Os(IV) \rightarrow Os(III)$	I	$Os(IV) \rightarrow Os_{metall}$	$Os(IV) \rightarrow Os_{metall.}$	$Os(IV) \rightarrow Os(III)$	$Os(VI) \rightarrow Os(IV)$	$Os(VIII) \rightarrow Os(IV)$	$Os(VIII) \rightarrow Os(VI)$
3	р.к.е.	p.ĸ.e.	0 5 5	р.к.с.	р.к.е.	Pt	Графіт. паст.	Графіт. паст.	Графіт. паст.	Pt	Pt	Pt	p.ĸ.e.
2	$2-6 \text{ M NaOH} + \text{Na}_2 \text{SO}_3$	Натрій глюконат		U, I INI NCIN	0,5 М ү-піколін	IH	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	0,1 M CH ₃ COOH + 0,1 M CH ₃ COONa + 0,15 M KCI; IIAP	0,1 M HCl + 0,1 M CH ₃ COONa; IIAP	6 M HCl	$NaOH+NH_4CI+Na_2SO_3$	$0,25-4,0 \mathrm{M} \mathrm{H_2SO_4}$	0,05 М фосфатний буфер (pH=5,5); 0,45 М NaBrO ₃
1		Os(VI)				Os(IV)		[OsCl,] ²⁻)	$[Os(H_2O)Cl_5]$ -	$[OsO_2(NH_3)_4]^-$		OsO_4

. A.3			69,		[0	
ня табл	8	[2]	[2, 68, 72]	[2]	[2, 70	[78]
закінчен	7	важають кратні пшки Pt, , Pd	важають Au, Ag, u, Pd	жає Ru	важають Э. надл. Ru	I
		Не зал 10 Ипдли In	He 3al Rh, <i>i</i> Rt	Зава	Не заі 10-кј	
	ý.	10-8	6-01	-1×10^{-5}	-5×10 ⁻⁶	0-10
)	(e×]	2×]	1×10^{-6}	5×10 ⁻⁸ -	8×1
	5	= -1,15	= -1,30	= -0,8	= -1,4	I
		ц р	ц р	E	Ĕ	
	4	I	I	Ι	I	I
	3	p.ĸ.e.	р.к.е.	Pt	Графі- товий	Pt
	2	окарбамат Na IФА + буфер 3 (2,0)	экаптохінолін ИФА + буфер ісля екстр. аліном	[+ NaCl =9-11)	00H + la (pH=4,62)	$(\mathrm{H_2SO_4};$ $6\mathrm{H_2O_2}$
		Дистилдиті на фоні (ДМ рН	8-Метилмер на фоні (ДМ рН 3,5) п нафт	NaOH (pH=	CH ₃ C	0,1 M 30 %
	1		Os			Os

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

100/10/2017 100/10/2017 100/10/2017 100/10/2017 100/10/2017 100/10/2017 100/201	a I- 0,3-2 [1, 2]		Відновники 3×10 ⁻⁴ [2, 80, 91]	Відновники 3×10 ⁻⁴ [2, 80, 91] Окисники, 3×10 ⁻⁴ 91] Си(II), Рb(II) 0,5 Fe, Au(III), 2×10 ⁻³ 2×10 ⁻³ 7×10 ⁻³ 0,5 Fe, Au(III), 0,5 Fe, Au(III), 1,0 Fe, Au(II), 1,0 Fe, Au(II	Відновники 3×10 ⁻⁴ [2, 80, 91] Окисники, 3×10 ⁻⁴ 91] Окисники, 3×10 ⁻³ 91] Сu(II), Pb(II) Pt(IV), 0,5 [88] MnO ⁻ , VO ³ , 0,03 Ti(IV), 5,0 > 0,01 мкт 5×10 ⁻³ Pd(II) 5×10 ⁻³ Pd(II), 1,0 Ru >10-кр. 4×10 ⁻⁵ Ru >10-кр. 4×10 ⁻⁵ Ru >10-кр. 0,1 Ru >10-кр. 0,1 Ru >10-кр. 0,1 Ru >10-кр. 0,1 (1, 2]
Метод визначення швидкості реакції	Спектрофотометрично (СФМ)-за зменшенням опт. густини (А) розчину: λ =488 нм; 3 М Н,SO ₄	СФМ-за реакцією NO ₂ ⁻ з α-нафтиламіном і сульфаніловою кислотою	СФМ-за зміною А продуктів окиснення Red. Реакцію проводять в спирті в спирті в спирті в ащетоні в 5%-ній H ₂ SO ₄ рH=1,7 рH=1,7 рH=2,3 рH=2,3 лно -	СФМ-за йод-крохмальною реакцією; pH=3,3 СФМ; pH=2.2 (H,SO.)	СФМ-за зменшенням А кармінової к-ти; λ=540 нм; pH=10
Клнсти Індикаторна реакція	Ce(IV) + HAsO ₂	NO ₃ ⁻ + α-нафтиламін	СІО ₃ - + Red, де Red- бензинід о-толідин фенолфгалеїн теграметилфенілендіамін лейкооснова: малахітового зеленого нітромалахітового зеленого нітромалахітового зеленого нітрояскравозеленого п-Фенілендіамін Апоморфін 3,3'-Диметилнафтидин MnO ₄ + HAsO ₂	BrO ₃ - + I- S ₂ O ₈ ²⁻ + 4-окси-3-	амінооснзосульфокислота Н ₂ O ₂ + кармінова к-та
Визначають	Os(VIII)	Os(IV)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(VIII)

A.4	9	, 88]	85- 38]	, 88]	, 82, -94]	2,	-81, 95]	[1]	, 88]	, 88]	83, 84, 90]	96]	[76	98	[66
табл.		[2.	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	6 [2:	[2 92		<u>5</u> <u>-8</u> <u>7</u> 2		[2]	[2;		<u>نت</u>	نتَ ا		نگ :
довження	5	$\begin{array}{c} 0,2-1,8\\ a) 2\times 10^{-3}\\ 6) 2\times 10^{-5}\end{array}$		6×10 ⁻⁴ -0,00	10-4	5×10^{-7} (0.03-1)×10 (0.5-60)×10		$\frac{2 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-4}}$ 0.04-0.2	0,3-1,5	4×10^{-4}	1×10^{-3}	4×10^{-4}	6×10^{-6}	1×10^{-3}	1×10^{-5}
IIpo;	4	Ι	Cu(II), Co(II), Ag, Co, Cr	Відновники	Ru > 150-кр., Se, Te, Re > 10000-кр. надл.	Ru>50-кр. надл.		1	I	Cu, Co, Fe	Al	Ru>300-кр. надл.	>300-кр. надл. Pt-металів	Co(II)	Co(II)
	3	СФМ-за йод-крохмальною реакцією; $\lambda=572$ нм	Хемілюмінесцентний: a) за часом певної інтенсивності свічення; б) за зростанням інтенсивності свічення	СФМ–за зменшенням А при λ=620 нм	СФМ-за зменшенням А метилового оранжевого, який окиснюється бромом; λ=530 нм	СФМ; амперометричний	Потенцю- чи амперометричний СФМ: A=530 нм СФМ	СФМ	СФМ-за зміною А продуктів окиснення	СФМ-за зміною А колоїду Ni; λ=536 нм: pH=5	Флуоресцентний; pH=6.1; 45°C	СФМ-за зменшенням А барвників; λ=530 або 520 нм; pH<2 (H,SO.)	Флуоресцентний; pH=9,3-9,6	СФМ-за зменшенням А	СФМ-за зменшенням А барвника; $\lambda = 535$ нм
	2	$ClO_{3} - I$	H_2O_2 + люцигенін	Ті(III) + Вікторія голубий В	BrO ₃ - AsO ₃ -	$AsO_{3}^{3-} + IO_{4}^{-}$	Н.О. + ціанокупрат(I) Нейттр. червоний + BrO. Н.О. + гільохінон	<u>H</u> O + орцинол H O + 1.3-диоксинафталін H.O. + о-фенілен ламін	$H_2O_2 + п-фенілендіамін$	$Ni(II) + H_2PO_2^{-1}$	${ m KBrO}_3$ + о-ванілін фурфуралгідразон	КВгО ₃ + нейтр. червоний або нейтр. фіолетовий	H_2O_2 + саліцилфлуорон	$AsO_{3}^{3} + IO_{-}^{3}$	$H_2O_2 + пірогалолфталеїн$
	1			(MIII)				Os(VIII)		Os(IV)	Os(IV)	Os(VIII)	Os(IV)	Os(VIII)	Os(VIII)

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

бл. А.4	9	[2, 83]				[2]				[100]		[90, 101]	[102, 103]	[104]	[105]	[106]	[107]	[108]	[109]
закінчення та	5	$2,5 \times 10^{-5}$		10^{-3}	10^{-5}	2×10^{-3}	10^{-3}	$1,7 \times 10^{-3}$	0,1	3×10^{-3}		3×10^{-4}	3,2×10 ⁻³ (aбo 6,8×10 ⁻³ , aбo 10,0×10 ⁻³)	3×10^{-6}	1×10^{-5}	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	7×10 ⁻⁵	2×10^{-3}
	4	Ru, Ir		:2	IVN		Ru, Pt	Ru	Pt-метали	Ru, Rh, Ir, Mn, Cr	CL	Рt-метали >40- кр. надл.	Ce(IV), Ru(III), Fe(III)	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	I
	3	Флуориметричний				СФМ				СФМ-за зменшенням А барвника; 3-550 или 2012 А б	∧−ооч диходиточи, рп~4,о	СФМ-аа зміною А продуктів окиснення; λ =500 нм; 0,5 М H,SO ₄ ; 90°С	СФМ-за зменшенням А барвника; λ=660 нм (або 555, або 600 нм відповідно) 0,1 М Н,SO ₄ ; 90°С	СФМ−за зменшенням А барвника; λ=665 нм	СФМ-за зменшенням А барвника; λ=620 нм	СФМ-за зменшенням А барвника; pH=6,0; λ=545 нм	СФМ-за зміною А продуктів окиснення; λ =540 нм; H,PO ₄ ; 90°C	Флуоресцентний; рН=11.1; 55°С	СФМ-за зменшенням А барвника; лужне середовище
	2	$Ce(IV) + HAsO_{2}$	BrO ₃ + азосполуки	BrO ₃ - + фенетидин	H,O, +I	NO ₃ - + I-	Fe(III) + Sn(II)	$K_{a}[Fe(CN)_{b}] + NaBrO_{2}$	$Ag^+ + Fe(II)$	$H_2O_2 + бромпірогалолпопили$	червонии	KBrO ₃ + хлоропохідні диантипірилфенілметану	KIO ₄ + метиленовий синій (або бутил родамін B, або Ніл синій)	$\mathrm{H_2O_2}+\mathrm{ranoutianin}$	$\mathbf{KBrO}_3 + \mathbf{raJIOIII}$ анін	КВrO ₃ + пірогалоловий червоний	KBrO ₃ + диантипірил-(п- диметиламіно)-фенілметан	КІО ₄ + о-ванілін саліцилол- гідразон	$\mathrm{KIO}_4 + \mathrm{x}$ лорофосфоназо-mA
	1									Os(VIII)		Os(IV)	Os(IV)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(VIII)	Os(IV)	Os(IV)	Os(IV)
Наукове видання

БОНІШКО Оксана Станіславівна, СОЛОВЕЙ-ВАНДЕРСТЕН Модюї Ларів Ольга Ігорівна, РИДЧУК Мар'яна Володимирівна, МИХАЛИНА Галина Мирославівна, КОРКУНА Ольга Ярославівна

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПЛАТИНІДІВ

Монографія

За загальною редакцією Врублевської Т. Я.

Редактор Габрук А. Коректор Бурка Ю. Комп'ютерне верстання Лобач Н.

Формат 70х100/16. Ум. друк. арк. 32,1. Тираж 300 пр. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка. вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції. Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.