

УДК 543.552:[546.944+547.556.33]

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Os(IV) ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ АЗОБАРВНИКА ОРАНЖЕВОГО Ж

П. Ридчук¹, М. Ридчук², О. Коркуна¹, Т. Врублевська¹

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

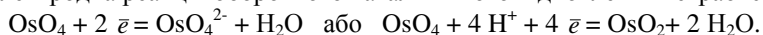
²Державний науково-дослідний контрольний інститут
ветпрепаратів та кормових добавок,
вул. Донецька, 11, 79019 Львів, Україна
e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com

Розроблено чутливу методику ($C_H = 3,8 \times 10^{-8}$ М) вольтамперометричного визначення Os(IV) з використанням азобарвника оранжевого Ж. Виявлено ефект стрімкого зростання (~ в 20 разів) піка каталітичних струмів водню у розчинах Os(IV) за наявності оранжевого Ж на фоні 0,3 М натрій хлориду при рН 1,0 та швидкості накладання напруги поляризації 1,0 В/с. Максимальне зростання піка каталітичних струмів водню в розчинах Os(IV) простежується починаючи з 50-кратного концентраційного надлишку оранжевого Ж. Цей ефект спричинений додатковим каталітичним впливом (співкаталітичним ефектом) продуктів відновлення азобарвника оранжевого Ж, адсорбованих на включеннях металічного осмію на ртутному краплинному електроді. Вольтамперограму розчину одержують в діапазоні потенціалів $-0,5 - -1,5$ В, а визначення вмісту осмію проводять за висотою піка каталітичних струмів водню за потенціалу $-1,16$ В. Прямолінійна залежність аналітичного сигналу від концентрації осмію(IV) в розчині простежується в концентраційних межах $2,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-6}$ М. Розроблена вольтамперометрична методика дає змогу визначати мікрограмові кількості осмію, проста у виконанні та доступна в плані апаратурного забезпечення.

Ключові слова: вольтамперометрія, осмію(IV), оранжевий Ж, азобарвник.

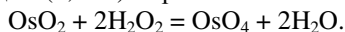
Контроль вмісту осмію в мінеральній сировині, рудах, промислових продуктах є важливим практичним завданням аналітичної хімії платиноїдів. Осмію належить до найдорожчих платиноїдів та найбільш розсіяних у земній корі елементів і трапляється у природі в мінералах сумісно з іридієм, у метеоритах та мідно-нікелевих сульфідних рудах, які містять платиноїди. Метали платинової групи також містяться в гірських породах, рудах та продуктах їхньої переробки сумісно з численними супутніми елементами, співвідношення та концентрації яких змінюються в широких межах. Як наслідок, визначення малих та слідових кількостей платиноїдів у складних природних та промислових об'єктах залишається актуальним завданням аналітичної хімії. Тому наша мета – розробити чутливу методику вольтамперометричного визначення осмію з використанням азобарвника оранжевого Ж, який зарекомендував себе як перспективний спектрофотометричний реагент для визначення осмію [1].

Вольтамперометричні методики визначення металів VIII групи нерівномірно розподілені між усіма її представниками. Характерною особливістю металів платинової групи є здатність спричиняти каталітичні струми водню на поверхні р.к.е. внаслідок зменшення перенапруги виділення водню. Цей ефект є основою переважної більшості сучасних вольтамперометричних методик визначення металів платинової групи, однак для осмію їх розроблено найменше. На відміну від інших платинових металів, для вольтамперометричних методів визначення осмію найбільш характерна електродна реакція оборотного каталітичного відновлення тетраоксиду:



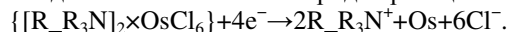
У найновіших методиках для окиснення осмії діоксиду до осмії тетраоксиду в приелектродному шарі застосовують низку окисників, зокрема, натрій бромат [2], гідроген пероксид [3]. У праці [2] показано, що визначення ультрамікрокількостей осмію за каталітичною хвилею $\text{Os(VIII)} \leftrightarrow \text{Os(VI)}$ можливе одночасно з іонами рутенію ($\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$), купруму ($\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$) та плюмбуму ($\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(0)}$).

Однак кращими метрологічними характеристиками володіє методика визначення осмію за каталітичною хвилею оборотного відновлення OsO_4 на фоні 1 мМ H_2SO_4 [3]: $\text{OsO}_4 + 4 \bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, у якій продукт оборотно окиснюється гідроген пероксидом (0,4 М) за рівнянням:



Цю систему автори праці [3] запропонували використовувати як для осцилополярографічного, так і для інверсійно-вольтамперометричного різновидів методу. Межа визначення Os(IV) методом осцилополярографії дорівнює $2,1 \times 10^{-9}$ М ($S_r = 9,9\%$), варіант інверсійно-вольтамперометричного визначення незначно переважає за чутливістю: $8,0 \times 10^{-10}$ М ($S_r = 11,5\%$). Обидва варіанти характеризуються надзвичайно широким інтервалом визначуваних концентрацій: $2,1 \times 10^{-8} - 3,90 \times 10^{-3}$ М (осцилополярографічний варіант), та $4,7 \times 10^{-10} - 3,24 \times 10^{-4}$ М (інверсійно-вольтамперометричний варіант).

Підвищення чутливості та селективності вольтамперометричних методик часто досягають унаслідок використання різних класів органічних аналітичних реагентів. Відома спроба застосувати концентрування осмію у вигляді іонних асоціатів на поверхні карбон-пастового електрода [4]. В основі вольтамперометричної методики лежить така електродна реакція:



Хоча, порівняно з описаною методикою [3], остання не характеризується високою чутливістю ($5,0 \times 10^{-9}$ М) та широким інтервалом визначення ($1,0 \times 10^{-8}$ М – $6,0 \times 10^{-7}$ М), проте дає змогу визначати Os(IV) одночасно з Ir(III) та Pt(IV) . Проте завдання визначення осмію за наявності інших платинових металів залишається актуальним.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реагенти

Усі реактиви, які використовували під час експерименту, мали кваліфікацію “ч.д.а.” та “х.ч.”. Стандартний розчин Os(IV) (H_2OsCl_6) готували розчиненням у концентрованій хлоридній кислоті точної наважки OsO_4 (“ч.д.а.”), що зберігався в герметично запаянній скляній ампулі, за модифікованою методикою [5]. Оскільки хлоридним комплексам осмію, навіть порівняно з аналогічними комплексами платиноїдів, характерна значно вища кінетична інертність, то отриманий розчин

витримували впродовж місяця для повного відновлення Os(VIII) до Os(IV) та перетворення останнього у форму $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Робочі розчини Os(IV) готували розведенням аліквоти вихідного стандартного розчину в 1 М НСІ, оскільки саме така процедура розведення дає змогу уникнути гідролізу [6] та забезпечує домінування іона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (93 % Os(IV) перебуває в розчині саме у такій формі [7]).

Додатково ми спектрофотометрично підтвердили існування Os(IV) в одержаних розчинах саме у формі іона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$: за порівнянням електронних спектрів поглинання приготованого розчину з літературними даними [6, 8–10].

Значна леткість осмії тетроксиду не дає змоги гарантувати відсутність його втрат під час відновлення хлоридною кислотою, тому точну концентрацію одержаних розчинів Os(IV) визначали методом йодометричного титрування, згідно з методикою [11]. Використана методика визначення Os(IV) у стандартних хлоридних розчинах полягає у відновленні хлоридних комплексів Os(IV) до Os(III) під час взаємодії з надлишком КІ у середовищі розведеної сульфатної кислоти. Кількість йоду, виділеного внаслідок реакції з Os(IV), відповідає кількості останнього в аліквоті. Виділений I_2 ми титрували розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, попередньо стандартизованим за $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Спосіб визначення точки еквівалентності ми замінили з візуального на потенціометричний: з використанням індикаторного платинового електрода та аргентумхлоридного електрода порівняння (рис. 1). Така модернізація методики [11] пов'язана з тим, що спосіб потенціометричного титрування дає змогу з більшою точністю визначати концентрацію розведеного розчину Os(IV). Крім того, можна зменшити аліквоту вартісного розчину Os(IV), затрачену на титрування. Отже, розрахована концентрація робочого розчину осмію(IV) дорівнює $5,38 \times 10^{-3}$ М.

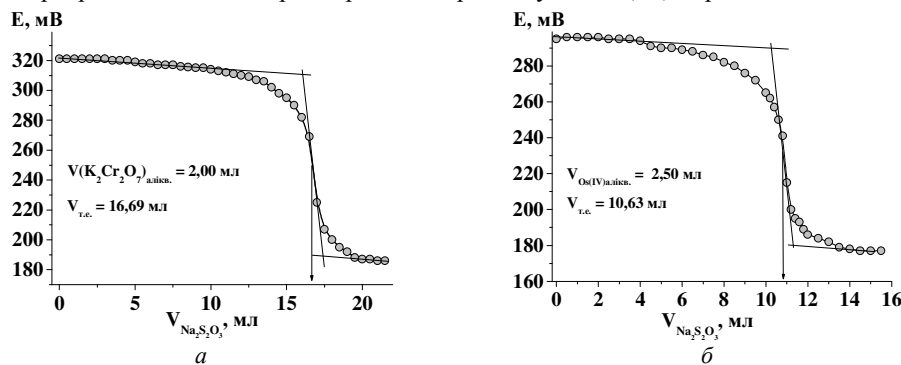


Рис. 1. Криві йодометричного потенціометричного титрування розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ аліквот $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (а) та $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (б) ($C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,78 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,28 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ М, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10$ мл, $\omega_{\text{KI}} = 10\%$, $V_{\text{KI}} = 5$ мл)

Оранжевий Ж (ОЖ, кислотний оранжевий 10; С.І. 16230) – натрієва сіль 7-гідрокси-8-фенілазо-1,3-нафталендисульфокислоти. Це оранжево-червоний порошок, який добре розчинний у воді (109 г/л). Інтервал переходу забарвлення ОЖ рН = 11,5–14,0 [1]. Структурну формулу ОЖ наведено на рис. 2, а.

Вихідний розчин ОЖ з концентрацією $\sim 10^{-3}$ М готували шляхом розчинення точної наважки реактиву кваліфікації “ч.д.а.” (Шосткінського заводу хімреактивів, Україна) у дистильованій воді. Чистоту реактиву перевіряли спектрофотометрично,

розраховуючи концентрацію азобарвника за законом Бугера–Ламберта–Бера, після вимірювання оптичної густини розчину при $\lambda_{\max} = 478 \text{ нм}$ ($\epsilon_{478 \text{ нм}} = 2,0 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), згідно з описом у праці [12]. Відповідний електронний спектр світлопоглинання вихідного розчину ОЖ зображено на рис. 2, б. Після проведення відповідних розрахунків визначено, що вміст основного компонента в реактиві дорівнює 77,4 %. Іншими компонентами можуть бути, наприклад, неорганічні солі, що утворюються в процесі багатадійного синтезу ОЖ, або ж це залишки насичених розчинів неорганічних солей, з яких цей барвник викристалізовують (висолюють). Робочі розчини ОЖ готували розведенням аліквоти вихідного розчину в дистильованій воді.

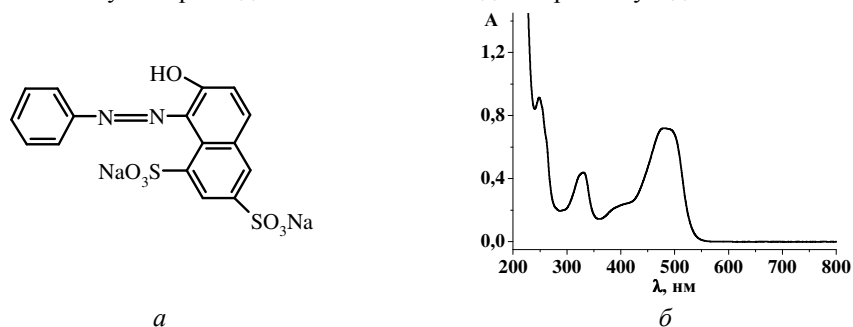


Рис. 2. Структурна формула азобарвника оранжевого Ж (а) та електронний спектр світлопоглинання його розчину (б) ($C_{\text{ОЖ}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ М}$, $\mu = 0,1 \text{ М}$, $\text{pH} = 1,0$, $l = 1 \text{ см}$).

Обладнання

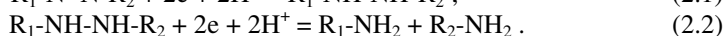
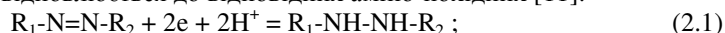
Вольтамперометричні дослідження проводили на осцилополярографі МТех ОВА-410. Прилад і програмне забезпечення до нього розроблені на кафедрі аналітичної хімії ЛНУ ім. І. Франка [13]. У роботі використовували триелектродну комірку, в якій індикаторним електродом був ртутний крапельний електрод (р.к.е.), електродом порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.), а допоміжним електродом – платиновий. Вольтамперограми знімали за кімнатної температури ($\sim 20^\circ \text{C}$). Розчинений кисень з досліджуваних розчинів усували барботуванням очищеного аргону впродовж 10 хв.

Світлопоглинання вимірювали на спектрофотометрі ULAB 108 UV в кюветах з $l = 1,0 \text{ см}$.

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі-мільвольтметрі рН-673 М за допомогою скляного та аргентумхлоридного електродів. Потрібне значення рН створювали додаючи 1 М розчини HCl та NaOH (рН 1,0–3,0; фоновий електроліт – NaCl); CH_3COOH та NaOH (рН 3,5–7,0; фоновий електроліт CH_3COONa); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та HCl (рН 7,0–10,0; фоновий електроліт NH_4Cl); HCl та NaOH (рН 2,0–9,0; фоновий електроліт – H_3PO_4), залежно від завдання експерименту.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За полярографування розчинів ОЖ в усьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища (рН 1,0–10,0) на вольтамперограмах простежується лише роздвоєний катодний пік (рис. 3), якому, згідно з літературними даними [11], відповідає двостадійне електрохімічне відновлення азогрупи органічного реагента. Продуктом першої стадії (2.1) електрохімічного відновлення є гідразо-похідне, яке на другій стадії (2.2) далі відновлюється до відповідних аміно-похідних [11]:



Автори [14] також наголошують, що ймовірним є поетапне приєднання кожного з чотирьох електронів та іонів гідрогену, що простежувалось під час одержання вольтамперограм розчинів ОЖ в інтервалі рН 3–4 (рис. 3, а).

Додатково ми також підтвердили поетапне перенесення електронів за розрахованими значеннями n_{α} для першого катодного піка ОЖ. Кількість електронів (n_{α} , табл. 1), які беруть участь у відновленні азогрупи ОЖ, розраховували за висхідною ділянкою катодного піка за напівлогарифмічною залежністю $I_g(\Delta I/I) - E_k$.

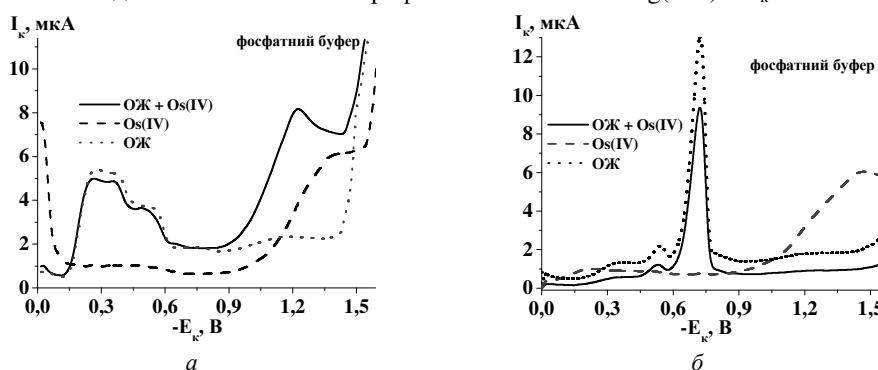


Рис. 3. Вольтамперограми розчинів ОЖ, Os(IV) та Os(IV) за наявності ОЖ: а – рН = 3,0; б – рН = 5,0 ($C_{OJ} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $C_{Os(IV)} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Таблиця 1

Значення n_{α} для катодних піків ОЖ без та за наявності Os(IV) в середовищі досліджуваних фонових електролітів ($C_{Os(IV)} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $C_{OJ} = 5,0 \times 10^{-5}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Фоновий електроліт	Перший пік ОЖ		Другий пік ОЖ	
	без Os(IV)	за наявності Os(IV)	без Os(IV)	за наявності Os(IV)
рН 2,0	1	1	?*	?*
рН 5,0 _{ацет. бвф.}	1	1	1	1
рН 5,0 _{фосфат. бвф.}	1	1	1	1
рН 9,0 _{аміач. бвф.}	1	1	2	2
рН 9,0 _{фосфат. бвф.}	1	2	1	1

* Неможливо визначити через накладання першого піка ОЖ.

Розраховані значення кількості електронів для піків ОЖ за наявності в розчині Os(IV) також підтверджують, що наявність платиноіда не призводить до змін механізму відновлення азореагента (табл. 1). Винятком є лише лужне середовище (рН 9,0), у якому простежується обернена зміна кількості електронів.

З рис. 3 легко зауважити, що зі зменшенням кислотності середовища в розчинах ОЖ за наявності іонів Os(IV) простежується зменшення піка азогрупи. Відсутність нових катодних піків на вольтамперограмах розчинів ОЖ за наявності Os(IV) свідчить про ймовірний перебіг окисно-відновної реакції, внаслідок якої відбувається окиснення азогрупи оранжевого Ж. Про проходження окисно-відновної реакції з утворенням електронеактивної форми осмію свідчить також зменшення піка каталітичних струмів водню в розчинах Os(IV) за наявності ОЖ (рис. 3, б). Отже, можна припустити, що зі зростанням рН утворюється така форма існування Os(IV), яка спричиняє (окиснює чи каталізує) окиснення азогрупи ОЖ, крім того, автори [15]

описали здатність ОЖ до окиснення таким відносно слабким окисником, як кисень повітря.

Зниження висоти катодного піка ОЖ за наявності Os(IV) можна використовувати як аналітичний сигнал під час розроблення вольтамперометричної методики, проте така методика вимагатиме одержання додаткової вольтамперограми розчину ОЖ для визначення відносного зниження піка азогрупи, а також не володітиме достатньою чутливістю визначення. Як бачимо з рис. 3, а, зниження піка відновлення ОЖ за наявності осмію(IV) є незначним порівняно з піком каталітичних струмів водню (КСВ). Варто також зауважити, що пік КСВ за наявності ОЖ у розчинах Os(IV) є вищим, а також більш чітким, що полегшує вимірювання його висоти. Тому розроблення методики вольтамперометричного визначення Os(IV) з використанням ОЖ найбільш доцільно саме за вимірюванням висоти піка КСВ.

Як видно з рис. 3, а, піки КСВ у розчинах Os(IV) за наявності ОЖ простежуються при потенціалах менш від'ємних, ніж за відсутності азореагента. Це може свідчити про додатковий каталітичний вплив ОЖ на процес виділення водню на відновленому осмію (включення металічного осмію на поверхні р.к.е.).

З метою використання цього ефекту в аналітичних цілях його досліджено в усьому інтервалі рН розчину. Як бачимо з рис. 4, за значень рН $\leq 3,0$ простежується зростання піків КСВ, а максимальне зростання – за рН 1,0. Висота піка КСВ у розчинах осмію(IV) за наявності ОЖ, аналогічно як і для Os(IV), значно залежить від кислотності середовища (рис. 4).

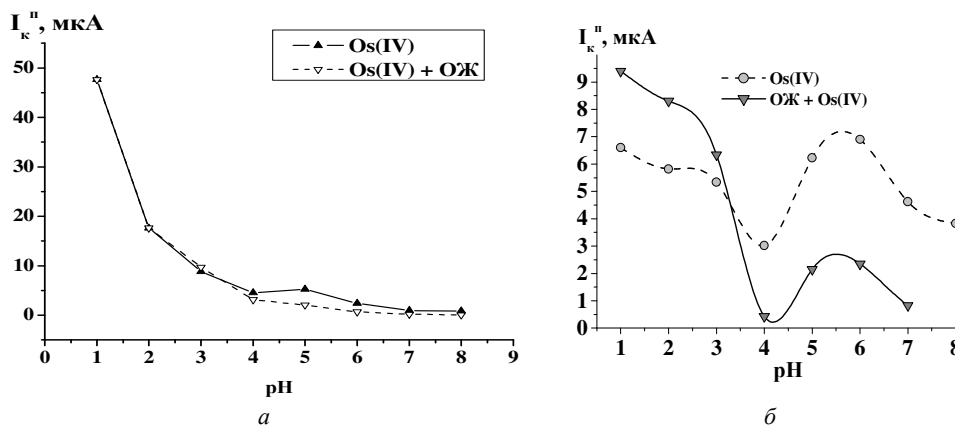


Рис. 4. Залежність струму піка КСВ в розчинах Os(IV) за наявності та за відсутності ОЖ від кислотності середовища: а – фосфатний буфер; б – NaCl + HCl (рН 1,0–3,0), CH₃COONa + CH₃COOH (рН 4,0–7,0), NH₄Cl + NH₃×H₂O (рН 8,0–10,0) (C_{ОЖ} = 5,0×10⁻⁵ М, C_{Os(IV)} = 5,0×10⁻⁵ М, μ = 0,3 М, V = 1,0 В/с)

Методику визначення Os(IV) за піками КСВ доцільно розробляти за максимальної концентрації іонів гідрогену (рН 1,0). Найбільш перспективним, на нашу думку, є дослідження можливості визначення осмію(IV) за каталітичними струмами водню на фоні NaCl + HCl, оскільки саме такий фон забезпечує максимальне значення аналітичного сигналу (рис. 4, б).

Для розробки вольтамперометричної методики визначення осмію(IV) за висотою піка КСВ необхідно визначити, за якого надлишку ОЖ простежується максимальне зростання цього піка. Як бачимо із залежності, наведеної на рис. 5, пік

КСВ перестає збільшуватися за концентрації ОЖ, що в 50 разів перевищує концентрацію Os(IV). Подальше збільшення надлишку ОЖ спричиняє незначне зменшення піка КСВ. Проте зменшення висоти становить лише 0,5 % від абсолютного значення висоти, тому на правильність результатів визначення це не вплине, оскільки допустима похибка методу дорівнює $\pm 5\%$.

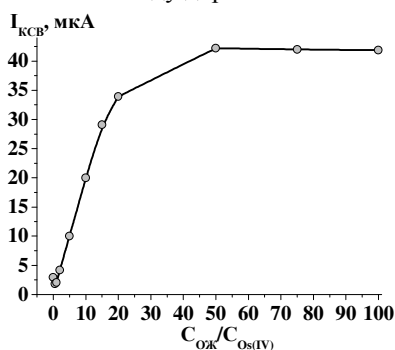


Рис. 5. Залежність висоти піку КСВ в розчинах Os(IV) від концентрації ОЖ ($C_{Os(IV)} = 4,15 \times 10^{-6}$ М, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с, $pH = 1,0$)

Встановивши оптимальний надлишок органічного реагента, ми досліджували інтервал концентрацій Os(IV), в якому простежуватиметься лінійність аналітичного сигналу від концентрації платиноїда. Як бачимо з градуувального графіка (рис. 6), пряму лінійне зростання піка КСВ простежується в концентраційних межах Os(IV), що перевищують один порядок.

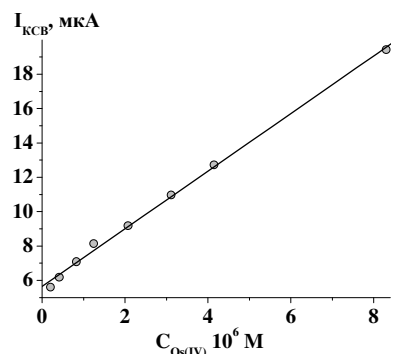


Рис. 6. Градуувальний графік вольтамперометричного визначення Os(IV) за наявності ОЖ ($C_{OJ} = 1,0 \times 10^{-4}$ М, $pH = 1,0$, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Метрологічні характеристики запропонованої методики вольтамперометричного визначення Os(IV) наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Os(IV) з використанням ОЖ ($C_{OJ} = 1,0 \times 10^{-4}$ М, $pH = 1,0$, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с)

Межі лінійної залежності, моль/л	$2,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-6}$
Рівняння градууваного графіка	$I_k^n = 5,64 + 1,68 \times 10^5 C_{Os(IV)}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9986
Межа виявлення C_{min} , моль/л	$3,8 \times 10^{-8}$

Методика вольтамперометричного визначення Os(IV) з використанням оранжевого Ж: в хімічну склянку, ємністю 40 мл, вносять аліквоту досліджуваного розчину, що містить 1,0–40,0 мкг Os(IV), додають 2,0 мл $2,5 \times 10^{-3}$ М розчину оранжевого Ж, 4,0 мл 2 М NaCl та доливають дистильовану воду до ~15–20 мл. Потім встановлюють рН 1,0 (уникаючи переведення рН в лужну область). Після цього розчин переносять у мірну колбу ємністю 25,0 мл та доливають до позначки дистильованою водою. Одержаний розчин переносять у полярографічну комірку, усувають розчинений кисень барботуванням очищеним аргоном та знімають вольтамперограму в діапазоні потенціалів $-0,5$ – $-1,5$ В. Вмісту осмію визначають за висотою піка каталітичних струмів водню при потенціалі $-1,16$ В.

За метрологічними характеристиками запропонована методика не поступається відомим методикам визначення осмію за піками каталітичних струмів (за винятком методик з попереднім концентруванням). Порівняно з розробленою спектрофотометричною методикою визначення Os(IV) з використанням цього ж азобарвника [16] методика вольтамперометричного визначення є дещо чутливішою (для спектрофотометричного визначення $C_{\min} = 5,3 \times 10^{-8}$ М).

Розроблена вольтамперометрична методика характеризується задовільною селективністю щодо іонів неблагородних металів (табл. 3).

Таблиця 3

Максимально допустимі надлишки іонів металів для вольтамперометричного визначення Os(IV) з використанням ОЖ ($C_{\text{ОЖ}} = 1,0 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{Os(IV)}} = 4,2 \times 10^{-6}$ М, рН = 1,0, $\mu = 0,3$ М, V = 1,0 В/с)

Сторонній іон	Os(IV) : іон	Сторонній іон	Os(IV) : іон
Ca(II)	1 : 50	Ni(II)	1 : 10
Ba(II)	1 : 50	Co(II)	1 : 10
Al(III)	1 : 30	Mn(II)	1 : 10
Cd(II)	1 : 10	Pb(II)	1 : 10
Cu(II)	1 : 10	Fe(III)	1 : 10

На жаль, вольтамперометричному визначенню осмію(IV) з використанням ОЖ заважають усі платинові метали. З'ясовано, що значний заважаючий вплив проявляється уже за концентраційного співвідношення Os : Me = 1 : 0,1.

Зважаючи на невисоку селективність щодо металів платинової групи, ми вважаємо, що застосування запропонованої нами методики для аналізу складних реальних об'єктів є можливим лише після відгонки осмію у вигляді OsO₄ та поглинання хлоридною кислотою за наявності етанолу, як описано в монографії [6].

Отже, запропонована методика осцилополярографічного визначення Os(IV) з використанням азобарвника оранжевого Ж характеризується достатньою чутливістю та селективністю, є простою та доступною для виконання.

1. Ридчук М. В. Кислотні моноазобарвники як реагенти для спектрофотометричного визначення осмію(IV) в присутності платиноїдів: дис. канд. хім. наук: 02.00.02. Ужгород, 2010. 96 с.

2. *Locatelli C.* Simultaneous determination of osmium, ruthenium, copper and lead by electrocatalytic voltammetry application to superficial waters // *Microchem. J.* 2012. Vol. 102. P. 54–60.
3. *Сечина А. А., Колпакова Н. А.* Определение содержания осмия в рудах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии // *Изв. Томск. политехн. ун-та.* 2006. Т. 309. № 6. С. 81–84.
4. *Svancara I., Gal'ik M., Vyt'ras K.* Stripping voltammetric determination of platinum metals at a carbon paste electrode modified with cationic surfactants // *Talanta.* 2007. Vol. 72. P. 512–518.
5. *Turner A. G., Clifford A. F., Ramachandra Rao C. N.* Crystallographic Data. 174. Potassium Hexachloro-osmate, K_2OsCl_6 , and Potassium Hexabromo-osmate, K_2OsBr_6 // *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30. N. 10. P. 1708–1709.
6. *Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М.* Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
7. *Москвин Л. Н., Шматко А. Г.* Кинетика реакций замещения лигандов $[OsCl_6]^{2-}$ и $[Os(H_2O)Cl_5]$ в растворах HCl // *Журн. неорг. хим.* 1988. Т. 33. № 3. С. 1229–1234.
8. *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.
9. *Буслаева Т. М., Симанова С. А.* Состояние платиновых металлов в солянокислых растворах. Рутений, Осмий // *Коорд. хим.* 2000. Т. 26. № 6. С. 403–411.
10. *Хвостова В. П., Кадрова Г. И., Алимарин И. П.* Исследование состояния осмия(IV) в солянокислых растворах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. № 11. С. 2418–2422.
11. *Vrublevska T., Rydchuk M., Bonishko O., Mykhalyna G.* 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.
12. Аналитическая химия синтетических красителей / [под ред. К. Венкатарамана; пер. с англ.] Л.: Химия, 1979. 576 с.
13. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
14. *Бейзер М.* Органическая электрохимия: В двух кн. / под ред. и Х. Лунда. пер. с англ. // В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988.
15. *Kulla H. G., Klausener F., Meyer U.* 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.
16. *Rydchuk M., Vrublevska T., Korkuna O., Volchak M.* 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.

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Os(IV)
WITH THE USE OF AZO DYE ORANGE G****P. Rydchuk¹, M. Rydchuk², O. Korkuna, T. Vrublevska***¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;**²State Scientific Research Control Institute of Veterinary
Medical Products and Feed Additives,
Donetska Str., 11, 79019 Lviv, Ukraine
e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com*

The sensitive method for Os(IV) voltammetric determination ($LOD = 3.8 \times 10^{-8}$ M) using azo dye Orange G has been elaborated. The method is based on the rapid growth (up to ~20 times) of the peak of catalytic hydrogen currents in Os(IV) solutions in the presence of Orange G on the background of 0.3 M sodium chloride at pH 1.0 and at 1.0 V/s polarization voltage sweep rate. The maximum increase of catalytic hydrogen currents peak in the solutions of Os(IV) is observed starting from 50-fold excess of the concentration of Orange G. This effect is caused by the additional catalytic influence (co-catalytic effect) of the product of azo dye Orange G reduction adsorbed on osmium metallic inclusions on dropping mercury electrode. Two-stage mechanism of azo group electrochemical reduction has been confirmed for azo dye Orange G. It has been established that the transfer of every electron occurs in sequence on every stage of electrochemical reduction. It has been demonstrated that the nature of background electrolyte, medium acidity (in pH range from 1.0 to 10.0) as well as the presence of Os(IV) in Orange G solutions does not result in the alteration of the mechanism of azo dye electrochemical reduction. The voltammograms of solutions are obtained in the range of potentials $-0.5 - -1.5$ V, and determination of osmium content is carried out according to the high of peak of catalytic hydrogen currents at the voltage of -1.16 V. The linearity range for the analytical signal depending on osmium(IV) concentration in the solution is observed for the concentration within $2.0 \times 10^{-7} - 8.0 \times 10^{-6}$ M. The developed voltammetric method provides the determination of osmium microgram quantities, is easy performed and available in terms of hardware support.

Key words: voltammetry, osmium(IV), Orange G, azo dye.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017