

OXID OSMIČELÝ – VLASTNOSTI, VYUŽITIE A ANALYTICKÉ METÓDY NA JEHO STANOVENIE

LUBOMÍR ŠVORC^a, JAROSLAV DURDIAK^b,
PETER TOMČÍK^{a,b}, MIROSLAV RIEVAJ^a
a DUŠAN BUSTIN^a

^a Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,

^b Katedra chémie, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita
v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok
peter.tomcik@stuba.sk

Došlo 16.2.10, prijaté 25.11.10.

Kľúčové slová: oxid osmičelý, chemická zbraň, labelizácia DNA, elektrónová mikroskopia, voltampérometria, pastové elektródy

Obsah

1. Úvod
2. Biologické účinky a fyzikálnochemické vlastnosti OsO₄
3. Zneužitie OsO₄ ako bojovej látky
4. Ďalšie použitie oxidu osmičelého
5. Analytické metódy na stanovenie OsO₄
6. Záver

1. Úvod

Oxid osmičelý je jedna z mála chemických zlúčenín obsahujúcich atóm s oxidačným číslom VIII. Navyše obsahuje osmium, prvok ktorý je v prírode veľmi zriedkavý, vyskytujúci sa rozptýlene v prítomnosti ostatných drahých kovov. Mohlo by sa teda zdať, že zlúčeniny osmia patria medzi exotické substancie, bez akéhokoľvek praktického významu. Ako dôkaz, že tomu tak nie je, by mohol slúžiť tento prehľadný referát, kde sú zhrnuté fyzikálnochemické a toxikologické vlastnosti oxidu osmičelého, ktoré ho predurčujú na rôzne použitia. Významnou vlastnosťou

oxidu osmičelého je jeho prchavosť, ktorú možno spolu s jeho toxicitou zneužiť na teroristické účely, čo môže v súčasnosti byť vážnym problémom pre obyvateľstvo. Aj pozitívne použitia oxidu osmičelého v elektrónovej mikroskopii, alebo pri labelizácii DNA nastoľujú otázku jeho rýchlej, selektívnej a súčasne citlivej detekcie. S analytickými metódami stanovenia OsO₄ sa zaoberá druhá časť článku.

2. Biologické účinky a fyzikálnochemické vlastnosti OsO₄

Ide o vysoko toxickú látku už pri veľmi nízkych koncentráciách. Pri intoxikácii preniká všetkými možnými bránami vstupu, t.j. dýchacími cestami, gastrointestinálnym traktom, očnou sliznicou aj neporušenou pokožkou¹. Preto z hľadiska bezpečnosti je veľmi dôležitá opatrnosť a obozretnosť s jeho zaobchádzaním. Táto látka je veľmi prchavá, a preto treba zdôrazniť predovšetkým riziko spojené s vyparovaním a následnou inhalačnou intoxikáciou. Krátkodobý kontakt s parami spôsobuje slzenie očí, bolesti hlavy, kašeľ a závrate². Dlhodobejšia expozícia môže spôsobiť až vznik pľúcneho edému s následkom smrti³. Pri zasiahnutí očí sa na rohovke tvoria čierne bodky a dochádza následne k strate zraku⁴. Na zasiahnutej pokožke sa vytvárajú čierne škvrnky, meniace sa na pľuzgieri, alebo hlboké, ťažko hojiteľné vredy⁵. Maximálna tolerovaná koncentrácia vo vzduchu, pri ktorej nebol pozorovaný negatívny účinok na človeka, je 0,1 ppm pre dobu expozície 1,5 hodiny, alebo 0,0001 ppm pre dobu expozície 6 hodín⁶. Prejavy intoxikácie sa nemusia objaviť hneď, ale až o niekoľko hodín po zasiahnutí tejto látky, čo sťažuje detoxikáciu. Lekárska liečba je iba symptomatická. V súčasnosti neexistuje ani antidotum proti tejto látke⁷. Prehľad základných fyzikálnochemických vlastností OsO₄ je uvedený v tabuľke I.

3. Zneužitie OsO₄ ako bojovej látky

Fyzikálnochemické a biologické vlastnosti opísané vyššie skutočne indikujú, že oxid osmičelý môže byť zneužitý ako bojová chemická látka na zamorovanie území s ľudskými obydliami. Tabuľka II porovnáva tlaky nasýte-

Tabuľka I
Niektoré fyzikálnochemické vlastnosti OsO₄

Fyzikálnochemické vlastnosti	Vzhľad	M.h. [g mol ⁻¹]	Teplota topenia [°C]	Teplota varu [°C]	Hustota [g cm ⁻³]	Rozpustnosť pri 25 °C [g l ⁻¹]
OsO ₄	bezfarebná až žltkastá pevná látka	254,23	40,25	130	4,9	60

Tabuľka II

Porovnanie tlakov nasýtených pár OsO₄ s vodou a tradičnými bojovými chemickými látkami⁶³

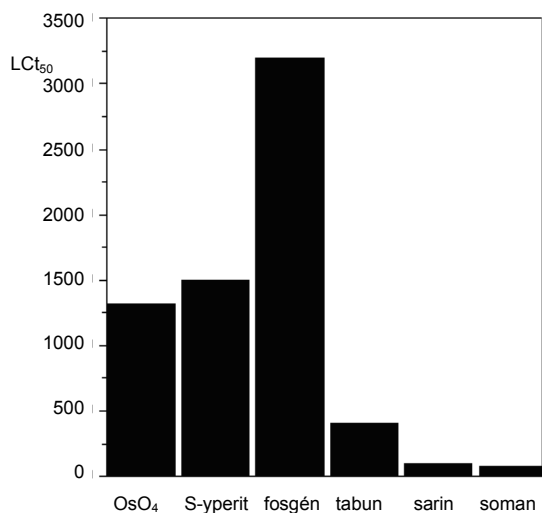
Teplota [°C]	Tlak nasýtených pár [kPa]							
	voda	oxid osmičelý	sarin	soman	látka VX	fosgén	cyklosarin	HCN
0			0,07	0,06			0,8	34,2
20	2,27	0,93	0,28	0,05	0,06	0,9	5,9	82,6
25		1,31			0,09	1,3	9,1	

ných pár vody a niektorých bojových chemických látok s oxidom osmičelým. Podľa týchto hodnôt je OsO₄ prchavejšia ako sarín, soman, látka VX a to aj napriek tomu, že tieto sú kvapalného skupenstva.

Dôležitým parametrom oxidu osmičelého je aj relatívna hustota pár, udávajúca koľkokrát sú pary ťažšie ako vzduch. Táto veličina umožňuje vysloviť závery o chovaní plynnej fázy, resp. aerosólu a ich vertikálnej stabilite v prízemných vrstvách atmosféry. Oxid osmičelý sa môže v týchto vrstvách zdržiavať, čím budú vytvorené podmienky pre intoxikáciu osôb predovšetkým inhalačnou cestou. Bude však ľahko zistiteľný čuchom, pretože je charakterizovaný prenikavým zápachom.

V porovnaní s tradičnými bojovými chemickými látkami je oxid osmičelý vlastnosťami najbližšie k dusivým látkam. Na obr. 1 je znázornené porovnanie toxicity OsO₄ s vybranými bojovými chemickými látkami, ktoré môžu intoxikovať osoby inhalačnou cestou^{8–10}.

Zneužitie oxidu osmičelého ako bojovej látky je ob-



Obr. 1. Porovnanie toxicity OsO₄ s vybranými bojovými chemickými látkami. LC₅₀ (mg min m⁻³) predstavuje strednú letálnu dávku vyjadrenú ako súčin koncentrácie za čas expozície, pri ktorej zahynie 50 % intoxikovanej populácie

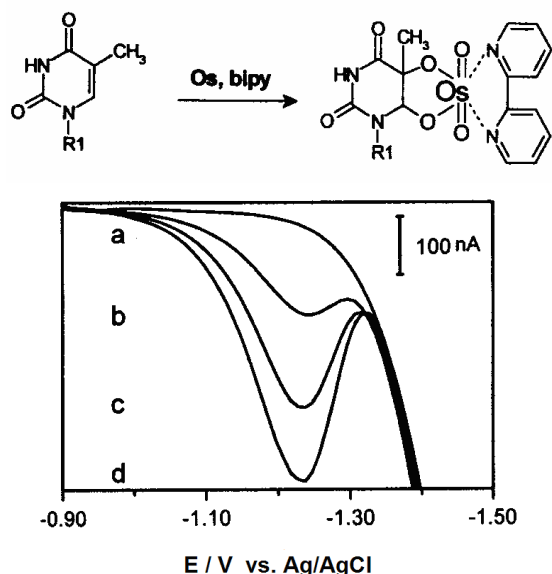
medzené skutočnosťou, že OsO₄ sa komerčne predáva jednak v pevnom skupenstve viazaný na polymér, ktorý má za úlohu eliminovať riziko výparu a zvýšiť tým ochranu pracovníkov, alebo vo forme vodného roztoku, ktorý obsahuje menej ako 6 % OsO₄ v dôsledku obmedzenej rozpustnosti tejto látky vo vode. Komerčne predávané množstvá sú taktiež veľmi malé a ceny sú pomerne vysoké¹¹. I napriek tomu, OsO₄ predstavuje vážnu hrozbu ako možný nástroj chemického terorizmu, o čom svedčí jeho zaradenie do zoznamu potenciálnych chemických toxických látok v plánoch útokov teroristických skupín. Nie je vhodný pre rozsiahly teroristický útok, hlavne pre jeho relatívnu vzácnosť a ani ako náplň do bômb kvôli silným oxidačným vlastnostiam. Mohol by byť však použitý pre útok obmedzený na uzavreté priestory s minimálnou výmenou vzduchu (letiská, obchodné centrá, stanice a iné)¹².

Pri kontaminácii je nutné zamedziť šíreniu prachu a výparov oxidu osmičelého do prízemnej vrstvy atmosféry. Súčasťou dekontaminácie zasiahnutých osôb OsO₄ je jeho odstránenie z očí a pokožky vymývaním fyziologickým roztokom a veľkým množstvom tečúcej vody. Dekontaminácia je možná aj pôsobením nadbytku rastlinného oleja, pretože obsahuje prevažne nenasýtené väzby alebo sušeným mliekom¹³.

4. Ďalšie použitie oxidu osmičelého

Boli však objavené aj iné, pozitívne účinky OsO₄, napr. pri liečbe artritídy sa vodný roztok OsO₄ vstrekuje do postihnutých kĺbov pacientov, kde chemicky odstraňuje porušené tkanivá^{14–16}. Ako fixovacie (farbiace) činidlo sa často OsO₄ používa pri denaturácii bunkových proteínových zložiek v elektrónovej mikroskopii na zvýšenie kontrastu pri štúdiu biologických materiálov^{17–21} a v policajnej praxi k zviditeľňovaniu odtlačkov prstov. Pri detekcii bojových látok, napr. lewisitu dochádza k redukcii OsO₄ na čierne sfarbený oxid osmičitý.

Komplexy OsO₄ napr. s pyridínom (Os₂py) alebo 2,2'-bipyridylom (Os₂bipy), ktoré sa začali používať od začiatku 80. rokov 20. storočia, boli prvé elektroaktívne značky kovalentne naviazané na DNA^{22–25}. Modifikácia DNA týmito komplexmi je rýchla a prebieha za fyziologických podmienok. Na obr. 2 je zobrazená väzba komplexu [OsO₄(bipy)] na dvojité C=C väzbách pyrimidínových báz



Obr. 2. Reakcia komplexu (Os,bipy) s dusíkatou bázou DNA a diferenčné pulzové stripping voltampérogramy komplexu s DNA v acetátovom pufrí pri koncentráciách (a) slepý pokus, (b) 122, (c) 244, (d) 366 $\mu\text{g l}^{-1}$ zaznamenané na vysiačnej ortuťovej kvapkovej elektróde za podmienok: čas depozície 60 s, potenciál depozície $-0,9\text{ V vs. Ag/AgCl}$, amplitúda pulzov 50 mV, čas pulzu 40 ms, polarizačná rýchlosť 20 mV s^{-1} (cit. ⁶⁴)

vytvárajúc tak diester Os^{VI} vyznačujúci sa elektroaktivitou²⁶. Vzniknuté produkty sú stabilné a detekovateľné pri relatívne nízkych koncentráciách s vysokým stupňom reverzibility²⁷. Veľa experimentov bolo vykonaných na uhlíkových a ortuťových elektródach, kde spomínané komplexy osmia dávajú výrazné signály^{28,29}. Študovala sa aj reaktivita týchto komplexov s DNA a syntetickými polynukleotidmi a navrhli sa aplikácie pre štúdium lokálnej štruktúry a jej interakcií^{30,31}. Týmito štúdiami sa zistilo napr. rozvinutie dvojzávitnice a pyridínový reagent (Os,py) sa podarilo stanoviť až na úrovni 10 ng ml^{-1} (cit. ³²). Tieto poznatky majú veľký význam v oblasti rozvoja molekulárnej biológie a biotechnológie pri vývoji DNA senzorov.

5. Analytické metódy stanovenia oxidu osmičelého

Z predchádzajúcich odsekov vyplýva, že detekcia takej významnej látky, akou je OsO_4 , je nevyhnutná a potrebná. Bolo vyvinutých veľké množstvo metód na stanovenie oxidu osmičelého a rôznych zlúčenín osmia.

Jedna z najstarších analytických metód – vázková analýza, na stanovenie osmia využíva destiláciu OsO_4 v prostredí kyseliny dusičnej alebo v prúde chlóru. Pri tejto metóde dochádza k redukcii Os^{VIII} najskôr na Os^{IV}

a následne na kovové osmium, ktoré sa po vyžihnutí a vysušení váži.

Osmium má schopnosť sa v kyslom prostredí (pH 2 až 5) a pri izbovej teplote viazať s niektorými činidlami ako napr. s tiobenzhydrazínmi, monosemíkarbazónmi, 8-hydroxychinolínmi, pyrimidíntiolmi do komplexov, tie sa následne analyzujú spektrofotometricky pri danom absorpčnom maxime^{33–36}. Pri týchto stanoveniach sa zvyčajne OsO_4 najskôr rozpustí v zriedenom roztoku hydroxidu sodného a následne sa okyslí zriedenou kyselinou chlorovodíkovou. Sawant v svojej práci využil tvorbu komplexu osmia s 5-chloro-2-hydroxytiobenzhydrazinom a poukázal aj na známe nedostatky a problémy spektrofotometrických stanovení ako napr. úzky pracovný rozsah pH, prítomnosť spektrálnych interferencií s inými kovovými iónmi alebo nestálosť komplexov pri izbovej teplote, ich nízka absorptivita a prípadná fotosenzitivita³⁷. Preto je veľmi často nevyhnutné a potrebné využiť vhodné separačné a predkoncentračné techniky³⁸. Najpoužívanejšími sú napr. extrakcia kvapalina – kvapalina a kvapalina – tuhá látka (ako tuhá látka často slúži mikrokryštalický naftalén, pričom samotný proces trvá len veľmi krátku dobu, komplex sa jednoducho odfiltruje, premyje a vysuší)³⁹. Na zvýšenie kvantitatívnosti výťažku sa extrakcia často opakuje niekoľkokrát⁴⁰. Medzi hlavné výhody spektrofotometrického stanovenia OsO_4 a ostatných zlúčenín osmia patrí široký koncentračný rozsah. Manzoori a spol. využili na spektrofotometrické stanovenie stopových množstiev Os^{VIII} jeho katalytický efekt na oxidáciu niektorých organických zlúčenín^{41–44}, napr. v systéme kyselina karminová- H_2O_2 . Týmto spôsobom dosiahol detekčný limit pre osmium úroveň 0,02 ng ml^{-1} . Goldstein a spol. stanovili OsO_4 spektrofotometricky na úrovni miligramových množstiev s malým koeficientom rozptylu 3 %. Osmium najskôr zoxidovali na Os^{VIII} (vznik OsO_4) a následne extrahovali do chloroformu, v ktorom sa v UV oblasti merala absorpcia. Prítomné interferencie (chloridy a Ru^{VIII}) boli eliminované⁴⁵. Molinero a spol. sa vo svojej práci venovali štúdiu vzťahu medzi pH a emisnými vlastnosťami OsO_4 metódou ICP-AES. Zistili, že so vzrastajúcou hodnotou pH emisné vlastnosti OsO_4 klesajú a stanovili jeho minimálnu prchavosť pri pH 9,5. Citlivosť tejto metódy je oveľa vyššia v kyslom prostredí ako pri stanovení osmia v oxidačných číslach II, III, IV, ale v alkalickom prostredí je porovnateľná⁴⁶. Metóda NAA sa osvedčila pri stanovení stopových koncentrácií osmia v prítomnosti ruténia. Ich separáciu je možné vykonať destiláciou z roztoku H_2O_2 - H_2SO_4 . Osmium sa vo forme OsO_4 destiluje pri teplote 105 °C približne 30 min. Stanovené množstvá sú na úrovni 10–2000 ppm (cit. ⁴⁷).

V minulosti sa na stanovenie OsO_4 a iných zlúčenín osmia s obľubou využívali klasické elektrochemické metódy. Prvou publikovanou prácou v tejto oblasti vôbec je práca Crowella, ktorého pozornosť sa upriamila na polarografickú redukciiu OsO_4 v zásaditom prostredí⁴⁸. Podobným štúdiám sa venovali Cover⁴⁹, Connery⁵⁰ a Meites⁵¹, ktorí sledovali správanie sa Os^{VIII} vo forme OsO_4 v rôznych elektrolytoch, v celom rozsahu pH a v prítom-

nosti rôznych anorganických a organických komplexotvorných látok. V prácach Opekara sa alkalické prostredie obsahujúce anióny CN^- ukázalo ako najvhodnejšie. V týchto roztokoch po redukcii Os^{VIII} vznikajú dva typy komplexov Os^{VI} v závislosti od prítomnosti OH^- aniónov. Následne dochádza na platinovej rotačnej diskovej elektróde k redukcii na Os^{IV} (cit. ^{52,53}). Pri citlivejších voltampérometriách meraniach, Bardin a Goncharenko vo svojej práci uvádzajú stanovenie OsO_4 po redukcii Os^{VIII} na Os^{IV} -halogenidové komplexy za využitia grafitových diskových elektród v difuznom (stacionárna elektróda) aj hydrodynamickom (rotačná elektróda) režime⁵⁴.

Hoci všetky vyššie spomenuté štúdie prehľadne demonštrovali použiteľnosť elektrochemických a elektroanalytických metód, je prekvapujúce, že od 70. rokov 20. storočia nie je evidovaný žiadny príspevok či práca všeobecne týkajúca sa elektroanalytickej chémie osmia. Medyantsevová a spol. stanovovali Os^{VIII} ako OsO_4 metódou AC polarografie a voltampérometrie s využitím katalytických prúdov vodíka v roztokoch obsahujúcich osmium a ligandy obsahujúce dusík a síru. Podarilo sa im dosiahnuť pomerne nízke detekčné limity ($10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$) (cit. ^{55,56}). Ensaifi a Zarei vo svojej práci využili voltampérometriu s lineárnou polarizáciou a square wave voltampérometriu na statickej ortuťovej kvapkovej elektróde a porovnávali lineárne koncentračné rozsahy a detekčné limity⁵⁷. Obrovskými výhodami bola vysoká citlivosť, selektivita a práca s bežne dostupnými reagentami. Výsledky dokázali výbornú reprodukovateľnosť pre prípad voltampérometrie s lineárnou polarizáciou (relatívna štandardná odchýlka 3,5 % pre 10 nezávislých meraní), široký lineárny koncentračný rozsah ($0,10\text{--}210,0 \text{ ng ml}^{-1}$) a nízky šum. V prípade square wave voltampérometrie sa síce ukázala vyššia citlivosť, ale na druhej strane úzky lineárny koncentračný rozsah ($0,20\text{--}2,0 \text{ ng ml}^{-1}$) a vyšší šum. Obidve metódy sú vhodné na stanovenie osmia ako OsO_4 na koncentračnej úrovni až $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. Možné interferencie sa dali jednoducho eliminovať extrakciou do metylizobutyl ketónu a následnou spätnou extrakciou do roztoku hydroxidu sodného^{58,59}. Za vysoko selektívnu metódu na stanovenie Os^{VIII} možno považovať polarografiu využívajúcu katalytickú reakciu $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-As}^{\text{III}}$ práve s Os^{VIII} . Táto metóda má uplatnenie hlavne pri stanovení osmia v rôznych rudách⁶⁰. Volkov a Khain využili na stanovenie Os^{VIII} potenciometrické merania, keď OsO_4 bol rozpustený v hydroxide sodnom⁶¹. Zaky a spol. sa zaoberali potenciometrickými štúdiami Os^{VIII} založenými na prídavkoch arzenitanu potrebného na redukciiu Os^{VIII} na kovové osmium. Nadbytok arzenitanu sa zoxidoval iódom rozpustným v kyseline octovej a vzniknuté iodidy boli následne stanovené potenciometricky na amalgámovej elektróde⁶².

6. Záver

V tomto prehľadnom referáte sme opisali vlastnosti oxidu osmičelého. Ide o toxickú látku s vysokou výparnosťou, čo môže byť príčinou použitia OsO_4 ako bojovej látky

s dusivým účinkom. Keďže je ľahko zistiteľná čuchom, použitie pripadá do úvahy v objektoch s vysokou koncentráciou ľudí a súčasne obmedzenou výmenou vzduchu (napr. letiská, obchodné centrá). Oxid osmičelý má aj pozitívne vlastnosti napr. pri liečbe artritídy, v analytickej chémii bojových látok ako detektor lewisitu, kde sa využíva jeho schopnosť tvoriť adičné produkty. Nemenej dôležitá je jeho funkcia kontrastnej látky v elektrónovej mikroskopii ako aj elektrochemického indikátora pre štúdium nukleových kyselín. Opísané sú aj analytické techniky na stanovenie OsO_4 v rôznych matriciach.

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou VEGA Slovenskej republiky, Projekt č. 1/0066/09.

LITERATÚRA

- Luttrell W. E., Gilda C. B.: *J. Chem. Health Safety* 14, 40 (2007).
- Durdiak J., Gáfrík A., Pulíš P., Suško M.: *Zbrane hromadného ničenia – aktuálna bezpečnostná hrozba*. MOSR, Bratislava 2005.
- Hon Z., Patočka J., Pitschmann V.: *Vojenské Zdravotnícké Listy* 78, 24 (2009).
- <http://cns.miis.edu/stories/040413.htm>, stiahnuté 4. decembra 2009.
- Rogers G. O., Sorensen J. H., Watson A. P.: *Protecting Civilian Populations During Chemical Agent Emergencies*. Chemical Warfare Agents, New York 1992.
- Grant W. M.: *Toxicology of the Eye*. 2. vyd. C. C. Thomas, Springfield 1974.
- <http://www.mapcruzin.com/scrutzri/docs/cep1118992.htm>, stiahnuté 4. decembra 2009.
- Matoušek J., Linhart P.: *CBRN, chemické zbraně*. Edice SBI sektrum, VŠB TU, Ostrava 2005.
- Patočka J., Fusek J.: *Cent. Eur. J. Publ. Health* 12, 75 (2004).
- Kurucz J., Suško M.: *Chemical Agents as Terrorist Weapons*. Międzynarodowa fundacja naukowców pedagogów "scientia, ars, educatio" UKIP Gliwice, Krakow 2009.
- Kurucz J., Durdiak J.: *Structural Parallels of Fentanyl – Potential Chemical Weapons in the Past and Real Tools of Chemical Terrorism Today*. FBI VŠB, Ostrava 2006.
- McLaughlin A., Milton R., Perry K.: *Brit. J. Indust. Med.* 3, 183 (1946).
- National Academy of Sciences, *Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Disposal of Chemicals*. Washington 1995.
- Berglof F. E.: *Acta Rheumatol. Scand.* 5, 70 (1959).
- Bessant R., Steuer A., Rigby S., Gumpel M.: *Rheumatology* 42, 1036 (2003).
- Goldstein S., Czapski G., Heller A.: *Free Radical Biol. Med.* 38, 839 (2005).

17. Alberts B., Wilson J., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K.: *Visualizing Cells. Molecular Biology of The Cell*. Garland Science, New York 2007.
18. Moore J. E., Zouridakis G.: *Biomedical Technology and Devices Handbook*. CRC Press, Boca Raton 2004.
19. Studer D., Humbel B. M., Chiquet M.: *Histochem. Cell. Biol.* 130, 877 (2008).
20. Belazi D., Solé-Domènech S., Johansson B., Schalling M., Sjövall P.: *Histochem Cell Biol.* 132, 105 (2009).
21. Sousa A. A., Hohmann-Marriott M., Aronova M. A., Zhang G., Leapman R. D.: *J. Struct. Biol.* 162, 14 (2008).
22. Lukášová E., Jelen F., Paleček E.: *Gen. Physiol. Biophys.* 1, 53 (1982).
23. Fojta M., Havran L., Kizek R., Billová S., Paleček E.: *Biosens. Bioelectron.* 20, 985 (2004).
24. Popovich N., Thorp H.: *Interface* 11, 30 (2002).
25. Wang J.: *Anal. Chim. Acta* 469, 63 (2002).
26. Schröder M.: *Chem. Rev.* 80, 187 (1980).
27. Paleček E.: *Methods in Enzymology Vol. 212*, str. 139. Academic Press, New York 1992.
28. Jelen F., Yosypchuk B., Kourilová A., Novotný L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 74, 4788 (2002).
29. Fojta M., Havran L., Billová S., Kostečka P., Masarik M., Kizek R.: *Electroanalysis* 15, 431 (2003).
30. Flechsig G.-U., Reske T.: *Anal. Chem.* 79, 2125 (2007).
31. Peter J., Reske T., Flechsig G.-U.: *Electroanalysis* 19, 1356 (2007).
32. Fojta M., Bowater R. P., Stanková V., Havran L., Lilley D. M. J., Paleček E.: *Biochemistry* 37, 4853 (1998).
33. Dadfarnia S., Shamsipur M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, 3036 (1991).
34. Mori I., Fujita Y., Toyoda M., Hasegawa W.: *Talanta* 39, 535 (1992).
35. Balcerzak M.: *Analyst* 113, 129 (1988).
36. Deb M. K., Mishra N., Patel K. S., Mishra R. K.: *Analyst* 116, 323 (1991).
37. Shakuntala S. Sawant: *Anal. Sci.* 25, 813 (2009).
38. Gur'eva R. F., Savvin S. B.: *Zh. Anal. Khim.* 11, 1158 (2002).
39. Wasey A., Puri B. K., Katyal M., Mehra M. C.: *Anal. Sci.* 2, 153 (1986).
40. Shome S. C., Gangopadhyay P. K., Gangopadhyay S.: *Talanta* 23, 603 (1976).
41. Yatsimirski K. B., Tikhonova L. P.: *Talanta* 34, 69 (1987).
42. Mottola H. A., Perez-Bendito D.: *Anal. Chem.* 68, 257R (1996).
43. Crouch S. R., Cullen T. F., Scheeline A., Kirkor E. S.: *Anal. Chem.* 70, 53R (1998).
44. Manzoori J. L., Sorouraddin M. H., Amjadi M.: *Talanta* 53, 61 (2000).
45. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Dean J. A.: *Talanta* 7, 296 (1961).
46. Lopez-Molinero A., Castillo J. R., Mermet J. M.: *Talanta* 37, 895 (1990).
47. Gijbels R., Hoste J.: *Anal. Chim. Acta* 29, 289 (1963).
48. Crowell W. R., Heyrovsky J., Engelkemeir D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2888 (1941).
49. Cover E. R., Meites L.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4706 (1961).
50. Connery J. G., Cover R. E.: *Anal. Chem.* 40, 87 (1968).
51. Meites L.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4631 (1957).
52. Opekar F., Beran P., Samec Z.: *Electrochim. Acta* 22, 243 (1977).
53. Opekar F., Beran P.: *Electrochim. Acta* 22, 249 (1977).
54. Bardin M. B., Goncharenko V. P., Ketrus P. M.: *Zh. Anal. Khim.* 30, 770 (1975).
55. Medyantseva E. P., Romanova O. N., Budnikov G. K., Sturis A., Bankovskii Y. A.: *Zavod. Lab.* 53, 12 (1987).
56. Medyantseva E. P., Ulkhovich N. A., Romanova O. N., Budnikov G. K.: *Zh. Anal. Khim.* 44, 695 (1989).
57. Ensafi A. A., Zarei K.: *Anal. Sci.* 15, 851 (1999).
58. Akhoond A., Ensafi A. A., Massoumi A., Safavi A.: *Microchem. J.* 45, 365 (1992).
59. Ensafi A. A., Safavi A.: *Anal. Chim. Acta* 244, 231 (1991).
60. Zhi-Liang J., Ai-Hui L.: *Talanta* 37, 1077 (1990).
61. Volkov A. A., Khain V. S.: *Zh. Anal. Khim.* 37, 1473 (1982).
62. Zaky M., Killa H. M., Issa Y. M.: *Microchem. J.* 44, 54 (1991).
63. <http://www.cbwinform.com/Chemical/HistandMisc/oso4.shtml>, stiahnuté 2. januára 2010.
64. Sopha H., Wachholz F., Flechsig G. U.: *Electrochem. Commun.* 10, 1614 (2008).

E. Švorc^a, J. Durdiak^b, P. Tomčík^{a,b}, M. Rievaj^a, and D. Bustin^a (^a*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*, ^b*Department of Chemistry, Faculty of Education, The Catholic University, Ružomberok*): **Osmium Tetroxide – Features, Applications and Analytical Techniques for its Detection**

The review deals with osmium tetroxide, a very toxic volatile substance. It can be misused as a chemical weapon intoxicating by inhalation in closed space with limited air circulation (airports, shopping centres). In contrast, osmium tetroxide is very important compound in analytical chemistry especially in electron microscopy and DNA labelling in biophysical chemistry. Some analytical techniques for its detection are discussed with an emphasis on voltammetric methods.