



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88902 (13) C2

(51) МПК (2009)
G01N 27/333МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕМБРАНИ ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ

1

(21) а200612821

(22) 04.12.2006

(24) 10.12.2009

(46) 10.12.2009, Бюл.№ 23, 2009 р.

(72) ЧМИЛЕНКО ФЕДІР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ХУДЯКОВА СВІТЛАНА МИКОЛАЇВНА

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

(56) SU 1092403 A, 15.05.1984

SU 145051 A1, 01.01.1962

US 5286365 A, 15.02.1994

Hudyakova S.N., Chmilenko F.A. Применение димеркаптопиона в качестве реагента для спектрофотометрического и электрохимического определения осмия. Dimerkaptotipiron as reagent for spectrophotometric and electrochemical determination of osmium // International Conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)" devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12-18, 2005: Book of Abstracts. Kyiv: Kyiv Taras Shevchenko National University. 2005

Седнев Ю.М., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л. Пленочный ионоселективный электрод для определения палладия // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т.40, №12. - С. 2216-2219

Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Савин Ю.С. Графитовый ионоактивный электрод на основе хелатов металлов с диэтилдитиокарбаминам // Вестник Киевск. ун-та, серия химии. - 1985. - №25. - С. 3-6

Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Савин Ю.С., Батковская Л.А. Комплексные соединения хиноксалин-2,3-дитиола с кадмием как ионоактивные веществ-

2

ва мембранных электродов // Укр. хим. журн. - 1990. - Т.56, №3. - С. 263-267

Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Батковская Л.А., Савин Ю.С. Комплексные соединения хиноксалин-2,3-дитиола с никелем как ионоактивные вещества мембранных электродов // Вестник Киевск. ун-та, серия химии. - 1989. - №30. - С. 3-10

Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном и его аналитическое применение // Журн. аналит. химии. - 2005. Т. 60, № 11, С. 1141-1146

Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н., Виниченко И.Г., Чмиленко Т.С. Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном в щелочной среде // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - №1. - С. 32-36

(57) Спосіб одержання мембрани іоноселективного електрода для визначення осмію, що включає одержання електродноактивної речовини шляхом осадження малорозчинної солі з еквімолярними співвідношеннями металу до сульфурвмісного органічного реагента в присутності неорганічної кислоти з подальшою або фільтрацією та сушінням, або виділенням з водного розчину органічним розчинником і відгонкою органічного розчинника; після чого імпрегнують отриману електродноактивну речовину у вуглеграфітову пасту, який **відрізняється** тим, що згадану малорозчинну сіль одержують в результаті взаємодії осмію(VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном в присутності хлоридної або сульфатної кислот, а для виготовлення мембрани у вуглеграфітову пасту імпрегнують 0,001-0,002г електродноактивної речовини.

Винахід відноситься до електрохімічних методів аналізу, стосується прямої потенціометрії, а саме до іоноселективного визначення осмію(VI) в складних технологічних об'єктах та навколишнього середовища, що містять благородні та неблагородні метали

Відомі іоноселективні електроди (ICE) на такі благородні метали як Паладій [1, 2]. В розробці таких електродів провідна роль належить органіч-

ним реагентам. Електродноактивними речовинами служать іонні асоціати $[Pd(CN)_4]^{2-}$ або $[PbBr_3]^-$ з важкими катіонами - тетраалкілфосфонієм (амонієм) або з кристалічним фіолетовим. Описані ICE для визначення Ауруму в цитратнокислих і ціаністих електролітах золочення, оборотні до диціаноурат-іонів [3]. Досліджено можливість застосування ICE на основі іонних асоціатів Au(III) з катіонними барвниками [4] у якості електродноак-

(13) C2

(11) 88902

(19) UA

тивних компонентів пластифікованих мембран для визначення Au(III) . Для аналізу полівалентних металів дуже перспективна розробка ICE, оборотних до їх комплексонатів, оскільки, підібравши відповідний комплексон, можна перевести практично будь-який полівалентний метал у досить стійкий однозарядний комплекс [5]. Однак у ряді випадків необхідно модифікувати ліпофільні властивості комплексонів для забезпечення працездатності таких ICE.

Недоліками цих електродів є неможливість визначення Осмію.

На теперішній час не відомі ICE на Осмій. Складність створення таких електродів пов'язана з різноманітністю ступенів окиснення і хімічних форм існування Осмію в розчинах кислот і лугів, з легкістю їхнього переходу з однієї в іншу.

Близькими по хімічній та технічній сутності до винаходу є гетерогенні мембрани (мембрани Пунгора), у яких твердий матеріал з іонною провідністю у вигляді тонкодисперсного порошку імпрегнований в інертну матрицю. Завдяки цьому вдається одержати мембрани зі сполук, що не утворюють кристали. У таких мембранах застосовують різноманітні матеріали, у тому числі малорозчинні солі металів чи хелатні сполуки як електродноактивні речовини, а як зв'язуючий матеріал - парафін, полівінілхлорид, силіконовий каучук та ін. [6].

Електроди з електродноактивними речовинами на основі нерозчинних хелатів металів з діетилдитіокарбаматом, а також комплексних сполук димеркаптохінокаліна з металами, імпрегнованими в мембрани з вуглеграфітових стрижнів, вуглеграфітової пасти чи в полівінілхлоридні плівки [7, 8] володіють високою селективністю стосовно іонів важких металів, але дуже стійкі комплекси не дають відгуку в таких мембранах. Недоліками даних електродів на основі сульфурвмісних реагентів є також їх схильність до окиснення і взаємодія з іонами Гідрогену, що обмежує використання особливо в кислих середовищах, та неможливість визначення Осмію.

Найбільш близьким до винаходу є одержання мембран іоноселективних електродів для визначення Кадмію. Для одержання мембран застосовували синтезовані малорозчинні хінокаліндітіолати, а також виділені шляхом екстракції комплексні сполуки, що були рівномірно розподілені у вуглеграфітової пасти [9] - прототип. Селективність електроду з такою мембраною визначається комплексуючими властивостями хінокаліні-2,3-дитіолу, який взаємодіє з металами, що утворюють малорозчинні сульфідні. Недоліком прототипу є неможливість визначення Осмію за допомогою існуючих мембран.

Для Осмію відомі малорозчинні солі осмію(VI) з аніоном 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірому (H_2M) - метилтіопірондимеркаптиди (МТД), які можна використовувати для чутливого та селективного амперометричного визначення осмію [10], але були відсутні відомості про їх застосування як електродноактивних речовин мембран ICE.

Задачею винаходу є одержання іоноселективної мембрани для прямого потенціометричного визначення Осмію у вигляді певних гідролізованих форм осмію(VI); осмію(VI) в присутності осмію(IV) та благородних металів методом потенціометричного титрування водних розчинів.

Вирішення цієї задачі досягається способом одержання мембрани іоноселективного електроду для визначення Осмію, що включає одержання електродноактивної речовини шляхом осадження малорозчинної солі з еквімолярними співвідношеннями металу до сульфурвмісного органічного реагента в присутності неорганічної кислоти з подальшою фільтрацією, сушкою або виділенням з водного розчину органічним розчинником і його відгонкою та імпрегнування у вуглеграфітову пасту, відрізняється тим, що електродноактивну речовину одержують в результаті взаємодії осмію(VI) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном в присутності хлоридної або сульфатної кислот, а для виготовлення мембрани використовують 0,001-0,002г електродноактивної речовини.

Наводимо приклади одержання електродноактивної речовини мембрани ICE.

Приклад 1

До лужного розчину (0,3М по KOH) калія осмату(VI) додавали 1М HCl до pH 2,2-3,7 та стехіометричну кількість H_2M для досягнення необхідного молярного співвідношення $\text{Os(VI)}:\text{H}_2\text{M}$ (1:1 або 1:2). Контролювали величину pH і після зливання реагентів. При цьому спостерігалось випадіння комплексів у вигляді аморфного коричневого осаду. Після коагуляції його фільтрували, промивали дистильованою водою і сушили в сушильній шафі при 102-105°C.

Приклад 2

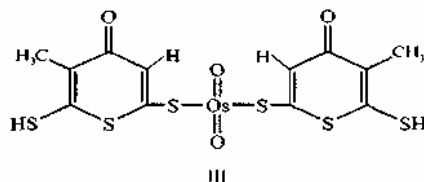
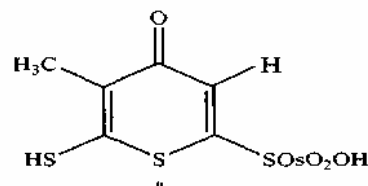
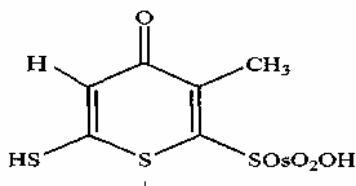
Для виділення осаду використовували здатність цих комплексів флотуватися донорно-активними розчинниками. До водного розчину, що містив дані суміші, додавали амілацетат до співвідношення водної та органічної фаз 10:1, струшували в ділильній лійці протягом 1хв. Після розшарування відділяли водний шар, приливали до органічного трохи етанолу для зменшення сорбції осаду на склі та коагуляції. Отриману суспензію переносили на годинне скло та випаровували розчинник.

З практичної точки зору виділення МТД флотацією більш переважно, оскільки дозволяє зменшити втрати мілкодисперсного осаду, що дозволяє заощаджувати такий рідкий елемент як Осмій.

Структуру і склад сполук, що були одержані, підтверджено елементним аналізом та аналізом параметрів ІЧ-спектроскопії, а також результатами квантово-хімічних розрахунків.

Методи дослідження

Елементний аналіз МТД Os(VI) зі співвідношеннями металу до ліганда 1:1 (можливі ізомери: орто- (I), пара- (II)) та 1:2 на Осмій проводили фотометрично з дифенілкарбазидом та амперометрично з H_2M , а Сульфур визначали гравіметрично осадженням BaCl_2 .



Для сполуки I (II):

Знайдено, %: Os - 44,63, 44,78, 43,82; S - 21,13, 21,96, 22,24.

Обчислено, %: Os - 44,39, S - 22,45.

Для сполуки III:

Знайдено, %: Os - 31,12, 30,78, 30,82; S - 31,63, 31,96, 32,24.

Обчислено, %: Os - 31,66, S - 32,02.

ІЧ-спектр (KBr) характеризується смугами поглинання (cm^{-1}): 850 (1:1) і 880 (1:2) - $\nu_a(\text{O}=\text{Os}=\text{O})$; 580 (1:1) і 620 (1:2) - Os-S; 520 (1:1) - $\nu(\text{Os}-\text{OH})$; 1090 (1:1) - $\delta(\text{O}-\text{H})$; 2560 (1:1) і 2565 (1:2) - некоординованої групи SH.

Можливість іонної провідності в мембрані підтверджується результатами квантовохімічних розрахунків: даними конформаційного аналізу сполук зі співвідношеннями 1:1 і 1:2, згідно яких координаційний зв'язок Осмію з Сульфуром тіопіронового циклу малоімовірний або легко руйнується, завдяки значній еліптичності даного зв'язку; невисока концентрація електронної густини (ЕГ) на міжатомній поверхні та дифузний характер міжатомного розподілу в місцевості сполучної критичної точки - характерні риси взаємодії Осмію з тільним Сульфуром - указують на чутливість до змін в розподілі ЕГ в оточенні пари Os-S, що легко приводить до зсуву міжатомної поверхні і зміни властивостей зв'язку.

МТД Os(VI) (приклади 1, 2), імпрегновані у вуглеграфітову пасту, застосовували для одержання мембрани ICE.

Приклад 3

Для готування пасти ретельно розтирали скальпелем на склі порошкоподібний графіт (ВТУ 614-60) і синтезований МТД Os(VI), додаючи по краплинах розчин парафіну (МРТУ 6-09-5722-58) в хлороформі (0,5%) до консистенції густої замазки. Отриману в такий спосіб пасту наносили на торець стрижня для спектрального аналізу (діаметр 6-8мм) і після затвердіння полірували скляною паличкою до одержання дзеркальної поверхні.

Електродноактивна речовина знаходилась в масовому співвідношенні до матриці, що дорівнював 2:3. При цьому її вміст складав $\sim 0,001$ - $0,002\text{г}$ в тонкому шарі вуглеграфітової пасти.

Наявність хлороформу сприяє розчиненню парафіну, що забезпечує краще зчеплення твердих частинок між собою і з поверхнею вуглеграфі-

тового стрижня. Одночасно досягається гарна гідрофобізація поверхні електрода, що стикається з розчином. При заповненні поверхні мембрани зменшувався дрейф потенціалу і забезпечувалося швидке досягнення його рівноважного значення. Струмопідводом служив срібний дріт, з'єднаний з вуглеграфітовим стрижнем.

Дослідження властивостей одержаного ICE.

При pH 2,3-2,7 спостерігається сталість потенціалу для електродів з мембраною на основі МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:2. Експериментально встановлено, що у водно-етанольному середовищі інтервал pH роботи цього електрода розширюється в кислу область до величини 1.8. Явно виражених горизонтальних ділянок на відповідній залежності для ICE зі співвідношенням 1:1 не спостерігалось. Відзначалася незначна зміна потенціалу в інтервалі pH 3,2-4,2.

Електродна функція ICE з одержаними мембранами в значній мірі залежить від іонного стану Os(VI) у розчинах і розчинності відповідного МТД Os(VI).

Виготовлений ICE, що містить у мембрані МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:2, характеризується тангенсом кута нахилу електродної функції, близьким до теоретичного для двозарядних катіонів, що змінювався від 25,7 до 26,3мВ/рС, а для електрода, що містить у мембрані МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:1 - від 59,5 до 63,5мВ/рС. Ці дані свідчать про оборотність електроду до катіонної форми OsO_2^{2+} у першому випадку і до OsO_2OH^+ - у другому, а електродна функція лінійна в інтервалах $(1,0 \times 10^{-3} - 8,0 \times 10^{-6})$ та $(1,2 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-5})$ моль/л відповідно. Потенціал електродів на основі МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:1 чи 1:2 устанавлюється від 2-5 до 10-15хв.

Можна переходити від одного сенсора до іншого, просто зіскрібаючи з графітової поверхні шар однієї малорозчинної сполуки і покриваючи кінець стрижня шаром іншої.

В робочому діапазоні pH ICE, що містить у мембрані МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:2, у водних та водно-спиртових розчинах домінує форма OsO_2^{2+} [11]. Такий електрод доцільно використовувати для кількісного визначення Осмію методом прямої потенціометрії.

Методом змішаних розчинів визначали коефіцієнти селективності. Потенціометричні коефіцієнти

ти селективності, оцінені даним методом, для ICE, що містять у мембрані МТД Os(VI) (1:2) дорівнюють: 0,071; 0,045; 0,0019; 0,0032 відносно Pd(II), Pt(IV), Ag(I) і Cu(II).

У ході потенціометричного титрування Os(VI) вдається уникнути недоліків прямої потенціометрії: вузького інтервалу лінійності електродної функції і її залежностей від рН розчину. Тому за межами робочої області рН ці електроди цілком можуть бути використані як індикаторні. Для ICE з мембраною, імпрегнованою МТД Os(VI) зі співвідношенням 1:1, робоча область лежить у межах рН 2,8-4,6 в умовах титрування водних розчинів Os(VI). На кривій титрування перший стрибок потенціалу відповідає відтитруванню Os(VI) до МТД зі співвідношенням 1:1, другий - до 1:2. Ще більший стрибок потенціалу спостерігається при утворенні МТД Os(VI) (1:3). Утворення більш стійких сполук викликає зсув відповідних рівноваг у мембрані, що приводить до появи стрибків потенціалу. При титруванні з ICE, мембрана якого імпрегнована МТД Os(VI) (1:2), перший стрибок потенціалу відповідає відтитруванню Os(VI) до МТД (1:2).

Розроблені ICE були використані для індикації точок перегинів, які відповідають утворенню МТД

Os(VI) певної стехіометрії. При титруванні розчинів, які містять суміш Os(VI) і Os(IV), послідовно протікають реакції комплексоутворення Os(VI) з H_2M , що викликає постійний зсув рівноваги в мембрані. Кінцева точка титрування Os(VI) відповідає співвідношенню 1:4, і електроди не дають відгуку на іони Os(IV).

Дані електроди апробовані при кількісному визначенні Осмію у бінарних системах Os - Pt, Os - Pd і потрібній системі Pd-Os-Pt методом потенціометричного титрування розчином HgM . На кривій титрування виявляється один стрибок потенціалів. При цьому Os(VI) можна відтитрувати з утворенням МТД (1:2). У Pd-вмісних системах початкова горизонтальна ділянка кривої відповідає комплексоутворенню Pd(II) з H_2M (1:2).

Аналіз отриманих результатів свідчить про наявність позитивного ефекту в порівнянні з прототипом - забезпечення прямого іонометричного визначення Осмію та в умовах потенціометричного титрування, а також певних хімічних форм осмію(VI).

Результати проведеного дослідження використані для розробки методик іонометричного визначення Осмію в розчинах сплавів (табл.1).

Таблиця 1

Результати визначення вмісту Осмію потенціометрично з використанням іоноселективного електроду, мембрана якого містить МТД (1:2)

Сплав $Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$ ($W(Os)=37,7\%$) та модельні композиції на його основі (масове співвідношення)	Вміст Осмію, $(\bar{x} \pm \Delta x)/S_r$, % ($n=5$, $P=0,95$)	
	пряма потенціометрія	потенціометричне титрування
$Nd_{20}Os_{15}Si_{65}$	$(37,42 \pm 1,39)/(0,03)$	-
Os:Pt=2:1	$(37,72 \pm 0,94)/0,02$	$(37,54 \pm 0,93)/0,02$
Os:Pt=1:2	$(37,50 \pm 1,86)/0,04$	$(37,33 \pm 1,39)/0,03$
Pd:Os:Pt=2:1:2	$(36,54 \pm 2,73)/0,06$	$(37,68 \pm 1,41)/0,03$

Розроблений спосіб одержання мембрани іоноселективного електроду на основі метилтіопіро-ндимеркаптідів може знайти застосування для швидкого виготовлення електродів та їх використання в аналізі розчинів, що містять як різні хімічні форми Осмію, так і інших металів.

Джерела інформації:

1. Петрухин О.М., Казлаускас Р.М., Янкаускас В.Л., Карейва А.А. Состав мембраны ион-селективного электрода для определения активности ионов палладия в цианидных растворах / Открытия. Изобретения. - 1984. - №18. - А.с. 1292403 СССР.

2. Седнев Ю.М., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Гулевич А.Л. Пленочный ионоселективный электрод для определения палладия // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т.40, №12. - С.2216-2219.

3. Ермолаева М.Н., Грекович А.Л., Виноградова В.П., Голодаева Е.Б. Применение ионометрического метода для технологического контроля содержания драгоценных металлов в электролитах // Заводск. лаборатория. - 1994. - Т.60, №10. - С.8-9.

4. Базель Я.Р., Ломага Б.М., Кулакова Т.О. Новый аурум-селективный электрод с пластифико-

ваною мембраною // Укр.хим.журн. - 2006. - Т.72, № 6. - С.98-101.

5. Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия(III) в форме комплексоната // Журн. аналит. химии. - 2005. Т.51, №3. - С.1187-1192.

6. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры. - М.: Научный мир, 2000. - 144с.

7. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Савин Ю.С. Графитовый ионоактивный электрод на основе хелатов металлов с диэтилдитиокарбаминатом // Вестник Киеву, ун-та, серия химии. -1985. - № 25. - С. 3-6.

8. Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Савин Ю.С., Батковская Л.А. Комплексные соединения хиноксалин-2,3-дитиола с кадмием как ионоактивные вещества мембранных электродов // Укр.хим.журн. - 1990. - Т.56, №3. - С.266-270.

9. Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Батковская Л.А., Савин Ю.С. Комплексные соединения хиноксалин-2,3-дитиола с никелем как ионоактивные вещества мембранных электродов // Вестник Киеву, ун-та, серия химии. - 1989. - №30. - С.3-10.

10. Чмиленко Ф.О., Худякова С.М., Воробаева О.О. Визначення осмію(VI) в присутності платини(IV), паладію(II), ауруму(III), аргентуму(I) і руте-

нію(VI) // Вопросы химии и химической технологии.
- 2005. - №6. - С.43-49.

11. Усатенко Ю.И., Климкович Е.А., Панченко
И.С. Определение состава и устойчивости компле-

ксных соединений осмия (VI) с бензолсульфонил-
бензимидаилфенилтиомочевинной // Журн. неорг.
химии. - 1975. - Т.20. - №2. - С.401-405.