

Hopf bifurcation conditions for the potentiostatic process. The nonlinear system of equations is solved using Mathcad. We obtain autooscillations of current density, the fractional coverage of the electrode with the passive oxide layer, and the concentration of metal ions.

1. Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R. // Surf. Sci. -1984. -**137**. -P. 151—166.
2. Быков В.И., Яблонский Г.С., Слинко М.Г., Покровская С.А. // Докл. АН СССР. -1976. -**230**, № 4. -С. 872—875.

3. Быков В.И., Яблонский Г.С., Ким В.Ф. // Там же. -1978. -**242**, № 3. -С. 637—639.
4. Talbot J.B., Oriani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -P. 1277—1284.
5. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
6. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Сер. электрохим. -1989. -**30**. -С. 170—231.
7. Нечипорук В.В., Берладин I.B. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 99—103.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Надійшла 09.12.2004

УДК 543.63:546.5:669.21

Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова

НОВИЙ АУРУМ-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД З ПЛАСТИФІКОВАНОЮ МЕМБРАНОЮ

Створено новий аурум-селективний електрод з пластифікованою мембраною на основі йонного асоціату ауруму (III) з кристалічним фіолетовим. Досліджено вплив різних факторів на функціонування електроду та розраховані його найважливіші хіміко-аналітичні властивості (лінійність електродної функції, кут нахилу, час відгуку та ін.). Отримано значення коефіцієнтів селективності щодо багатьох речовин, в тому числі тих металів, які супроводжують аурум в реальних зразках. Розроблена нова методика визначення ауруму в зразках руд Мужівського комбінату.

На даний час визначення мікрокількостей ауруму в реальних зразках залишається складною задачею аналітичної хімії. Більшість відомих методів визначення ауруму передбачають процедуру попереднього концентрування чи розділення через їх недостатню чутливість або селективність [1, 2]. Метод атомно-абсорбційного аналізу дозволяє селективно визначати аурум в розчинах і є достатньо чутливим, але потребує складної прободготовки та кошовної апаратури. Інші методи вимагають великих затрат ресурсів та часу, а найголовніше — не забезпечують необхідної правильності результатів. У випадку аналізу золотомісних зразків ця проблема стає ключовою.

На сьогоднішній день великою популярністю користуються йонометричні методи аналізу з використанням йоноселективних електродів (ЙСЕ). ЙСЕ дозволяють визначати чимало елементів та сполук у широкому інтервалі концентрацій [3—8]. Проте серійні аурум-селективні електроди промисловістю не виробляються. Хоча відомо [9—11], що аурум можна визначати ЙСЕ з рідкою мембраною, що містить йонні асоціати (ЙА) з основними барвниками. Так, авторами [9] опи-

сані ЙСЕ на основі 10^{-3} М розчину ЙА малахітового зеленого з диціаноауратом в *o*-дихлорбензолі. Отримано лінійну залежність $E-pC$ у діапазоні $5 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-1} М $KAu(CN)_2$ з нахилом 58 мВ/ pC та межею визначення ауруму $1.2 \cdot 10^{-4}$ М. У роботі [10] описано методику визначення ауруму в гальванічних ваннах позолоти шляхом потенціометричного титрування диціаноаурату водним розчином кристалічного фіолетового (КФ) в двофазній системі вода—хлороформ з рідинним ЙСЕ. Мембраною електроду служив 10^{-3} М розчин пікрату КФ у нітробензолі. Мембрана на основі ЙА родаміну Б з тетрахлорауратом у дихлоретані є зворотною до $AuCl_4^-$ з крутизною електродної функції 56 мВ/ pC [8]. Аналогічні властивості має і мембрана на основі ЙА метиленового голубого в *o*-дихлорбензолі: 56 мВ/ pC в межах 10^{-4} — 10^{-1} М $AuCl_4^-$ при рН 2. Селективність електродів не висока. Крім того, відомо, що конструкція електродів з рідкою мембраною є досить складною та ненадійною [2, 7]. Для стабілізації межі розділу фаз використовують пористий диск з нерозчинного матеріалу. В корпусі передбачається порожнина з розчином електродо-

© Я.Р. Базель, Б.М. Ломага, Т.О. Кулакова, 2006

активної речовини для "підпитки" мембрани. Конструкція вимагає періодичного поновлення мембрани. Зручнішими при виготовленні та експлуатації є електроди з пластифікованими мембранами (найчастіше полівінілхлоридними) [12, 13].

Метою даної роботи є створення йоноселективного електроду з пластифікованою мембраною, придатного для контролю вмісту йонів AuCl_4^- в розчинах та розробка нової методики визначення ауруму в зразках руд.

При дослідженнях використовували 10^{-2} М розчин кристалічного фіолетового (КФ), який готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного перекристалізацією з метанолу препарату кваліфікації ч.д.а. у воді. Для кращої розчинності наважку барвника змочували декількома краплями етанолу. Стандартний 0.1215 М розчин ауруму готували з препарату $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. (вміст ауруму 47.85 %) розчиненням точної наважки у 1 М розчині HCl . Розчини ауруму меншої концентрації готували розведенням вихідного 1 М розчином HCl у день експерименту.

Для створення умов, сприятливих для домінування в розчині однозарядних аніонів AuCl_4^- , використовували 0.1—1 М розчини KCl та HCl , а для встановлення відповідної кислотності — ацетатно-аміачний буферний розчин та розчини HCl .

ЙА отримували шляхом осадження при змішуванні 0.01 М розчинів КФ та AuCl_4^- у співвідношенні 1:1. Суміш перемішували і відстоювали протягом однієї години. Тоді осад фільтрували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і висушували на повітрі протягом 1—2 діб при кімнатній температурі.

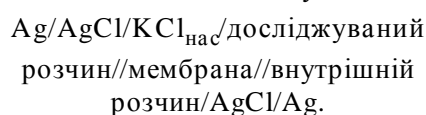
Синтезували пластифіковані мембрани згідно з рекомендаціями [2, 7] за наступною методикою. На аналітичних терезах зважували 0.2 г полівінілхлориду (ПВХ), певну кількість електроактивної речовини (ЙА), а тоді суміш ретельно гомогенізували шляхом перемішування. Після цього вводили 0.2 мл пластифікатору (дибутилфталат) та 1.5 мл розчинника (циклогексанон) і знову ретельно перемішували до розчинення.

Отриманий розчин обережно виливали у скляне кільце діаметром 3 см, попередньо відшліфоване і приклеєне до чашки Петрі, та висушували при кімнатній температурі протягом 2—3 діб.

З отриманих плівок різцем для гумових пробок вирізали диски діаметром 0.5—1 см і щільно приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки такого ж діаметру. Ступінь гомогенності мем-

бран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі МЕТАМ Р 1 (збільшення в 500 разів). Використовували зразки ПВХ різного ступеня полімеризації (від 600 до 1700) виробництва Росії та Франції. Виявилось, що ступінь гомогенності та електрохімічна поведінка мембран, виготовлених на основі ПВХ різного ступеня полімеризації, суттєво різняться. Доцільним вважаємо використання ПВХ з величиною ступеня полімеризації не більше 800.

Для вимірювання значень електродного потенціалу використовували йономір ЭВ-150, електродом порівняння був хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3. Схема електрохімічної комірки для вимірювання ЕРС мала наступний вигляд:



Як внутрішній розчин використовували суміш 10^{-2} М $[\text{AuCl}_4]^-$ з $5 \cdot 10^{-3}$ М KCl . Сталу йонну силу розчинів з різною концентрацією ауруму підтримували введенням 1 М розчину KCl . Для отримання стабільних значень електродного потенціалу і покращення метрологічних характеристик електроду проводили попереднє вимочування мембран безпосередньо перед вимірюваннями потенціалу протягом 30 хв у 10^{-2} М розчині AuCl_4^- . Вивчення електрохімічних властивостей пластифікованих мембран з вмістом ЙА ауруму з катіонним барвником КФ в межах 1—10 % показало, що всі вони дають відгук на йони AuCl_4^- в інтервалі концентрацій від 10^{-1} до 10^{-5} моль/л. При цьому кут нахилу електродних характеристик близький до теоретичного для однозарядних йонів, а межа визначення досягає значення $3 \cdot 10^{-5}$ М (табл. 1).

Вивчали також вплив кислотності середовища на електродний потенціал. Проблема полягала в тому, що використання різних буферних

Т а б л и ц я 1

Хіміко-аналітичні властивості ЙСЕ (лінійність електродної функції 10^{-2} — 10^{-4} моль/л розчину AuCl_4^-)

Вміст ЕАР, %	$C_{\text{мін}} \cdot 10^5$, моль/л	Кут нахилу S , мВ/рС	Час відгуку, с
1	4.7	56	30
5	3.2	57	40
10	6.8	50	60

сумішей не дозволяє підтримувати сталою величину рН розчинів з різним вмістом ауруму внаслідок їх недостатньої буферної ємності. Тому практично сталу кислотність середовища підтримували введенням розчину НСІ. Відгук на йони AuCl_4^- для мембран з вмістом ЙА 1—10 % зберігається практично сталим при зміні концентрації НСІ у досліджуваних розчинах 0.1—1.0 моль/л. Дрейф потенціалу не перевищує 1—2 мВ за 10 хв. Постійне значення електродного потенціалу встановлюється за 30—60 с. Електроди з вмістом ЙА 5 % зберігають кондиційність щонайменше 4 міс.

Створений електрод залишається селективним по відношенню до йонів AuCl_4^- у присутності багатьох сторонніх речовин. Коефіцієнт селективності електродів щодо йонів AuCl_4^- розраховували згідно з рекомендаціями IUPAC [3] при сталій концентрації сторонніх йонів та змінній концентрації йонів AuCl_4^- за наступною формулою:

$$a_A / a_B = k_{A,B}.$$

Розраховані значення коефіцієнтів селективності досліджуваних мембран подані в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Селективність створеного AuCl_4^- електрода

Сторонні йони	Коефіцієнт селективності $K_{\text{AuCl}_4^-}$
SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , Br^-	10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3}
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} ,	10^{-3} , $4 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-3} , 10^{-2} ,
Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{3+}	$3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}	10^{-3} , $4 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3}

Особливо цінною є можливість проводити визначення ауруму в присутності елементів, що супроводжують його в реальних зразках руд (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}).

Таким чином ЙА, що утворюється в системі AuCl_4^- — катіон барвника КФ, можуть служити електроактивною речовиною аурум-селективного електрода. За своїми хіміко-аналітичними та метрологічними характеристиками вони щонайменше не поступаються відомим у літературі електродам такого типу. Для оцінки можливості їх практичного використання проводилось визначення вмісту ауруму в збагачених зразках поліметалічних руд Мужівського комбінату.

Наважку руди масою 10 г розчинили в 100 мл суміші концентрованих $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) та випарювали майже досуха. До охолодженого залишку додавали 20 мл 0.5 М розчину НСІ, осад AgCl промивали декантацією водою 5 разів, збираючи маточний розчин та промивні води в мірну колбу ємністю 50 мл.

Кількість ауруму в руді визначали методом стандартних добавок, суть якого полягає в тому, що електродний потенціал вимірюють як до, так і після добавлення відомої кількості потенціал-визначуваних йонів (AuCl_4^-). Якщо в пробі об'ємом V_x потрібно встановити концентрацію C_x визначуваного йона, то спочатку вимірюють ЕРС E_{x_0} електрохімічної комірки з йон-селективним електродом. Після цього до пробки додавають V мл стандартного розчину визначуваного йона концентрацією C_s і вимірюють потенціал E_{x_1} . Концентрацію ауруму вираховували з формули:

$$C_x = \frac{C_s}{\left[10^{\Delta E_1/S} \left(1 + \frac{V_x}{V_s} \right) - \frac{V_x}{V_s} \right]},$$

$$\Delta E_1 = E_{x_1} - E_{x_0}.$$

За результатами аналізу у стандартному зразку руди (проба № 358007), що містила, окрім 22.6 г/т ауруму, також 19.4 г/т Ag, 0.53 % Pb, 0.24 % Zn, 0.20 % Cu, знайдено 23.4 ± 1.9 г/т ауруму ($n=5$; $P=0.95$). У зразках збагачених руд знайдено ауруму в межах 80—270 г/т. Відносне стандартне відхилення в залежності від вмісту ауруму становить 0.05—0.08.

РЕЗЮМЕ. Создан ионоселективный электрод, чувствительный к изменению концентрации ионов AuCl_4^- в растворе в пределах 10^{-1} — 10^{-5} М. Определены его химико-аналитические свойства. Разработана новая методика определения золота в образцах руд.

SUMMARY. Ion-selective electrode with plasticized membrane, sensitive for ions AuCl_4^- in solutions, was created. Its chemical-analytical characteristics were determined. Method of determination of gold in ores was developed.

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. -М.: Наука, 1973.
2. Маслей Н.Н., Набиванец Б.И., Задорожная Е.М. // Завод. лаборатория. -1976. -42, № 10. -С. 1165—1166.
3. Камман К. Работа с ионоселективными электро-

- дами. -М.: Мир, 1980.
4. *Ионоселективные электроды* / Под ред. Р. Дарста. -М.: Мир, 1972.
 5. *Лакиминаранайах Н.* Мембранные электроды. -Л.: Химия, 1979.
 6. *Корьта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. -М.: Мир, 1989.
 7. *Петрухин О.М.* Ионоселективные электроды. -М.: Знание, 1986.
 8. *Байулеску Г., Кошофрең В.* Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. -М.: Мир, 1980.
 9. *Голубев В.Н., Тимофеева С.К.* // Журн. аналит. химии. -1983. -**38**, № 11. -С. 1998—2001.
 10. *Гадашевич М.З., Гурьев И.А., Гуцина Е.А. и др.* // Завод. лаборатория. -1981. -**47**, № 8. -С. 11—13.
 11. *Qin T., Dan D.* // Fenxi Huaxue. -1989. -**14**, № 4. -Р. 328—330.
 12. *Базель Я.Р.* // Журн. аналит.химии. -2002. -**57**, № 12. -С. 1252—1256.
 13. *Базель Я.Р.* // Укр. хим. журн. -1988. -**64**, № 1. -С. 62—66.

Ужгородський національний університет
Університет ім. П.Й. Шафарика, Словачія

Надійшла 20.12.2004