

## Použití oscilografické polarografie v kvantitativní analýze (XVI) Stanovení ruthenia a osmia

P. BERAN, M. BURIAN, J. DOLEŽAL

*Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,  
Praha*

V předchozích sděleních byla uvedena možnost oscilopolarografického stanovení platinových kovů [1—3]. Zvláštní pozornost byla věnována stanovení rhodia v prostředí kyseliny chlorovodíkové a chloridu sodného. V této práci je popsán postup stanovení zbývajících platinových kovů ruthenia a osmia.

### Experimentální část

#### *Reagencie a aparatura*

Roztok soli čtyřmocného ruthenia byl připraven z kovového ruthenia (n. p. Safina) [4—6].

Kyselina hexachloroosmičitá byla připravena z kovového osmia (n. p. Safina) [7].

Ostatní roztoky platinových kovů byly připraveny rozpuštěním příslušných solí v redestilované vodě.

Roztok  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M-Nb<sup>V</sup> byl získán rozpuštěním taveniny 0,17 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s 2,5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> v 20 % roztoku (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a zředěním destilovanou vodou na objem 50 ml [8]. Roztok šťavelanu amonného, ve kterém se tavenina rozpouští, musí být dostatečně koncentrovaný, jinak dojde k okamžité hydrolýze.

Veškerá měření, v předložené práci uvedená, byla provedena na polaroskopu Křížík P 576 s mechanickým odtrhovačem kapek rtuti.

Při měření [9, 10] depolarizačních potenciálů bylo použito oddělené nasycené kalomelové elektrody jako srovnávací, v ostatních případech grafitové elektrody.

### Výsledky a diskuse

#### *Stanovení ruthenia*

Na křivkách funkce  $dE/dt = f(E)$  se ruthenium projevuje při oscilopolarografickém studiu v 1 M-HCl trnem na anodické části křivky při  $-1,20$  V ( $Q$  0,75). (Obr. 1.)

Při měření výšky trnu bylo použito referentní grafitové elektrody. Rtuťové anody není možno při analýze platinových kovů použít, neboť jako kov méně ušlechtilý reaguje s přítomnými ionty, takže se koncentrace příslušného kovu v roztoku snižuje a povrch rtuťové anody se povléká vrstvičkou vyloučeného kovu.

Ke stanovení ruthenia se jako elektrolýt nejlépe hodí buď 0,6 M kyselina

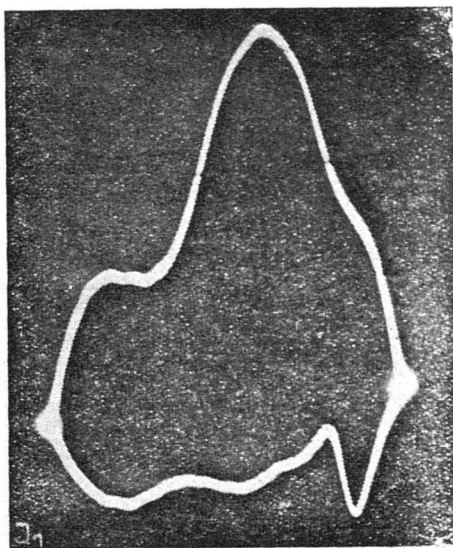
chlorovodíková, nebo 1 M kyselina chloristá. Jestliže koncentrace ruthenia nepřesahuje hodnotu  $4 \cdot 10^{-5}$  M-Ru, jeví se použití kyseliny chloristé jako nejvhodnější. Jestliže však analyzovaný roztok obsahuje více než  $20,2 \mu\text{g}$  ruthenia na 5 ml roztoku, vhodnější je použití kyseliny chlorovodíkové. Jak bylo pokusy dokázáno, je možno v tomto prostředí stanovit  $2\text{--}40 \mu\text{g}$  ruthenia v 5 ml roztoku, kdy je výška trnu ruthenia lineárně závislá na koncentraci ruthenia v roztoku.

Vzhledem k tomu, že výška trnu ruthenia je ovlivněna přítomností neutrálních solí, jež mohou při každém stanovení analyzovaný prvek doprovázet, byl do základního elektrolytu přidán NaCl. Při kvantitativním měření, kdy se výška trnu měří světelnou osou, lze použít metody kalibrační křivky nebo standardního přídávku. Použití metody kalibrační křivky však předpokládá znalost koncentrace doprovodných prvků a solí ve vzorku, aby proměření kalibrační křivky mohlo být prováděno za stejných podmínek jako měření ve vlastním vzorku. Nelze-li tuto podmínku splnit, může být toto měření zatíženo značnou chybou, takže v takovém případě je výhodnější a také rychlejší použití metody standardního přídávku.

Při stanovení ruthenia v syntetických vzorcích bylo použito následujícího pracovního postupu:

Do 10 ml kádinky se odpipetuje tolik analyzovaného vzorku, aby obsah ruthenia byl přibližně  $3\text{--}40 \mu\text{g}$  Ru (v případě  $\text{HClO}_4$   $1,5\text{--}20 \mu\text{g}$  Ru). Do roztoku se přidají 3 ml 1 M-HCl, obsahující 0,1 M-NaCl (nebo 2,5 ml 2 M-HClO<sub>4</sub> obsahující 0,1 M-NaCl) a doplní se destilovanou vodou na objem 5 ml. Po promíchání se připravený roztok na dobu 5 minut odstaví a po této době oscilopolarograficky analyzuje. Koncentrace ruthenia se odečte po změření výšky trnu z kalibrační křivky.

Při měření metodou standardního přídávku se současně stejným způsobem připraví druhý roztok. Před zředěním vodou se do něho přidá standardní přídavek a měří se stejným způsobem jako samotný analyzovaný roztok. Množství ruthenia se vypočítá podle vztahu



Obr. 1. Oscilopolarografická křivka  $dE/dt = f_1(E)$  ruthenia v 1 M-HCl;  $2 \cdot 10^{-5}$  M-Ru.

$$x = \frac{s \cdot h_x}{h_s},$$

- kde  $x$  = množství ruthenia v analyzovaném vzorku v  $\mu\text{g}$ ,  
 $s$  = množství ruthenia v  $\mu\text{g}$  přidaného standardního přídatku,  
 $h_x$  = výška trnu vzorku,  
 $h_s$  = rozdíl výšky trnu vzorku a vzorku se standardním přídatkem.

Ruthenium je jedním z prvků, který se objevuje ve štěpných produktech jaderného paliva. Po jejich úpravě a izolaci se vždy vyskytuje ve srovnatelné koncentraci s niobem, zirkonem a uranem. Z těchto prvků ovlivňují výšku trnu zejména zirkon a niob, jsou-li v roztoku obsaženy v koncentraci již  $10^{-5}$  M.

Rušivý vliv zirkonu se v koncentracích  $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$  M-Zr podařilo odstranit přídatkem šťavelanu amonného, jehož koncentrace byla v analyzovaném roztoku upravena na  $10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$  M v případě použití kyseliny chlorovodíkové, nebo na  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  M při použití kyseliny chloristé jako nosného elektrolytu. Rušivý vliv niobu lze rovněž do určité míry potlačit přidáním šťavelanu amonného.

Uranylvé ionty ovlivňují, tj. snižují výšku trnu ruthenia teprve tehdy, jsou-li v roztoku přítomny v koncentraci vyšší než  $5 \cdot 10^{-4}$  M- $\text{UO}_2^{2+}$ . Jak vyplynulo z řady pokusů, nepodařilo se jejich rušivý vliv odstranit ani při použití nejrůznějších stínících činidel. Výsledky těchto pokusů jsou shrnuty v tab. 1 a 2.

Ruthenium se od ostatních složek štěpných produktů, rozpuštěných v kyselině dusičné, odlišuje vytřepáním do tributylfosfátu. Současně s rutheniem se vytřepávají již zmíněné prvky — zirkon, niob a uran. Po odstranění tributylfosfátu zůstává ruthenium ve formě nitrosylnitrátů a nitrosylnitritů, které

Tabulka 1

Stanovení ruthenia v 0,6 M-HCl s 0,1 M-NaCl. Měřeno metodou kalibrační křivky (objem 5 ml)

Dáno Ru v $\mu\text{g}$	Dáno v $\mu\text{g}$		Nalezeno Ru v $\mu\text{g}$	Chyba v $\mu\text{g}$ Ru	Chyba v %
	Zr	U			
2,5	—	—	2,45	-0,05	-2,00
5,0	—	—	4,90	-0,10	-1,98
10,1	—	—	10,30	+0,20	+1,98
40,4	—	—	40,80	+0,40	+1,00
2,5	45,6	—	2,60	+0,10	+4,00
3,4	—	119,0	3,55	+0,15	+4,40
5,0	228,0	119,0	4,80	-0,20	-3,96
10,1	228,0	595,0	9,70	-0,40	-3,96
20,2	—	595,0	19,90	-0,30	-1,47
20,2	228,0	595,0	19,70	-0,50	-2,47
40,4	228,0	—	37,00	-3,40	-8,40
40,4	—	119,0	38,50	-1,90	-4,70

Tabulka 2

Stanovení ruthenia v 1 M-HClO<sub>4</sub> s 0,1 M-NaCl. Měřeno metodou standardního přídávku

Dáno Ru v µg	Dáno v µg			Nalezeno Ru v µg	Chyba v µg Ru	Chyba v %
	Nb	Zr	U			
1,3	—	—	—	1,35	+0,05	+4,00
3,4	—	—	—	3,50	+0,10	+2,94
15,2	—	—	—	15,05	-0,15	-1,00
20,2	—	—	—	19,95	-0,25	-1,24
1,3	4,6	228,0	23,8	1,25	-0,05	-4,00
1,3	—	456,0	1190,0	1,40	+0,10	+8,00
2,5	23,3	456,0	—	2,85	+0,35	+14,00
5,0	—	—	1190,0	4,90	-0,15	-2,97
6,8	—	456,0	1190,0	7,00	+0,20	+2,94
10,1	232,0	228,0	23,8	10,18	+0,08	+0,79
2,5	Os	—	38,0	2,30	-0,20	-8,00
5,0	Os	—	38,0	5,30	+0,30	+6,00
10,1	Os	—	10,8	10,80	+0,70	+6,90
20,2	Os	—	38,0	19,40	-0,80	-4,00
10,1	Pd	—	293,0	10,50	+0,40	+3,96
10,1	Al	—	1348,0	10,85	+0,75	+7,40
10,1	Co	—	2947,0	9,10	-1,00	-9,90
10,1	La	—	6966,0	9,95	-0,15	-1,48
10,1	Ni	—	2934,0	9,25	-0,85	-8,42
10,1	Th	—	11606,0	9,80	-0,30	-2,97

se oscilopolarograficky neprojevují. Pro tyto případy bylo nutno pracovní postup modifikovat takto:

Vzorek, obsahující 5—80 µg ruthenia ve formě nitrosylsloučenin vedle zirkonu, niobu a uranu, které jsou přítomny v koncentracích 10<sup>-3</sup> — 10<sup>-5</sup> M, se odpařuje na pískové lázni se 4 ml 2 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v 25 ml odměrné baňce za přidání 0,1 — 0,2 g chloridu hydroxylamonného (aby bylo zamezeno případně oxydaci ruthenia na oxydační stupeň VIII a tím jeho těkání s přítomnými dusičnanovými ionty) do bílých dýmů SO<sub>3</sub>. Po mírném zředění destilovanou vodou se do roztoku přidá 8 ml 1 M-BaCl<sub>2</sub>, čímž se odstraní nežádoucí síranové ionty a nahradí se ionty chloridovými. Do vzniklého roztoku se odměří 2,5 ml 1 M-NaCl a doplní se destilovanou vodou po značku. Získá se tak roztok, který je 0,6 M kyselina chlorovodíková a 0,1 M chlorid sodný. Při metodě standardního přídávku se standardní přídavek ruthenia odpipetuje do vzorku před odpařením a postupuje se shodně s uvedeným návodem. Obsah doplněné odměrné baňky se promíchá, převede do malé kádinky a nechá se 30 minut stát, aby se sraženina BaSO<sub>4</sub> usadila. Po této době se po vnoření elektrod do roztoku proměří výška trnu.

Při tomto postupu, při kterém se vzorek rozpouští v kyselině dusičné, ruší stanovení pouze Nb<sup>V</sup>, který mírně snižuje výšku trnu. Stínění jeho vlivu

žtavelanem amonným bylo bezvysledné.  $Zr^{IV}$  se v tomto případě zřejmě strhává se síranem barnatým jako síran zirkonylu. Stanovení proto neruší právě tak jako  $UO_2^{2+}$ .

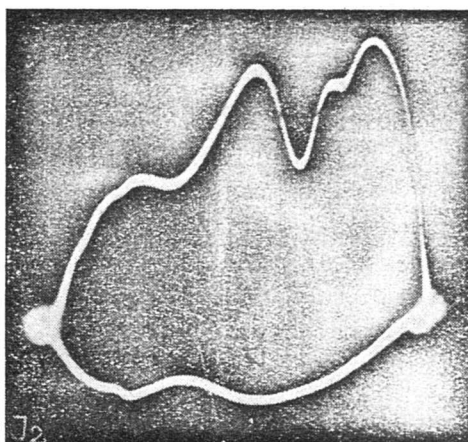
Navrženou metodou bylo ruthenium stanoveno s dostatečnou přesností ještě v poměru  $Ru : Nb (Zr) = 1 : 200$ ,  $Ru : U = 1 : 1000$ ,  $Ru : Pd = 1 : 30$ ,  $Ru : Os = 1 : 80$ .

### Stanovení osmia

Redukce sloučenin  $Os^{IV}$  se na rtuťové kapkové elektrodě projeví v prostředí 0,6 M kyseliny chlorovodíkové a 0,1 M chloridu sodného nebo v elektrolytu obsahujícím 1 M kyselinu chloristou a 0,1 M chlorid sodný katodickým zářezem při  $Q$  0,50 ( $pD = 6,3$ ), resp. při  $Q$  0,70 ( $pD = 6,00$ ). (Obr. 2.) Tohoto zářezu, právě tak jako katodického zářezu získaného při použití 0,25 M ethylen-diaminu a 0,5 M dusičnanu sodného ( $Q$  0,45;  $pD$  6,05), lze využít ke stanovení osmia.

Vedle roztoku 0,6 M-HCl a 0,1 M-NaCl bylo pro stanovení osmia použito 1 M kyseliny chloristé a 0,1 M chloridu sodného. V tomto prostředí se oblast stanovitelného množství osmia pohybuje v rozmezí 10—125  $\mu g$  osmia v objemu 5 ml (při 1,1 mA střídavého proudu).

Osmium je možno vedle všech platinových kovů stanovit s použitím elektrolytu, který obsahuje 0,25 M ethylendiamin a 0,5 M dusičnan sodný. V tomto případě je však třeba po smísení roztoku obsahujícího osmium a ostatní platinové kovy s nosným elektrolytem vyčkat asi 15 minut. Během této doby se hloubka zářezu prohlubuje a teprve potom dosáhne konstantní velikosti.



Obr. 2. Oscilopolarografická křivka  $dE/dt = f_1(E)$  osmia v 1 M-HCl; 2  $10^{-5}$  M-Os.

### Pracovní postup

Do 10 ml kádinky se odpipetuje tolik analyzovaného vzorku, aby obsah osmia byl v rozmezí asi  $2,5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$  M. Do vzorku se přidá 2,5 ml nosného elektrolytu, jehož koncentrace je dvojnásobkem koncentrace uvedené jako optimální pro stanovení osmia. Pak se do získaného roztoku přidá tolik ml destilované vody, aby celkový objem byl právě 5 ml. Po promíchání roztoku a ponoření elektrod se změří hloubka zářezu osmia a z kalibrační křivky se

určí jeho obsah. V případě použití 0,25 M ethylendiaminu a 0,5 M dusičnanu sodného jako nosného elektrolytu je třeba po zamíchání roztokem vyčkat asi 15 minut, než se změří hloubka zářezu.

Příklady stanovení osmia v těchto roztocích, i vedle ostatních platinových kovů, jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 3

Stanovení osmia. Základní elektrolyt: A. 1 M-HClO<sub>4</sub> a 0,1 M-NaCl; B. 0,25 M ethylendiamin. Měření metodou kalibrační křivky (objem 5 ml)

Dáno Os v $\mu\text{g}$	Dáno v $\mu\text{g}$		Nalezeno Os v $\mu\text{g}$	Chyba v $\mu\text{g}$ Os	Chyba v %
A 9,5	—	—	9,4	-0,1	-1,05
A 38,0	—	—	39,0	+1,0	+2,63
A 95,0	—	—	90,0	-5,0	-5,25
A 123,5	—	—	126,0	+2,5	+2,03
A 9,5	Pd	106,7	9,0	-0,5	-5,25
A 19,0	Pd	106,7	18,0	-1,0	-5,25
B 9,5	—	—	9,2	-0,3	-3,16
B 38,0	—	—	37,0	-1,0	-2,63
B 114,0	—	—	118,0	+4,0	+3,51
B 19,0	Ir	193,1	18,5	-0,5	-2,63
B 9,5	Pd	53,4	9,1	-0,4	-4,20
B 9,5	Pt	976,2	9,0	-0,5	-5,25
B 9,5	Rh	514,6	9,7	+0,2	+2,11
B 9,5	Ru	505,0	9,0	-0,5	-5,25
B 19,0	Ru	505,0	17,5	-1,5	-7,90
B 47,5	Ru	505,0	45,0	-2,5	-5,25

Navrženou metodou se podařilo s dostatečnou přesností stanovit osmium v poměru Os : Ru (Pd, Rh) = 1 : 50, Os : Ir = 1 : 10, Os : Pt = 1 : 100.

### Souhrn

Je popsáno stanovení ruthenia v roztocích HCl a HClO<sub>4</sub> s příměsí NaCl. K stanovení osmia vedle ruthenia je vhodným základním elektrolytem 0,6 M-HCl s 0,1 M-NaCl nebo 1 M-HClO<sub>4</sub> s 0,1 M-NaCl, nebo 0,25 M ethylendiamin s 0,5 M-NaNO<sub>3</sub>.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ  
В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ (XVI)  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

П. Беран, М. Бурьян, Я. Долежал

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Карлова университета,  
Прага

Было разработано осциллополярографическое определение рутения на фонах HCl или HClO<sub>4</sub> с раствором NaCl. Осмий определялся в присутствии рутения на фонах 0,6 м-НCl и 0,1 м-NaCl, или 1 м-HClO<sub>4</sub> и 0,1 м-NaCl, или 0,25 м этилендиамина и 0,5 м-NaNO<sub>2</sub>.

VERWENDUNG DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE IN DER  
QUANTITATIVEN ANALYSE (XVI)  
BESTIMMUNG VON RUTHENIUM UND OSMIUM

P. Beran, M. Burian, J. Doležal

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der  
Karlsuniversität, Praha

Es wurde eine oszillopolarographische Bestimmung von Ruthenium in HCl oder HClO<sub>4</sub> mit NaCl-Lösung ausgearbeitet. Osmium neben Ruthenium wurde in 0,6 м-HCl und 0,1 м-NaCl, oder 1 м-HClO<sub>4</sub> mit 0,1 м-NaCl, oder 0,25 м Äthylendiamin und 0,5 м-NaNO<sub>2</sub> bestimmt.

LITERATÚRA

1. Beran P., Doležal J., *Chem. listy* **51**, 2243 (1957); *Collection* **23**, 1481 (1958).
2. Beran P., Doležal J., *Chem. listy* **51**, 2403 (1957); *Collection* **24**, 1341 (1959).
3. Beran P., *Chem. zvesti* **14**, 735 (1960).
4. Remy H., *Z. angew. Chem.* **39**, 1061 (1926).
5. Krauss F., *Z. anorg. Chem.* **132**, 306 (1924).
6. Crowell W. D., Yost D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 374 (1928).
7. Remy H., *J. prakt. Chem.* **101**, 341 (1921).
8. Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale XII*. Masson, Paris 1958.
9. Beran P., *Cvičení z chemické analyzy pro pokročilé*, 59, obr. 45: Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1958.
10. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*. Akademie Verlag, Berlin 1960.
11. Beran P., Burian M., Doležal J., *J. Electroanal. Chem.* **4**, 105 (1962).

Do redakcie došlo 26. 1. 1963

Adresa autorů:

Dr. Přemysl Beran, Miloš Burian, doc. dr. Jan Doležal, Katedra analytické chemie  
Karlovy university, Praha 2, Albertov 2030.