



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 101863

(13) U

(51) МПК

G01J 1/48 (2006.01)

G01N 21/29 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки:	u 2015 00685	(72) Винахідник(и):	Тупис Андрій Миколайович (UA), Тимошук Олександр Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки:	28.01.2015	(73) Власник(и):	ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	12.10.2015		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.10.2015, Бюл.№ 19		

(54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ (II)**(57) Реферат:**

Спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію(II), за яким до водного розчину досліджуваної аліквоти, яка містить паладій(II) додають спиртовий розчин аналітичного реагенту. Створюють необхідну кислотність середовища ($C(H_2SO_4) = 1,50\text{ M}$) за допомогою розчину сульфатної кислоти (1:4). Проводять екстракцію двома порціями хлороформу по 10 мл. Розчин екстракту доводять до мітки хлороформом у колбі місткістю 25 мл. Додають безводний натрій сульфат чи натрій карбонат і вимірюють оптичну густину розчину у кюветі з товщиною поглинаючого шару $l=1\text{ см}$ при довжині хвилі $\lambda = 295$ або 370 нм . Як реагент використовують спиртовий розчин 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з вихідною концентрацією $1,00 \times 10^{-3}\text{ M}$. Оптичну густину вимірюють при довжині хвилі $\lambda = 684\text{ нм}$. Перед екстракцією водний розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 60 хвилин та охолоджують його.

UA 101863 U

Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії платинових металів і може використовуватися при визначенні паладію у модельних розчинах різного складу та реальних складних об'єктах, а саме у рудах, деталях електроніки, сплавах, каталізаторах доокиснення вихлопних газів автомобілів, відходах виробництва.

Відомим аналогом є спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) за допомогою тiogліколевої кислоти [M. Biju, D. Innocent Spectrophotometric Determination of Palladium(II) Using Thioglycolic Acid// Asian Journal of Chemistry. - Vol. 22, No. 10. - 2010. - pp. 7551-7556] у водному розчині у вигляді жовтого комплексу при pH 11.

Недоліком аналога є можливість визначення лише у лужному середовищі і без використання екстракції як методу концентрування.

Відомим аналогом є спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) з діацетилмонооксим-(я-анізил)-тіосемікарбазоном [A. Varghese, A. Khadar Highly selective derivative spectrophotometric determination of palladium(II) in hydrogenation catalysis and alloy samples// Indian Journal of Chemical Technology, 2011. - Vol. 18. - pp. 177-182] в ацетатному буферному розчині без екстракції.

Недоліком аналога є неможливість аналізу у сильноокислому чи сильно лужному середовищі, а лише при pH ~ 5.

Відомим аналогом є спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) із застосуванням 2-гідрокси-5-метилацетофенонізонікотинілгідразоном (HMAINH) [P.G. Gaurav, B.G. Subhash, J.D. Mrunmayee and A.S. Anand Extractive Spectrophotometric Determination of Palladium (II) with 2-hydroxy-5-methylacetophenoneisonicotinoylhydrazone (HMAINH)// Adv. Appl. Sci. Res., 2010. - Vol. 1 (2). - P. 58-64] для екстракції паладію у вигляді стійкого комплексу складу 1:1 з максимумом поглинання при 385 нм.

Аналог не характеризується хорошою селективністю, бо визначенню заважають іони Ni(II) і Co(II).

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) за допомогою екстракції комплексу паладію із диметилдіоксिमом [С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева Аналитическая химия платиновых металлов// Москва: "Наука", 1972.-616 с] із сильноокислої водної фази у хлороформ, за яким до розчину, який містить від 25 до 800 мкг паладію у ділільній лійці, додають 5 мл водного розчину диметилдіоксиму, доводять кислотність до 2 моль/л по HCl чи H₂SO₄ або до 0,8 моль/л по HNO₃ (не виїде), доводять розчин дистильованою водою до мітки у мірній колбі на 50 мл, через 10 хв екстрагують утворений Pd(HDm)₂ двома порціями по 5 мл хлороформу, струшуючи 1-2 хв, дають розчину відстоятися 5 хв, після чого зливають хлороформні екстракти у конічні колби місткістю 50-100 мл, які містять безводний Na₂SO₄, доводять їх до мітки хлороформом і вимірюють оптичну густину при 295 нм або при 370 нм відносно хлороформу у кюветі із товщиною поглинаючого шару 1 см (чутливість - 25 мкг/мл, похибка методу 3-7 %).

Проте, найближчий аналог не характеризується достатньою селективністю внаслідок впливу заліза, платини, іридію і золота.

В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалити спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) шляхом використання нової органічної сполуки 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (BnTAN) як спектрофотометричного реагенту при аналізі і модельних розчинів та складних об'єктів, в яких міститься паладій, що дасть змогу підвищити чутливість та селективність способу і зробити його простим і доступним.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II), за яким до водного розчину досліджуваної аліквоти, який містить паладій (II), додають розчин аналітичного реагенту, створюють необхідну кислотність середовища за допомогою розчину сульфатної кислоти, доводять розчин дистильованою водою до мітки у мірній колбі, проводять екстракцію двома порціями хлороформу, розчин екстракту доводять хлороформом до мітки у мірній колбі, додають безводний натрій сульфат і вимірюють оптичну густину розчину у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см, згідно з корисною моделлю, як реагент використовують спиртовий розчин 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з вихідною концентрацією $1,00 \times 10^{-3}$ М, а перед екстракцією водний розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 60 хвилин, охолоджують його, і оптичну густину вимірюють при довжині хвилі $\lambda=684$ нм.

Серед усіх платинових металів паладій знайшов найширше застосування в різноманітних галузях промисловості. Завдяки своїх хімічній стійкості та, порівняно з іншими платиноїдами, легкості обробки паладій широко застосовується в медицині: для покриття медичних інструментів, виготовлення зубних протезів, деталей кардіостимуляторів і навіть входить до складу деяких лікарських засобів. Сплави на основі паладію використовують при і виготовленні

тигнів для виплавки скла. Значно ширше застосування знайшов паладій в радіоелектроніці, навіть незначні кількості паладію суттєво покращують надійність радіодеталей та продовжують їх час експлуатації. Цікавою особливістю деяких паладійвмісних радіодеталей є їх здатність до самовідновлення. Проте в останні роки основна частка добутого паладію використовується у виробництві каталізаторів до окиснення вихлопних газів.

Внаслідок широкого використання паладію у різноманітних об'єктах перед дослідниками постає завдання надійно, експресно та в широких концентраційних межах контролювати вміст цього елементу.

Створення нових аналітичних форм, в фенів яких покладені комплексні сполуки іонів металів з органічними лігандами, є основою для розроблення нових методів аналізу. Переважно в аналітичній практиці використовують азобарвники, які мають найбільшу здатність до комплексоутворення, і можуть використовуватися ж для прямого, так і непрямого визначення низки металів. Для визначення паладію зручною є спектрофотометрія, основними перевагами якої є простота, доступність, експресність аналізу, що особливо актуально для такої країни, що розвивається, як Україна. А поєднуючи спектрофотометрію із таким способом розділення і концентрування, як екстракція, можна досягнути ще кращої селективності та чутливості методу.

Вперше використали спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) за допомогою представника групи тіазоліазонафтолових барвників - 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу, суть якого полягає в отриманні сполуки паладію (II) із 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом після таких послідовних операцій: внесення аліквотної частини досліджуваного розчину, що містить Pd(II), додавання спиртового розчину азобарвника, додавання водного розчину сірчаної кислоти (1:4) до її концентрації в досліджуваному розчині рівній 1,50 М, нагрівання розчину на киплячій водяній бані протягом 60 хвилин, дворазова екстракція системи порцією хлороформу порівняно невеликого об'єму, висушування екстракту безводним натрій сульфатом. Вимірювання проводили на спектрофотометрі при довжині хвилі 684 нм, розчин порівняння - чистий хлороформ.

Використання запропонованих операцій дасть змогу спростити і здешевити процес аналізу та підвищити чутливість, селективність і правильність визначення паладію.

Корисна модель пояснюється прикладами.

Спосіб екстракційно-фотометричного призначення паладію(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом: аліквотну частину досліджуваного розчину, яка містить паладій масою ~ 0,01 мг, переносять у колбу місткістю 25 мл. До цього розчину додають дозатором 0,5 мл 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу концентрації $1,0 \cdot 10^{-3}$ М. Додають 15-30 мл дистильованої води та 5 мл розчину H_2SO_4 (1:4) для забезпечення оптимальних умов реакції комплексоутворення. Розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 60 хвилин і після охолодження переносять у ділильну лійку на 100 мл та додають 10 мл хлороформу. Ділильну лійку інтенсивно струшують упродовж ~ 5 хвилин та після того, як розчин відстоявся, відділяють органічну фазу від водної у мірну колбу на 25,0 мл. До водної фази додають ще 10 мл хлороформу для повторної екстракції. Другий екстракт теж зливають у колбу і отриманий розчин екстракту в колбі доводять до мітки хлороформом та додають безводний натрій сульфат до того моменту, поки він не буде вільно пересипатися на дні колби. Одержаний розчин фотометрують на спектрофотометрі або фотоколориметрі при $\lambda=684$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см. Розчин порівняння - хлороформ. За значенням оптичної густини досліджуваного розчину встановлюють вміст паладію X (в мг) за градуювальним графіком, побудованим у день експерименту, або методом порівняння за формулою:

$$X = m_{cm} \frac{A_x}{A_{cm}},$$

де m_{cm} - вміст паладію в робочому розчині, мкг;

A_x - оптична густина досліджуваного розчину;

A_{cm} - оптична густина робочого розчину.

Метрологічні характеристики способу екстракційно-фотометричного визначення паладію (II) наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики екстракційно-фотометричного визначення паладію(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом
 $C(\text{BnTAN}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,50 \text{ M}$; $\lambda = 684 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ cm}$; $n = 5$; $P = 0,95$

Лінійність C_{Pd} , мкг/мл	Рівняння графіка, C_{Pd} , мкг/мл	Нижня межа визначення, мкг/мл	Коефіцієнт кореляції, R
0,261-0,850	$A = (0,012 \pm 0,008) + (0,207 \pm 0,039) \times C_{\text{Pd}}$	0,29	0,9504

Згідно експериментальних досліджень, 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол виявився достатньо чутливим до паладію(II) (чутливість 0,29 мкг/мл, $\epsilon \approx 6,69 \cdot 10^3$), а його перевагами над іншими дослідженими класичними реагентами, такими як HMAINH ($\epsilon \approx 5,320 \cdot 10^3$) та тіогліколева кислота ($\epsilon \approx 2,0692 \cdot 10^4$) є стійкість комплексної сполуки із Pd в часі, дуже хороша селективність методу та відсутність зсуву максимуму світлопоглинання самого реагенту після екстракції.

Результати дослідження селективності фотометричного визначення паладію (II) за допомогою 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Селективність фотометричного визначення паладію(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом, виражена у вигляді кратностей сторонніх іонів, що заважають визначенню Pd(II); $C(\text{BnTAN}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,50 \text{ M}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $t(\text{нагрів.}) = 60 \text{ хв.}$

I_{OH}	$\frac{C(\text{іон})}{C(\text{Pd}^{2+})}$	I_{OH}	$\frac{C(\text{іон})}{C(\text{Pd}^{2+})}$
Na^+	>50	Zn^{2+}	40
K^+	>50	Ru^{4+}	1
Mg^{2+}	45	Rh^{3+}	1
Al^{3+}	>50	Ir^{4+}	0,1
Ca^{2+}	>50	Pt^{4+}	0,1
Ti^{3+}	50	Os^{4+}	0,1
Cr^{3+}	50	Ba^{2+}	>50
Mn^{2+}	50	Hg^{2+}	15
Fe^{2+}	>50	Pb^{2+}	25
Fe^{3+}	>50	Sb^{5+}	10
Co^{2+}	10	Ag^+	40
Ni^{2+}	30	Cd^{2+}	5
Cu^{2+}	50	Ce^{4+}	0,1

Корисна модель дає змогу аналізувати реальні об'єкти, наприклад, резистор СП5-35Б, у якому за літературними даними одним з компонентів є паладій. Результати екстракційно-фотометричного дослідження показані в таблиці 3 і порівняні із точно відомим вмістом паладію, визначеним деякими іншими методами. Вони засвідчують, що вміст паладію(II), виявленого в розчині, є схожим до істинного значення, тому спосіб визначення використовувати в аналітичних лабораторіях.

Таблиця 3

Результати аналізу резистора СП5-35Б за допомогою екстракційно-фотометричного методу визначення паладію(II); $C(\text{BnTAN})=2,00 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,50 \text{ М}$, $l=1,0 \text{ см}$, $t(\text{нагрів.})=60 \text{ хв}$.

C(Pd), М, знайдена іншими методами	Знайдено C(Pd), М	\bar{C} , М
$4,50 \cdot 10^{-4}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-4}$
	$4,80 \cdot 10^{-4}$	
	$4,34 \cdot 10^{-4}$	

Наведені результати підтверджують отримання передбачуваного технічного результату.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб екстракційно-фотометричного визначення паладію (II), за яким до водного розчину досліджуваної аліквоти, яка містить паладій (II), додають розчин аналітичного реагенту, створюють необхідну кислотність середовища за допомогою розчину сульфатної кислоти, доводять розчин дистильованою водою до мітки у мірній колбі, проводять екстракцію двома порціями хлороформу, розчин екстракту доводять хлороформом до мітки у мірній колбі, додають безводний натрій сульфат і вимірюють оптичну густину розчину у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см, який **відрізняється** тим, що як реагент використовують спиртовий розчин 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з вихідною концентрацією $1,00 \times 10^{-3} \text{ М}$, а перед екстракцією водний розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 60 хвилин охолоджують його, і оптичну густину вимірюють при довжині хвилі $\lambda=684 \text{ нм}$.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601