

**ЗАСТОСУВАННЯ О, О'-ДИГІДРОКСОЗАМІЩЕНИХ АЗОБАРВНИКІВ У ПРИСУТНОСТІ ДЕЯКИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ(IV) В ПЛАТИНОВІСНИХ РУДАХ**

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Продовжено дослідження взаємодії Os(IV) з представниками о, о'-дигідроксозаміщених азобарвників – еріохром чорним Т (ЕЧТ), еріохром синьо-чорним Р (ЕСЧР), кислотним хром темно-синім (КХТС) та покращення їх метрологічних характеристик у присутності поверхнево-активних речовин (ПАР): катіонних – цетилтриметиламоній броміду та цетилпіридинію хлористого, неіоногенної – полівінілового спирту та аніонної – додецилсульфату натрію. Вивчено селективність спектрофотометричного визначення осмію(IV) з досліджуваними азобарвниками у присутності матричних компонентів у сульфідних рудах та їх маскуванню. Розроблені методики вперше апробовані при аналізі мідно-нікелевих сульфідних руд.

**Вступ**

Серед платиноїдів Осмії у багатьох відношеннях є унікальним: він найбільш важкий, найбільш дорогий, один з найбільш твердих металів, розсіяних елементів. В промисловості він використовується лише там, де при малих затратах металу можна одержати значний ефект, наприклад, в катализаторах у хімічній промисловості або для виробництва невеликих деталей точних вимірювальних приладів. Оскільки в Україні відсутні розвідані родовища платиноїдів (до речі, світове виробництво осмію складає всього декілька кілограмів на рік, а у Земній корі, вміст його не перевищує  $10^{-7}$ – $10^{-8}\%$ ) то їх запаси можуть бути поповнені перероблення різних відходів виробництва, оскільки обсяг його використання у приладобудуванні, медицині, гістологічних дослідженнях, складувній справі та органічному синтезі щороку збільшується [1]. Для вдосконалення хіміко-аналітичного контролю необхідна розробка методик з покращеними метрологічними характеристиками. Інформативним методом дослідження комплексних сполук осмію є спектрофотометричний метод. Спектрофотометрія з властивою їй експресністю, селективністю, низькими межами виявлення, з великою теоретичною базою дозволяє дослідити умови утворення, існування різних комплексних сполук осмію з азобарвниками та розробити актуальні методи визначення його вмісту у реальних і модельних системах.

Серед іонних форм осмію найбільш вивчени-

ми та стійкими є хлоридні комплекси Os(IV), у той час як сполуки Os(VIII) та Os(VI) леткі, а токсичні властивості виявляє лише Os(VIII), тому для досліджень використовували сполуки осмію(IV) у формі  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  [2].

З літературних даних відомо, що поверхнево-активні речовини покращують аналітичні характеристики реагентів, зростає чутливість визначення металів [3], підвищується стійкість комплексу [4–5], підвищується селективність і чутливість визначення. Даних про вплив поверхнево-активних речовин на комплексоутворення Осмію з будь-якими реагентами у літературі немає. Тому цікавим є вивчення впливу нПАР, аПАР, кПАР на досліджувані нами системи. Перспективними при вивченні комплексів є сполуки осмію з о, о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками, які є дешевими та наявними в кожній аналітичній лабораторії. Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук осмію з представниками о, о'-дигідроксозаміщених азобарвників – кислотним хром темно-синім (КХТС), еріохром чорним Т (ЕЧТ) та еріохром синьо-чорним Р (ЕСЧР, кальконом) в літературі не описані, за винятком наших робіт [6–11], хоча вони широко застосовуються як металіндикатори. Також нами встановлено, що ПАР підвищують чутливість визначення осмію (IV) [12–13]. Тому метою представленої праці є продовження вивчення взаємодії осмію з кальконом, кислотним хром темно-синім, еріохром чорним Т у присутності ПАР та розробка нових методик визначення осмію (IV)

Компоненти сульфідних мідно-нікелевих руд

Компонент	Ni	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
Вміст, %	1,7–5,6	0,8–2,6	24,5–51,6	11,5–28,0	1,6–32,0	0,1–10,0	1,4–5,5	1,2–22,5

в реальних об'єктах, а саме рудах.

*Апаратура та реагенти*

Всі водні розчини, які використовувались в роботі готували на дистилаті.

Розчин Os(IV) готували розчиненням точної наважки OsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (“ч.д.а.”), який зберігався у герметично запайній ампулі, 0,01 моль/л розчином хлоридної кислоти згідно з методикою, описаною в роботі [14]. Розчин Os(IV) витримували впродовж місяця для повного відновлення OsO<sub>4</sub> до [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Ідентифікацію розчину Os(IV) виконували спектрофотометрично, порівнюючи електронні спектри світлопоглинання одержаних розчинів з літературними даними [15]. У зв'язку з можливими втратами іонів осмію за рахунок леткості OsO<sub>4</sub>, виконували стандартизацію отриманого розчину потенціометричним методом [16]

Робочі розчини з нижчою концентрацією осмію готували розведенням аліквотної частини вихідного розчину дистильованою водою, підкислюючи їх хлоридною кислотою (1:1) до рН<2. За таких умов [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> не гідролізує, а майже 93% Os(IV) існує у формі [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, згідно з роботами [17,18].

Для приготування 3,8·10<sup>-4</sup> моль/л розчинів барвників кваліфікації “х.ч.” (чистота згідно з сертифікатом) відповідні наважки кислотного хром темно-синього, еріохром синьо-чорного Р, еріохром чорного Т розчиняли у дистильованій воді при нагріванні. Розчини зберігали у кислому середовищі з рН=2–3, підкислюючи їх 0,1 моль/л розчином хлоридної кислоти. Розчини полівінілового спирту (0,1%), цетилтриметиламонію броміду, цетилпіридинію хлористого, додецилсульфату натрію (3,8·10<sup>-4</sup> моль/л) готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Використовували розчини НСl (перегн.) і NaOH кваліфікації “х.ч.”.

Спектрофотометричні вимірювання виконували на фотоколориметрі КФК-2, КФК-3 – УХЛ 4.2 (Україна), SPEKORD M40 в кюветях l=1–5 см. Величину рН вимірювали рН-метром рН-150 М (РУП “Гомельський завод вимірювальних приладів”, Білорусь) з аргентум хлоридним електродом порівняння. Необхідне значення кислотності середовища створювали додаванням розчинів хлоридної кислоти та натрію гідроксиду.

**Експериментальні результати та їх обговорення**

Попередньо нами досліджено, що використання ПАР є перспективним при вивченні комплексоутворення Os(IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками. Спостерігалось підвищення чутливості визначення Os(IV), зниження межі

виявлення металу при використанні полівінілового спирту у системі Os(IV) – еріохром чорний Т (рН=2,5) до 5·10<sup>-7</sup> моль/л. У системі із застосуванням калькону у лужному середовищі (рН=11,25) також підвищується чутливість визначення металу при співвідношенні КС: кПАР=1:1. У всіх випадках використання різної природи ПАР вносило суттєві зміни у форму існування КС та покращення метрологічних характеристик, тому актуальною була розробка методик визначення осмію з даними азобарвниками у присутності ПАР [12, 13].

Було здійснено дослідження маскуванню матричних компонентів у сульфідних рудах, які присутні в досліджуваних рудах (табл. 1).

Заважаючий вплив вказаних катіонів металів перевіряли до граничного концентраційного (молярного) співвідношення Os(IV):Іон, коли відхилення у значенні величини оптичної густини у присутності стороннього елементу перевищувало 10% значення світлопоглинання розчину Os(IV) за відсутності домішки.

Як маскуючі агенти використано ЕДТА, цитрат-, тартрат-, фторид-іони, які часто використовують для маскуванню сторонніх катіонів при визначенні осмію в реальних об'єктах. Дослідження впливу аніонів на процес комплексоутворення Os(IV) з кальконом показало, що ЕДТА та тартрат-іони, зокрема, 500- та 100-кратні надлишки при рН=10,5 та 50-, 200-кратні надлишки при рН=3,8 не заважають його визначенню. Проте цитрат- та фторид-іони перешкоджають даній реакції у співмірних та менших кількостях (табл. 2). Тому для усунення заважаючого впливу сторонніх іонів на процес комплексоутворення осмію(IV) з кальконом ми використовували ЕДТА і Tart<sup>2-</sup>-іони.

Таблиця 2

Селективність спектрофотометричного визначення Os(IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками, ρ=0,95, n=3

Система	Кислотність середовища	Маскуючий агент (C <sub>Os</sub> :C <sub>Іон</sub> )			
		ЕДТА	F <sup>-</sup>	Cit <sup>3-</sup>	Tart <sup>2-</sup>
Os(IV)–ЕСЧР	3,8	1:50	1:5	1:20	1:200
	10,5	1:500	1:15	1:10	1:100
Os(IV)–ЕЧТ	2,5	1:50	1:10	1:10	1:50
	10,0	1:30	1:5	1:25	1:10
Os(IV)–КХТС	11,2	1:30	1:25	1:5	1:25

Дослідження впливу аніонів на процес комплексоутворення Os(IV) з ЕЧТ показали, що ЕДТА не впливає на процес комплексоутворення осмію(IV) з ЕЧТ при 30-кратному (рН=10,0) і

Маскування деяких сторонніх іонів при спектрофотометричному визначенні іонів осмію(IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками у присутності ПАР

Система	рН	ПАР	$C_{Os}:C_{ion}:C_{par}$			
			$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Ni^{2+}$	$Al^{3+}$
Os(IV)–ЕСЧР	3,8	$(C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O)$	ЕДТА			
	10,5		1:0,5:50	1:1:50	1:1:100	1:0,5:50
Os(IV)–ЕЧТ	2,5	$(C_2H_4O)_n C_{12}H_{26}O$	1:1:20	1:1:30	1:1:50	1:1:100
	10,0	$(CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na)$	–	1:1:80	1:1:50	–
Os(IV)–КХТС	11,2	$(C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O)$	1:1:50	1:1:100	1:1:30	1:2:200

Примітка: \* – не маскується.

при 50-кратному надлишку при рН=2,5. Також хорошим маскуючим агентом є  $Tart^{2-}$  у кислому середовищі. Комплексоутворення іонів Os(IV) з КХТС можливе у присутності надлишків маскувальних агентів: ~30 кратна присутність ЕДТА, ~25 кратна присутність фторид- та тартрат-іонів (табл. 2)

Проте присутність у розчині більш ніж 5-кратних надлишків цитрат-іону призводить до зменшення інтенсивності світлопоглинання комплексу Os(IV)–КХТС. Серед використаних маскуючих реагентів найбільш ефективним виявився ЕДТА.

Оскільки Осмії в основному визначають у складних об'єктах у присутності інших металів, які мають подібні хіміко-аналітичні властивості, то важливим завданням при розробці спектрофотометричної методики визначення Осмію є дослідження їх впливу, з метою досягнення селективності спектрофотометричної реакції. Тому було досліджено вплив катіонів ряду металів, які присутні у визначуваному об'єкті та можливість їх маскування раніше вивченими маскуючими агентами на можливість визначення осмію (IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками.

Результати вибіркової спектрофотометричного визначення осмію (IV) з досліджуваними барвниками наведено у табл. 3. Згідно з результатами експерименту, більшість досліджуваних металів заважають процесу комплексоутворення.

Усування заважаючого впливу сторонніх іонів за допомогою реакцій комплексоутворення з типовими маскуючими реагентами зводиться переважно до зв'язування стороннього елемента у безбарвний комплекс, тобто при введенні у розчин маскуючого агента сполука стороннього металу не утворюється, в той час як забарвлена сполука визначуваного іону залишається без змін.

Тому відразу проводилось нівелювання впливу заважаючих іонів маскуючими реагентами у присутності досліджуваних ПАР, вплив яких уже вивчений [12]. Для спрощення проведення аналізу у всіх випадках для маскування використовували ЕДТА та  $F^-$  – іон (табл. 3). Як бачимо всі матричні інградієнти, що є в мідно-нікелевих рудах

можна замаскувати у кількостях, які присутні в досліджуваних рудах. Це дає можливість розробити нову селективну методику визначення іонів Os(IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками у присутності поверхнево-активних речовин, які значно підвищують чутливість визначення металу.

*Методики визначення осмію(IV) з о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками*

*Методика визначення осмію(IV) з кислотним хром темно-синім*

Відбирали аликвотну частину аналіту Os(IV) 2,0 мл ( $C_{Os}=3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) переносили у колбу ємністю 25,0 мл. Додавали 1,0 мл КХТС ( $C_{КХТС}=3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 1,0 мл 1 моль/л NaCl і 1,0 мл ПАР (цетилтриметиламоній броміду або цетилпіридинію хлористого  $C_{ПАР}=3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Доливали дистильовану воду до загального об'єму ~15–20 мл. Потім встановлювали кислотність середовища рівним рН=11,25 за допомогою розведених розчинів NaOH, HCl (перегн.). Об'єм розчину доводили до риски. Розчин нагрівали впродовж 2 хв на водяній бані (95–98°C). Після охолодження розчину вимірювали інтенсивності світлопоглинання аналіту навпроти “холостої” проби при  $\lambda=340$  нм, у кюветі з  $l=3$  см, де спостерігається максимальна різниця в оптичних густинах (DA). Концентрацію Os(IV) знаходили за градульованим графіком або методом добавок.

*Методика визначення осмію (IV) з еріохром чорним Т*

I. Відбирали аликвотну частину аналіту Os(IV) 1,0 мл ( $C_{Os}=3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) переносили у колбу ємністю 25,0 мл додавали 1,0 мл ЕЧТ ( $C_{ЕЧТ}=3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 1,0 мл 1 моль/л NaCl і 1,0 мл ПАР (0,1% розчин полівінілового спирту). Додавали дистильовану воду до об'єму ~15–20 мл. Доводили кислотність середовища розчину на рН-метрі до рН=2,5. Розчин нагрівали впродовж 7 хв на киплячій водяній бані. Після того охолоджували і проводили вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину навпроти “холостої” проби при  $\lambda=480$  нм, у кюветі з  $l=3$  см, де спостерігається максимальна різниця в оптичних густинах (DA). Концентрацію Os(IV)

знаходили способом порівняння.

II. Відбирали аликвотну частину аналіту Os(IV) 3,0 мл ( $C_{Os} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та переносили у колбу ємністю 25,0 мл, додавали 2,0 мл ЕЧТ ( $C_{ЕЧТ} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 1,0 мл 1 моль/л NaCl і 6,0 мл ПАР (аніонна – додецилсульфат натрію  $C_{ПАР} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Доводили об'єм розчину до ~15–20 мл дистильованою водою, кислотність середовища розчину підводили на рН-метрі до рН=10,0. Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину проводили після 10 хв стояння розчинів навпроти “холостої” проби при  $\lambda = 370$  нм, у кюветі з  $l = 3$  см, де спостерігається максимальна різниця в оптичних густинах ( $\Delta A$ ). Концентрацію Os(IV) знаходили за градуїваним графіком.

*Методика визначення осмію (IV) з еріохром синьо-чорним Р*

I. Відбирали аликвотну частину аналіту Os(IV) 2,0 мл ( $C_{Os} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та переносили у колбу ємністю 25,0 мл додавали 3,0 мл ЕСЧР ( $C_{ЕСЧР} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 1,0 мл 1 моль/л NaCl і 1,0 мл ПАР (цетилтриметиламоній бромід або цетилпіридинію хлористого  $C_{ПАР} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Перевіряли кислотність середовища отриманого розчину на рН-метрі (до рН=3,8). Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину проводили після 10 хв нагрівання розчинів. Після охолодження проводили вимірювання навпроти “холостої” проби при  $\lambda = 450$  нм, у кюветі з  $l = 3$  см. Концентрацію Os(IV) знаходили способом порівняння.

II. Відбирали аликвотну частину аналіту Os(IV) 1,0 мл ( $C_{Os} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), переносили у колбу ємністю 25,0 мл додавали 3,0 мл ЕСЧР ( $C_{ЕСЧР} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 1,0 мл 1 моль/л NaCl і 1,0 мл ПАР (цетилтриметиламоній бромід або цетилпіридинію хлористого  $C_{ПАР} = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Додавали дистильовану воду до об'єму ~15–20 мл. Доводили кислотність середовища розчину на рН-метрі до рН=10,5. Вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину проводили після 10 хв стояння розчинів. Вимірювання проводили навпроти “холостої” проби при  $\lambda = 400$  нм, у кюветі з  $l = 3$  см, де спостерігається максимальна різниця в оптичних густинах ( $\Delta A$ ). Концентрацію Os(IV) знаходили за градуїваним графіком або методом добавок.

*Апробація методик визначення осмію у мідно-нікелевих сульфідних рудах*

Вміст осмію визначали в зразках масивних сульфідних мідно-нікелевих руд Талнахського інтрузиву (Росія), що містять платинові метали на рівні  $10^{-2}$ – $10^{-8}\%$  залежно від родовища. В таких рудах більшість металів знаходяться у вигляді сульфідів, рідше – оксидів, а платиноїди, як правило, – у вигляді твердих розчинів.

*Кислотне розчинення руди*

Аналіз зразка руди виконували за такою схе-

мою: наважку подрібненої руди масою ~0,025–0,250 г переносили в хімічний стакан і розчиняли в суміші HCl (1:1) та HNO<sub>3</sub> (1:1) при температурі <50°C; одержаний розчин переносили в мірну колбу на 100 мл. При такому розчиненні на дні стакана спостерігали сіро-білий драглистий залишок (очевидно, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Цей осад тричі промивали розчином HCl (1:1) по 10 мл, переносючи промивну рідину також у мірну колбу, і доводили розчин до риски дистильованою водою. Для аналізу відбирали аликвоти об'ємом 0,5–1,0 мл. Результати визначення осмію в рудах за допомогою азобарвників проводили з використанням фториду натрію як маскуючого агента на іони Fe<sup>3+</sup>, проте, як виявилось, цей спосіб можна використати для якісного та напівкількісного аналізу платиноїдів. Тому наступне визначення виконували після відгонки осмію у вигляді OsO<sub>4</sub>.

*Методика визначення Os(IV) у зразку після спікання руди та його відгонки*

Наважку руди масою 3,0 г спікали з 12 г Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і 6 г NaOH (зверху насипали 2 г суміші Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH) в корундовому тиглі. Впродовж 2 год підвищували температуру до 650°C та спікали руду додатково 45 хв. Плав розчиняли у ~200 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) і переносили в перегонну колбу. Через ввідну трубку додавали концентровану HNO<sub>3</sub> в такій кількості, щоб її концентрація була не менше 5,0 моль/л. Відгонку OsO<sub>4</sub> виконували впродовж 1 год. Тетраоксид осмію поглинали у три приймачі, що містили суміш HCl (1:1) і 5% етиловий спирт (20, 10 і 10 мл відповідно). Отриманий дистилат переносили у мірну колбу на 50,0 мл і доводили до мітки HCl (2:1). Для аналізу відбирали аликвоти 2,0–5,0 мл розчину. Результати аналізу з використанням о,о'-дигідроксозаміщених азобарвників наведені в табл. 4.

Таблиця 4

**Результати спектрофотометричного визначення Осмію у сульфідно-нікелевих рудах після відгонки Осмію у вигляді OsO<sub>4</sub>, n=3, P= 0,95**

Реагент	рН	$\sigma_{Os} \pm \frac{S \times t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \times 10^3, \%$		S <sub>r</sub> , %
		без ПАР	з ПАР	
ЕЧТ	2,50	не визначається		0,3
	10,00	3,30±0,10	4,03±0,02	0,5
Калькон	3,80	3,97±0,09	4,00±0,08	0,2
	10,50	4,87±0,03	3,95±0,09	0,2
КХТС	11,25	3,55±0,05	4,16±0,02	0,3
Тропеолін О*	5,20	3,30±0,10	–	0,2

Примітка: \*—моноазобарвник [19].

Здійснивши визначення осмію в зразках, які підготовані за першою методикою встановили, що матричне залізо не можна повністю замаскувати при його вмісті в даних рудах. Проте після відгонки Осмію у вигляді OsO<sub>4</sub>, нам вдалося з достат-

ньою точністю визначити його вміст, одержані результати з трьома барвниками добре корелюють між собою і дають дещо вищі результати у порівнянні з кислотними моноазобарвниками (3,30–10<sup>-3</sup>%), що, на нашу думку, пов'язане із підвищенням чутливості та стабілізацією системи за рахунок введення у зразок ПАР. У відсутності ПАР одержані результати значно відрізняються між собою. Тривалість аналізу з попередньою пробопідготовкою становить ~5 годин.

Розроблена методика характеризується достатньою точністю, простотою та експресністю після пробопідготовки зразка.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В. и др. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
2. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Чмиленко Т.С. Хімічний стан та форми існування осмію в розчинах-аналітах, що підготовлені для хімічного аналізу // Вопр. хімії та хім. технології. – 2007. – № 5. – С.21-27.
3. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 249 с.
4. Martinez L.D., Perino E., Marchevsky E.J., Olsina R.A. // Talanta. – 1993. – Vol.40. – № 3. – P.385.
5. Пилипенко А.Т., Мацибурга Г.С., Терлецкая А.В. // Журн. аналит. химии. – 1986. – Т.51. – № 5. – С.829-835.
6. Спектрофотометричне визначення осмію (IV) в інтерметалідах / О.С. Бонішко, Т.Я. Врублевська, О.З. Звір, О.П. Добрянська // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Т.44. – № 2 – С.82-86.
7. Добрянська О.П., Врублевська Т.Я., Михалина Г.М. Спектрофотометрія іонів осмію (IV) з еріохром синьо-чорним Р у кислому середовищі // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2008. Вип.49. – С.185-191.
8. Добрянська О.П., Врублевська Т.Я., Макало І.С. Еріохром чорний Т – спектрофотометричний реагент для визначення іонів осмію (IV) // Аналіт. хімії з міжнар. участю, присв. 100-річчя від дня нар. члена-кор. НАН України В.А. Назаренка: Тези VIII Укр. конф. Одеса. 8–12 вересня 2008 р. – 2008. – С.100.
9. Врублевська Т.Я., Добрянська О.П. Взаємодія іонів осмію (IV) з кислотним хром темно синім // Львівські хімічні читання – 2007: Зб. наук. праць Одинадцятій наукової конференції. Львів, 30 травня – 1 червня 2007 р. – Львів, 2007. – С.А.12.
10. Новые аспекты применения азореагентов для спектрофотометрического определения соединений осмия (IV) в присутствии платиноидов / М.В. Полько, О.П. Добрянская, О.С. Бонішко, Т.Я. Врублевская // Аналітика і Аналітики: Реферати докладів Другої міжнародної форум. Воронеж, 22-26 сентября 2008 г. – 2008. – Т.2. – С.647.
11. Spectrofotometric method for osmium determination using organic reagents: application to intermetallides / Rydchuk M.V., Myhalyna G.M., Bonishko O.S., Dobryanska O.P., Vrublevska T.Ya. // Chem. Met. Alloys. – 2009. – № 2. – P.89-93.
12. Добрянська О., Врублевська Т., Кропивницька І. Реакція осмію (IV) з деякими о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками за наявності цетилтриметиламоній броміду та полівінілового спирту // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2010. – Вип.51. – С.141-146.
13. Добрянська О.П., Врублевська Т.Я., Каличак О.Я. Вплив поверхнево-активних речовин на чутливість визначення іонів Os(IV) з деякими о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками // 100-річчя від дня народження професора І.В. П'ятницького: Тези доповідей наукової конференції, Київ, 10-13 жовтня 2010 р. – Київ, 2010. – С.59.
14. Turner A.G., Clifford A.F., Ramachandra Rao C.N. Crystallographic Data. 174. Potassium Hexachloro-osmate, K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub> and Potassium Hexachloro-osmate, K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>6</sub> // Anal. Chem. – 1958. – Vol.30. – № 10. – P.1708-1709.
15. 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. химии. – 1975. – Т.30. – № 10. – С.1229-1234.
16. Simple Nitrimetric Method for the Determination of Osmium(IV) in Chloride Standard Solutions and Intermetallic Alloys / Т. Vrublevska, М. Rydchuk, О. Bonishko, G. Myhalyna // Materials Science (фізико-хімічна механіка матеріалів). – 2010. – Vol.46. – № 3. – P.108-115.
17. Москвин Л.Н., Шматко А.Г. Кинетика реакций замещения лигандов [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [Os(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup> в растворах HCl // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т.33. – № 3. – С.1229-1234.
18. Радущев А. В., Аккерманн Г. Спектрофотометрические методы определения осмия, рутения и золота // Зав. лаб. – 1978. – № 12. – С.1431-1459.
19. Тропеолін О: аспекти спектрофотометричного використання / М. Ридчук, М. Бойко, Т. Врублевська, О. Коркуна // Львівські хімічні читання–2009: Зб. наукових праць Дванадцятій наукової конференції. Львів, 1-4 червня 2009 р. – Львів, 2009. – С.А16.

Надійшла до редакції 27.09.2011