



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 105456

(13) U

(51) МПК

G01N 27/06 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2015 07868**

(22) Дата подання заявки: **07.08.2015**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.03.2016**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.03.2016, Бюл.№ 6**

(72) Винахідник(и):

**Манзюк Марина Вадимівна (UA),
Авдієнко Тетяна Миколаївна (UA),
Супрунович Вікторія Іванівна (UA)**

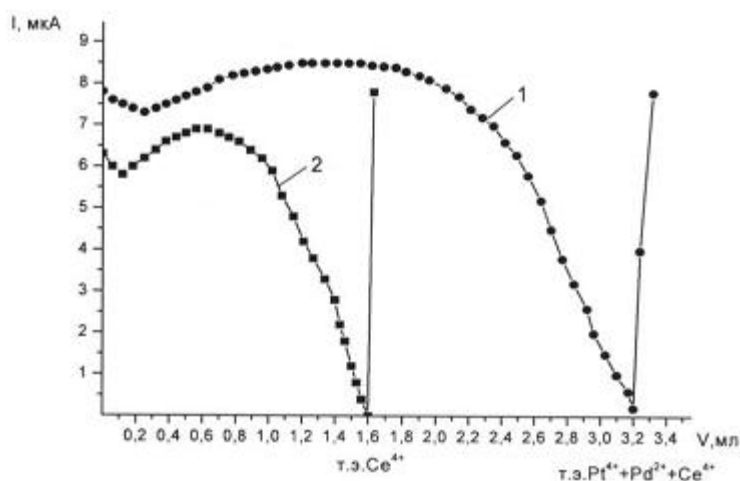
(73) Власник(и):

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, 49005
(UA)**

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ ТА ПАЛАДІЮ

(57) Реферат:

Спосіб кількісного визначення платини та паладію включає взаємодію іонів PtCl_6^{2-} та PdCl_4^{2-} з йодидом та трійодидом калію відповідно. Крім цього, в процесі амперометричного титрування з двома індикаторними електродами розчинів проб точка еквівалентності фіксується за зміною струму.



Фіг. 1

UA 105456 U

Корисна модель належить до аналітичної хімії, зокрема до способу аналізу вторинної сировини, яка містять платину та паладій, і може бути застосована для кількісного визначення цих металів у платино-паладієвих каталізаторах, сплавах, конденсаторах.

Відомий спектроскопічний спосіб кількісного визначення платини і паладію, що базується на високотемпературній сплавці з піросульфатом калію та подальшому визначенні на плазмовому спектрометрі [Малютина Т.М. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением / Т.М. Малютина, Т.Ю. Алексеева, А.В. Дьячкова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.-2009. - Т.75, № 1. - С.4-7].

Його недоліком є застосування дорогого інструментального устаткування, яке не є доступним для більшості аналітичних лабораторій підприємств.

Відомий спектрофотометричний спосіб, який базується на індикаторному титруванні аніонних хлоридних комплексів платини та паладію солями калію у середовищі 90 %-го диметилсульфоксиду [Кузнецов В.В. Спектрофотометрическое титрование палладия (II) и платины (IV) в водноорганических хлоридных растворах / В.В. Кузнецов, О.Л. Саморукова // Журнал аналитической химии.-1982. - Т.XXXVII, № 7. - С.1225-1231].

До його недоліків належить випробовування методики лише на модельних розчинах, що, очевидно, звужує сферу застосування цього методу.

Відомий кулонометричний спосіб визначення платини і паладію [Демкин А.М. Потенциостатическое кулонометрическое определение платины и палладия при совместном присутствии / А.М. Демкин // Журнал аналитической химии.-2001.-Т.56, № 11. - С. 1201-1206.].

Недоліками цього методу є те, що по мірі збільшення співвідношення Pt:Pd можуть виникнути складнощі, які обумовлені адсорбцією сполук платини та паладію вуглеграфітовим електродом.

Відомий амперометричний метод, що ґрунтується на титруванні тіомочевиною розчинів, які містять платину та паладій [Гавва Н.Ф. Амперометрическое определение платины(IV) и платины(II) с помощью тиомочевины / Н.Ф. Гавва, В.А. Захаров, О.А. Сонгина // Журнал аналитической химии.-1976. - Т.XXXI, № 7. - С.1334-1337].

Недоліки даного способу полягають у необхідності сумірного співвідношення [Pd]:[Pt], щоб похибка була у межах $s_r < 0,05$ та повільній взаємодії платини з титрантом, при цьому час на виконання аналізу збільшується.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до корисної моделі, що заявляється, є потенціометричний спосіб, котрий полягає в наступному: до проби додають KI у кількості, необхідній для осадження паладію, і далі розчин титрують Cu_2Cl_2 , знаходять об'єм титранту, який був використаний на реакцію з платиною, на кривій потенціометричного титрування; паладій попередньо визначають йодидом калію в окремій пробі потенціометричним титруванням [Пшеницын Н.К. Определение платины в присутствии палладия потенциометрическим титрованием раствором хлорида одновалентной меди / Н.К. Пшеницын, И.В. Прокофьева, А.Е. Буканова // Журнал аналитической химии.-1961. - Т.XVI, № 5. - С.606-610.]. До недоліків прототипу слід віднести нечітку фіксацію точки еквівалентності при збільшенні кількості паладію по відношенню до платини; необхідність повної ізоляції системи від кисню за допомогою CO_2 . Розроблена методика була перевірена на модельних розчинах, що звужує застосування цього методу в аналізі реальних об'єктів.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу кількісного визначення платини та паладію при сумісній присутності, без попереднього розділення металів, шляхом використання нових доступних титрантів; поліпшення метрологічних характеристик та підвищення достовірності його результатів.

Поставлена задача вирішується тим, що зміна титранту для визначення паладію на KI_3 , а для платини (у присутності $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) - на KI дає можливість визначати точку еквівалентності за різкою зміною струму на кривих амперометричного титрування з двома індикаторними електродами.

В способі, що заявляється, використовують метод амперометричного титрування з двома індикаторними електродами, в ході якого проводять три визначення: двох рівних аліквотних об'ємів проби на фоні 1М сірчаної кислоти трійодидом калію і на фоні 6М H_2SO_4 йодидом калію в присутності $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; холостої проби сульфату церію йодистим калієм.

Приклад. Перед титруванням готують розчини трійодиду калію з фіксаналу та йодиду калію розведенням необхідної кількості солі KI (х.ч.) у воді. Концентрацію розчину йодистого калію перевіряли за результатами титрування стандартного розчину нітрату срібла(I). Розчин $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ готували з солі $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (х.ч.) з підкисленням сірчаною кислотою. Стандартизацію

розчину сульфату церію(IV) проводили титруванням сіллю Мора. Виходячи з густини концентрованого розчину реактиву, готували сірчану кислоту у необхідній концентрації.

Наважку зразку масою 0,5 г розчиняють у суміші соляної та азотної кислот з подальшим упарюванням з HCl до мокрих солей і розчиняють в колбі на 25 мл. Далі необхідно провести 3 титрування:

1. Відбирають аліквотний об'єм 0,5 мл в стакан для титрування, туди ж додають 25 мл 1М сірчаної кислоти, опускають платинові електроди, накладають на них напругу 0,1В і титрують $2,5 \cdot 10^{-2}$ М розчином трийодиду калію до різкої зміни сили струму. Фіксують об'єм, який пішов на титрування $V_{\text{KI}_3}^{\text{Pd}^{2+}}$. Масу паладію розраховують за формулою:

$$m_{\text{Pd}^{2+}} = \frac{V_{\text{KI}_3}^{\text{Pd}^{2+}} \cdot C_{\text{KI}_3} \cdot (3 \cdot n + 5) \cdot 106,42 V_{\text{K}}}{6 \cdot 1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

де C_{KI_3} - концентрація трийодиду калію, моль/л;

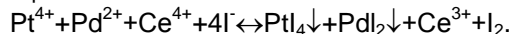
106,42 - молярна маса паладію, г/моль;

V_{K} - об'єм колби, мл;

$V_{\text{ал}}$ - аліквотний об'єм проби, мл;

n - співвідношення $[I^-]/[I_2]$.

2. В стакан для титрування відбирають аліквотний об'єм проби 0,5 мл, туди ж додають попередньо розрахований об'єм сульфату церію у кількості, яка дорівнює 3-6-кратному надлишку по відношенню до суми платини та паладію. (Якщо такі розрахунки зробити неможливо, можна додати приблизну кількість $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, а після визначення попередньої маси платини та паладію, провести ще одне титрування з додаванням сульфату церію у надлишку до розрахованої кількості металів.) Додають 25 мл 6М розчину сірчаної кислоти і титрують $5 \cdot 10^{-2}$ М розчином йодиду калію до різкої зміни потенціалу або струму (Фіг. 1 – форма кривих біамперометричного титрування суміші платини(IV), паладію(II) та церію(IV) йодидом калію (I) і "чистого" церію (IV), крива 1). Визначають сумарний об'єм, який пішов на титрування платини, паладію та церію V_{KI}^{Σ} . Процеси, які проходять у розчині, відповідають стехіометрії сумарної реакції:



3. В стаканчик для титрування відбирають об'єм $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ у кількості, яку додавали у другому титруванні до аналізованого розчину, додають фон - 6М сірчану кислоту і титрують $5 \cdot 10^{-2}$ М KI. Будують графік (кресл., крива 2) та визначають об'єм, який пішов на титрування $V_{\text{KI}}^{\text{Ce}^{4+}}$.

Далі проводять наступні розрахунки. Спочатку необхідно зробити перерахунок об'єму KI_3 , який був витрачений на титрування паладію, на об'єм KI за наступною формулою:

$$V_{\text{KI}}^{\text{Pd}^{2+}} = \frac{V_{\text{KI}_3}^{\text{Pd}^{2+}} \cdot C_{\text{I}_2} \cdot (3 \cdot n + 5)}{3 \cdot C_{\text{KI}}}$$

де C_{KI} - концентрація KI, моль/л.

За різницею знаходять об'єм йодиду калію, який пішов на титрування платини:

$$V_{\text{KI}}^{\text{Pt}^{4+}} = V_{\text{KI}}^{\Sigma} - V_{\text{KI}}^{\text{Ce}^{4+}} - V_{\text{KI}}^{\text{Pd}^{2+}}.$$

Розраховують масу платини за наступною формулою:

$$m_{\text{Pt}^{4+}} = \frac{V_{\text{KI}}^{\text{Pt}^{4+}} \cdot C_{\text{KI}} \cdot M(1/\text{Pt}) \cdot V_{\text{K}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

де $M(1/\text{Pt})$ - молярна маса еквіваленту платини, г/моль·екв.

Методика була перевірена на реальних зразках, результати визначення наведені у таблиці.

Таблиця

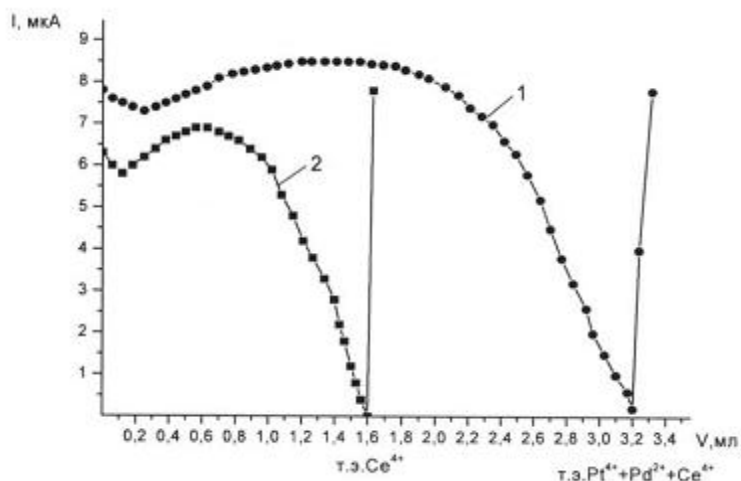
Аналіз об'єктів, які містять платину та паладій (n=3, P=0,95)

№	Об'єкт аналізу	Елемент, що визначається	Вміст за паспортом	Реагент	Фоновий електроліт	Знайдено $\bar{x} \pm \delta$	S _r
1	Розчин конденсатора	Pd	$3,35 \cdot 10^{-2}$ мг/мл	KI ₃	1М Н ₂ SO ₄	$(3,39 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	0,013
		Pt	$0,45 \cdot 10^{-2}$ мг/мл	KI	6М Н ₂ SO ₄	$(0,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	0,034
2	Сплав	Pd	33,5 %	KI ₃	1М Н ₂ SO ₄	33,8±1,2	0,014
		Pt	6,30 %	KI	6М Н ₂ SO ₄	6,41±0,70	0,025

- Спосіб кількісного визначення платини та паладію з використанням двох титрантів KI₃ і KI, що заявляється, може бути використаний в аналізі платино-паладієвих каталізаторів, сплавів, конденсаторів, для визначення цих металів без попереднього розділення.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб кількісного визначення платини та паладію, який включає взаємодію іонів PtCl₆²⁻ та PdCl₄²⁻ з йодидом та трийодидом калію відповідно, який **відрізняється** тим, що в процесі амперометричного титрування з двома індикаторними електродами розчинів проб точка еквівалентності фіксується за зміною струму.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що платина(IV), яка міститься у розчині проби, взаємодіє з KI у присутності Ce(SO₄)₂ у середовищі 6М Н₂SO₄.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що паладій(II), який міститься у розчині проби, реагує з KI₃ у середовищі 1М сірчаної кислоти.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково проводять титрування сульфату церію(IV) у кількості, яка додається до розчину проби, який аналізується, для визначення платини(IV), йодидом калію у сірчанокислому розчині.



Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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