



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52265

(13) A

(51) 6 G01N27/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДА З МІДЬ-СУЛЬФІДНОЮ МЕМБРАНОЮ

1

(21) 2002042558

(22) 01 04 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

(72) Стрижак Петро Євгенович, Іващенко Тетяна  
Семенівна, Удовіченко Володимир Володимиро-  
вич(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ Л.В.  
ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ  
НАУК УКРАЇНИ(57) 1 Спосіб виготовлення електрода з мідь-  
сульфідною мембраною, шляхом висадження  
сульфіду міді з розчину сполуки міді(II) розчином  
сульфіду натрію, який відрізняється тим, що як  
сполуку міді(II) спочатку використовують ком-  
плексну сполуку [Сициклам]А, де А - будь-який  
аніон, що не утворює осаду, висадження сульфідну  
міді проводять на поверхню знежиреної пластинки  
міді, яку занурюють у свіжеприготовану суміш роз-  
чинів сульфідну натрію та [Сициклам]А, яка містить  
в  $10^{-3}$  Мсульфід натрію 32,00-44,00  
[Сициклам]А 4,50-6,00і витримують в ній у горизонтальному положенні  
протягом 3-12 годин, після чого промивають, ви-  
сушують та занурюють у свіжеприготовану суміш  
розчинів аскорбінової кислоти, сульфідну натрію та

2

комплексної сполуки міді загальної формули  
[CuY(CH<sub>2</sub>MX)<sub>2</sub>]А, деY = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

MX - 8-меркаптохінолініл,

А - будь-який аніон, що не утворює осаду, напри-  
клад ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, при вмісті компонентів суміші,  $10^{-3}$  М

кислота аскорбінова 25,00-58,00

сульфід натрію 1,20-1,50

[CuY(CH<sub>2</sub>MX)<sub>2</sub>]А 0,20-0,30витримують в ній протягом 5-40 хвилин в горизон-  
тальному положенні, після чого промивають та  
висушують2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що для  
приготування суміші розчинів спочатку готують  
розчин [CuNH((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MX)<sub>2</sub>]А у полярному органіч-  
ному розчиннику, 0,1 М розчин аскорбінової кисло-  
ти у воді та 0,064 М розчин сульфідну натрію у воді,  
які змішують, додаючи у кількості відповідно 0,6-  
0,9 мл, 1,9-4,35 мл та 0,14-0,18 мл до певної кіль-  
кості дистильованої води, розрахованої таким чи-  
ном, щоб загальний об'єм суміші становив 7,5 мл,  
що забезпечує необхідний вміст компонентів су-  
міші3 Спосіб по п. 2, який відрізняється тим, що як  
полярний органічний розчинник використовують  
ацетонтрил або ацетонВинахід відноситься до електрохімічних мето-  
дів аналізу аналітичної хімії, а саме до потенціо-  
метрії. Електрод з мідь-сульфідною мембраною  
може бути використаний для визначення концент-  
рації іонів міді в розчинах.Відомий спосіб виготовлення електрода з  
мідь-сульфідною мембраною для використання  
при аналізуванні іонів важких металів, який вклю-  
чає висадження суміші сульфідів металів, в тому  
числі міді, з розчину суміші нітратів цих металів  
розчином сульфідну натрію. Одержаний промитий,  
висушений та розмелений осад пресують та спі-  
кають при температурі 150°C, після чого охоло-  
джують та полірують. До внутрішньої частини від-  
полірованої метал-сульфідної мембрани  
приєднують, наприклад, срібний провідник[пат. США №4400243, від 23 08 1983 р. G01N  
27/30, 27/46]. Виготовлений таким способом елек-  
трод забезпечує проведення визначення іонів ме-  
талів в розчині, зокрема солей міді, в діапазоні  
концентрацій від  $10^{-5}$  до 1М внаслідок однорідності  
структури сульфідної мембрани, що утворена пре-  
суванням та спіканням. Такий діапазон визначення  
недостатній в цілому ряді випадків, наприклад, при  
визначенні якості дистильованої води, якості осо-  
бливо чистих реактивів тощо.Задача, що вирішується винаходом, полягає в  
розробці способу виготовлення електрода з мідь-  
сульфідною мембраною, який забезпечує підви-  
щення чутливості електрода до іонів міді завдяки  
формуванню особливої структури мідь-сульфідної  
мембрани електрода.

(13) A

(11) 52265

(19) UA

Рішення задачі полягає в способі виготовлення електроду з мідь-сульфідною мембраною шляхом висадження сульфиду міді(II) з розчину сполуки міді (II) розчином сульфиду натрію, в якому, відповідно до винаходу, спочатку в якості сполуки міді(II) використовують комплексну сполуку [Сициклам]A, де A – будь-який аніон, що не утворює осаду, наприклад  $\text{ClO}_4$ , висадження сульфиду міді проводять на поверхню знежиреної платівки міді з приєднаним провідником струму, яку занурюють у свіжеприготовану суміш розчинів сульфиду натрію та комплексної сполуки, яка містить в  $10^{-3}\text{M}$

сульфід натрію 32,00-44,00

[Сицициклам]A 4,50-6,00

та витримують в ній у горизонтальному положенні протягом 3-12 годин, після чого ретельно промивають, висушують і занурюють після цього у свіжеприготовану суміш розчинів аскорбінової кислоти, сульфиду натрію та комплексної сполуки міді загальної формули  $[\text{CuY}(\text{CH}_2\text{MX})_2]\text{A}$ , де

$\text{Y} = (\text{CH}_2)_n, \text{NH}(\text{CH}_2)_2, \text{O}(\text{CH}_2)_2, (\text{S}(\text{CH}_2)_2)_2$ ,

$\text{MX} = 8\text{-меркаптохінолін}$ ,

A-будь-який аніон, що не утворює осаду, наприклад  $\text{ClO}_4$ ,

при вмісті компонентів суміші,  $10^{-3}\text{M}$

кислота аскорбінова 25,00-58,00

сульфід натрію 1,20-1,50

$[\text{CuY}(\text{CH}_2\text{MX})_2]\text{A}$  0,20-0,30,

витримують в ній протягом 5-40 хвилин в горизонтальному положенні, після чого готовий електрод вилучають з реакційної суміші, ретельно промивають та висушують

Для приготування суміші розчинів спочатку готують  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  розчин  $[\text{CuNH}(\text{CH}_2)_2\text{MX}_2]\text{A}$  у полярному органічному розчиннику, наприклад в ацетонитрилі або ацетоні,  $0,1\text{M}$  розчин аскорбінової кислоти у воді, та  $0,064\text{M}$  розчин сульфиду натрію у воді, які змішують, додаючи у кількості відповідно 0,6-0,9мл, 1,9-4,35мл та 0,14-0,18мл до певної кількості дистильованої води, розрахованої таким чином, щоб загальний об'єм суміші становив 7,5мл, що забезпечує необхідний вміст компонентів суміші

Винахід ілюструють наступні матеріали

Фіг 1 – Цифровий знімок поверхні електроду, підготований для визначення фрактальної розмірності за методом підрахунку блоків

Фіг 2 – Графік залежності потенціалу мідь-селективного електроду від відношення до хлорсрібного електроду від від'ємного логарифму концентрації іонів міді(II) у розчині

Одержане способом, що заявляється, покриття утворює мідь-сульфідну мембрану, поверхня якої характеризується тим, що речовина, яка її складає, організована в кластерну структуру. Утворена поверхня характеризується фрактальною дивергенцією, яка дорівнювала 0,84-1,64. Фрактальна дивергенція визначалась наступним чином. Спочатку за методом підрахунку блоків [Argoul F, Arneodo A, Grasseau G // Z Angew Math Mech – 1988 – 68 – P 519-522] за цифровим знімком, аналогічним наведеному на фіг 1, визначали узагальнену фрактальну розмірність, а з неї за допомогою перетворення Лежандра розраховували мультифрактальний спектр, який характеризує неоднорідність розподілу фрактальних

властивостей [Grassberger P // Phys Letters A – 1985 – 107 – P 101-105]. Фрактальна дивергенція є різницею між максимальним та мінімальним значеннями мультифрактального спектру для всіх можливих значень аргументу

Залежність чутливості електроду до іонів міді від значення фрактальної дивергенції його поверхні вивчали звичайним способом, шляхом побудови капібрувального графіку та визначення точки, у якій потенціал електроду не змінюється при подальшому зменшенні концентрації (дивись фіг 2)

Спосіб нанесення структурованих високочутливих шарів сульфиду міді(II) побудований на використанні просторових градієнтів концентрації реагентів, що створюються у системі "хімічного осцилятора" – нелінійної хімічної реакції окислення аскорбінової кислоти киснем повітря, що каталізується іонами міді (II). При додаванні сульфиду натрію в цій системі утворюється плівка сульфиду міді внаслідок повільної реакції координаційної сполуки міді, яка водночас є каталізатором обротної коливальної реакції, із підросульфідіонами. Завдяки існуванню просторових неоднорідностей шари сульфиду міді, що формуються в цій системі, мають фрактальну структуру. При оптимальному значенні керуючого параметру, в якості якого обраний час формування плівки, формуються шари сульфиду міді з високим значенням фрактальної дивергенції, що дозволяє знизити границю визначення іонів міді у розчині за допомогою мідь-селективного електроду, вкритого структурованим шаром сульфиду міді, до  $6,3 \times 10^{-8}\text{M}$  іонів міді у порівнянні із  $1 \times 10^{-5}\text{M}$  для однорідного сульфиду міді

Приклад конкретного відтворення способу

Одержання нижнього шару сульфиду міді. Мідний диск діаметром 10мм з приєднаним провідником знежирили ацетоном, ретельно промили дистильованою водою та двічі дистильованою водою і висушили на повітрі. Наважку 0,2083г комплексної сполуки [Сициклам]( $\text{ClO}_4$ )<sub>2</sub> розчинили в 50мл двічі дистильованої води для приготування  $9 \times 10^{-3}\text{M}$  розчину. Наважку 0,2500г безводного сульфиду натрію розчинили в 50мл двічі дистильованої води для приготування  $0,064\text{M}$  розчину. У чашку Петрі діаметром 50мм налили по 5мл розчинів комплексу міді та сульфиду натрію. Розчини ретельно перемішали і одразу помістили в суміш підготовану платівку міді та залишили на 12 годин в горизонтальному положенні. Платівку з нанесеним суцільним шаром однорідного сульфиду міді промили етанолом та двічі дистильованою водою і висушили

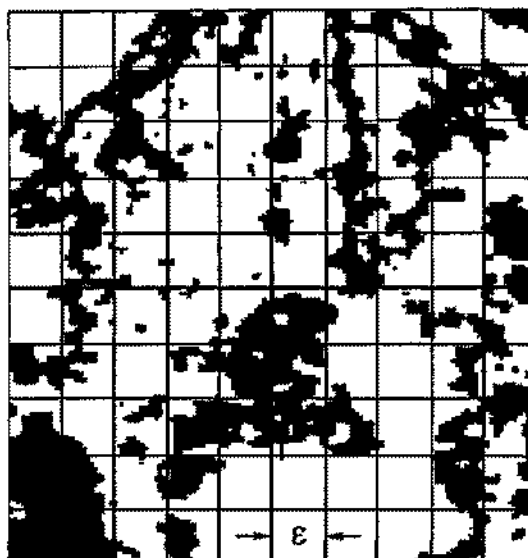
Одержання поверхневого шару сульфиду міді. Наважку 0,1635г комплексної сполуки  $[\text{CuNH}(\text{CH}_2)_2\text{MX}_2](\text{ClO}_4)_2$  розчинили у 100мл ацетонитрилу для приготування  $2,5 \times 10^{-3}\text{M}$  розчину. Наважку 1,7610г аскорбінової кислоти розчинили у 100мл двічі дистильованої води для приготування  $0,1\text{M}$  розчину. У скляній ємності з магнітною мішалкою змішали 3,25мл двічі дистильованої води, 3,5мл розчину аскорбінової кислоти, 0,6мл розчину  $[\text{CuNH}(\text{CH}_2)_2\text{MX}_2](\text{ClO}_4)_2$  та  $0,15\text{мл}$  розчину сульфиду натрію, приготованого як описано вище. Свіжеприготовану суміш вилили у чашку Петрі діаметром 50мм із раніше підготовленою платівкою, вкритою суцільним шаром однорідного сульфиду

міді у якості підкладки, та залишили її в горизонтальному положенні на 35 хвилин. Готовий електрод вилучили з розчину, промили як описано вище, висушили і вмістили на зберігання в ексикатор над

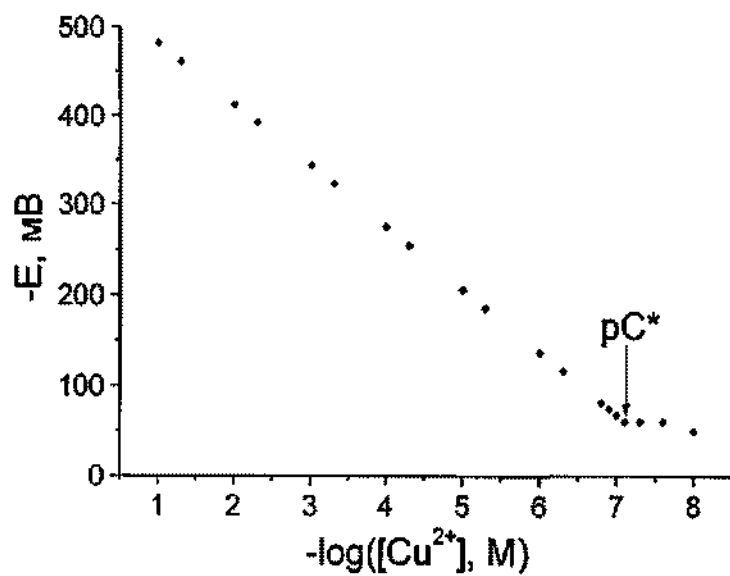
п'ятиокисом фосфору в атмосфері аргону. Дані, що характеризують залежність чутливості електроду від способу його виготовлення, надані в таблиці

Таблиця

№	Параметри нанесення нижнього шару CuS			Параметри нанесення структурованого шару CuS Y					Фрак- тальна диверген- ція	Чутливість електроду pC* (-lgC* <sub>Cu</sub> )
	Вміст, 10 <sup>-3</sup> М		Час ви- тримки, хв	Y	Вміст, 10 <sup>-3</sup> М			Час ви- трим-ки, хв		
	[Сицик- лам]А	Na <sub>2</sub> S			[CuY(CH <sub>2</sub> MX) <sub>2</sub> ]А	Na <sub>2</sub> S	аскорбі- нова кислота			
1	6,0	44,0	180	CH <sub>2</sub>	0,20	1,2	25,0	30	1,25	6,1
2	4,5	32,0	720	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,20	1,3	46,7	35	1,64	7,2
3	5,0	40,0	360	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,30	1,2	40,0	40	1,14	5,8
4	5,0	40,0	360	(S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,25	1,5	58,0	5	0,84	5,3



Фіг.1

 $\Phi ir.2$ 

---

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)  
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна  
(044) 456 – 20 – 90

---

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»  
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна  
(044) 216 – 32 – 71