

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН  
МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

---

—  
Джизакский Государственный педагогический институт  
имени А. Кадырий

**Кафедра Химии – экологии и методики её преподавания**

**А.М.ГЕВОРГЯН, М.М.СУЛТОНОВ, З.З.ЯХШИЕВА,  
Г.Н.ДАМИНОВ**

**ТИОАЦЕТАМИД – АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ  
НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ**

ДЖИЗАК - 2010

В методической разработке изучено вольтамперометрическое поведение тиацетамида и его металлокомплексов на платиновом микродисковом аноде и показана возможность этого реагента использования в качестве аналитического реагента на ионы платины, палладия и золота. С целью оптимизации условий титрования исследовано влияние напряжения, подаваемого на платиновые индикаторные (рабочие) электроды, природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, посторонних мешающих катионов, анионов и комплексообразующих соединений на вид электрохимических кривых и результаты амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) стандартным раствором тиацетамида.

Услубий кўлланмада тиацетамид ва унинг металлокомплексларини платина микродискли анодда вольтамперометрик ҳолати ўрганилган ва унинг платина, палладий ва олтин ионлари учун аналитик реагент сифатида кўллаш имконияти кўрсатилган. Титрлаш шароитини оптималлаштириш мақсадида платина индикаторли (ишчи) электродга бериладиган кучланиш, фон электродлар ва буфер аралашмалар табиати ва концентрацияси, бегона халақит берувчи катионлар, анионлар ва комплекс бирикмаларнинг электрохимёвий эгри кўринишига, ҳамда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни тиацетамиднинг стандарт эритмаси ёрдамида амперометрик аниқлаш натижаларига таъсири ўрганилган.

In presented methodical elaboration the voltamperometric behaviour of thioacetamid and it's metalocomplexes in platinum mikrodisk anode was investigated and also possibility of it's nsiny as analytical reagent on ions of platinum, palladium and gold has been stown. It was investigated influence of tension given on the platinum indicator electrodes and buffer systems, some outsider preventing cations and compounds forming complexes on the type of the electrochemical curves and results of amperometric determinatium of Pt(IV), Pd(II) and Au(III) by standard solution of thiacetamid. On the base of obtained results of these investigations the conditions of titration of above mentioned ions were optimized.

**Авторы:** А.М.Геворгян, М.М.Султонов, З.З.Яхшиева, Г.Н.Даминов

**Ответственный редактор:** Абдурахмонов Э. доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии СамГУ.

**Рецензенты:** Фозилов М. кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии ДжизПИ.

Каршиев Э. кандидат химических наук, доцент кафедры химии- экологии и методики ее преподавания ДГПИ.

Настоящая методическая разработка рассмотрена и утверждена на заседании Ученого Совета Джизакского Государственного педагогического института от 5 июля 2010 г. (протокол №9).

## ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В МЕТОДИЧЕСКОЙ РАЗРАБОТКЕ

АС – аналитический сигнал;  
АТ – амперометрическое титрование;  
АУ – амперометрическая установка;  
АЦНТ – ацетонитрил;  
БСТБД – бензолсульфонилтиобензамид;  
ВДЭ – вращающийся дисковый электрод;  
ВФЭ – винилфениловый эфир;  
ДАЦГУК-1,2 – диаминоциклогексантауксусная кислота;  
ДДТКNa – диэтилдитиокарбамат натрия;  
(ДДТК)<sub>2</sub>Pb – диэтилдитиокарбамат свинца;  
ДМФА – диметилформаид;  
ДМСО – диметилсульфоксид;  
ДМГО – диметилглиоксим;  
ДТЗ – дифенилтиокарбозон (дитизон);  
ДХЛДС – 8,8-дихинолиндисульфид;  
Кал.э. – каломельный электрод;  
КТТ – конечная точка титрования;  
МДМТП – 3-метилдимеркаптотиопирон;  
МКБТЗ – 2-меркаптобензтиазол;  
МКТЯК – меркаптоянтарная кислота;  
МФКДТ – морфолин-4-карбодитионат;  
Нас.к.э. – насыщенный каломельный электрод;  
Н<sub>2</sub>Э – 3-этил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона (этилдимеркаптотиопирон);  
ПАВ – поверхностно-активное вещество;  
ПАН – 1-(2-пиридилазо)- 2 нафтол;  
ПАРЗ – парааминорезорцин;  
ПАС – полезный аналитический сигнал;  
РК – рубеановодородная кислота;  
РКЭ – ртутно-капающий электрод;  
СУЭ – стеклоуглеродный электрод;  
ТАА – тиоацетамид;  
ТКУ – термодинамическая константа устойчивости;  
ТМПД – 2,4,6-триметилпиримидин;  
ТМЧ – тиомочевина;  
ТНЛД – тионалид;  
ТЭПМ – тетраэтилпентамин;  
Т.э. – точка эквивалентности;  
Х.с.э. – хлоридсеребряный электрод;  
ФРЦН – ферроцен;  
ФТМЧ – фенилтиомочевина;  
ЭГБС – этиленгликольбис;

ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;  
 ЭКУ – эффективная константа устойчивости;  
 Д – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  
 d – диаметр, мм;  
 $\nu$  – кинематическая вязкость раствора,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  
 e – элементарный заряд;  
 F – число Фарадея; число степеней свободы, Кл/экв; 96487 К/моль;  
 $I_d$  – предельный ток (диффузионный) А; мА; мкА;  
 К – константа, коэффициент пропорциональности;  
 l – длина, толщина, мм;  
 n – число электронов, параллельных опытов, натуральный ряд чисел;  
 Q – количество электричества, Кл;  
 R – электрическое сопротивление, универсальная газовая постоянная;  
 S – площадь электрода,  $\text{см}^2$ ; стандартное отклонение;  
 $S_r$  – относительное стандартное отклонение;  
 T – температура раствора,  $^{\circ}\text{C}$ ;  
 t – время, час; мин; с;  
 E – потенциал, напряжение, В; мВ; мкВ;  
 $\omega$  – частота вращения электрода, угловая скорость, об/мин;  
 P – барометрическое давление, Па; доверительная вероятность;  
 M – атомная, молекулярная масса; концентрация, моль/л;  
 $C_M$  – концентрация электролита, раствора, моль/ $\text{см}^3$ ; моль/ $\text{дм}^3$ ; моль/ $\text{м}^3$ ;  
 $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  
 $\alpha$  – степень диссоциации; температурный коэффициент;  
 $\mu$  – ионная сила;  
 m – масса выделившегося при электролизе вещества, мкг, мг, г;  
 z – зарядное число;  
 $\Delta E$  – разность потенциалов, В;  
 $V_e$  – расход титранта в конечной точке титрования (КТТ);  
 $E_{1/2}$  – потенциал полуволны, В;  
 $\Delta X$  – доверительный интервал;  
 $\bar{x}$  – среднее найденное значение;  
 V – общий объем анализируемого раствора,  $\text{см}^3$ ;  
 I – величина тока, мкА, мА, А;  
 a – число молей деполаризатора на электроде;  
 D – коэффициент диффузии;  
 h – высота ртутного столба и волны;  
 $i_c$  – емкостной ток;  
 $i_k$  – кинетический ток;  
 $i_d$  – диффузионный ток;  
 $i_M$  – миграционный ток;  
 K – константа равновесия;  
 r – радиус капли.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ (Литературный обзор).....	15
1.1.Титрование платины (IV) различными реагентами.....	16
1.2.Титрование палладия (II) различными реагентами.....	23
1.3.Титрование золота (III) различными реагентами.....	34
Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1.Аппаратура и вспомогательные устройства, используемые при вольтамперометрическом исследовании реагента.....	41
2.2.Индикаторные – рабочие электроды, используемые в работе	42
2.3.Установка автоматического амперометрического титрования	43
2.4.Методика автоматического амперометрического титрования	45
2.5.Растворители, реагенты и методики приготовления используемых растворов.....	46
2.6.Методики снятия вольтамперограмм и установления приро- ды предельного тока электроокисления тиацетамида.....	50
2.7.Методика снятия кривых ток–время в потенциостатическом режиме работы.....	52
2.8.Математическая обработка результатов измерений получен- ных при амперометрическом титровании металлов.....	54
Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИОАЦЕТАМИДА НА ПЛАТИНОВОМ ДИСКОВОМ МИКРОАНОДЕ	
3.1.Влияние концентрации индифферентного электролита.....	58
3.2.Влияние природы буферных смесей и фоновых электролитов на электроокисление тиацетамида.....	60
3.3.Определение числа электронов при электроокислении тиацетамида.....	62
3.4.Определение природы анодного тока при электроокислении одной молекулы тиацетамида.....	65

3.5. Установление природы анодных токов при различных скоростях вращения микродискового электрода и температуре исследуемого раствора.....	67
<b>Глава 4. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ И РАЗРАБОТКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА РАСТВОРОМ ТИОАЦЕТАМИДА</b>	
4.1. Твердые электроды, используемые в амперометрии.....	71
4.2. Вращающийся дисковый электрод, используемый в электроаналитической химии.....	73
4.3. Амперометрическое титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида.....	75
4.4. Оценка точности разработанных амперометрических методик определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида при оптимизированных условиях.....	78
4.5. Влияние природы и концентрации буферных смесей и фоновых электролитов на титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида.....	79
4.6. Влияние напряжения на амперометрическое титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида.....	83
4.7. Влияние посторонних сопутствующих катионов на форму кривых и результаты амперометрического титрования платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида.....	84
4.8. Определение платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида в модельных смесях.....	86
<b>Глава 5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ(IV), ПАЛЛАДИЯ(II) И ЗОЛОТА(III) РАСТВОРОМ ТИОАЦЕТАМИДА</b>	
5.1. Некоторые физические, физико-химические, эксплуатационные и другие характеристики изученных благородных металлов.....	89
5.2. Гибридные экстракционно-амперометрические методики определения платины, палладия и золота раствором тиацетамида.....	93
5.2.1. Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения платины(IV) раствором тиацетамида .....	95

5.2.2.Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения палладия(II) раствором тиацетамида .....	98
5.2.3.Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения золота(III) раствором тиацетамида .....	101
5.3.Методики амперометрического определения платины, палладия и золота раствором тиацетамида в реальных природных объектах и промышленных материалах.....	103
5.4.Конкурентоспособность разработанных амперометрических методик определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	111
ЛИТЕРАТУРА.....	113

## ВВЕДЕНИЕ

Важность платиновых металлов и золота в науке, технике, промышленности и народном хозяйстве огромна, поскольку они обладают уникальными свойствами и оригинальными характеристиками. Вследствие способности к адсорбции газов благородные металлы, главным образом палладий и платина, применяются в качестве специфичных катализаторов при гидрогенизации и окислении различных веществ и каталитическая активность особенно увеличивается при использовании их в виде черни. Известно, что из всех металлов платиновой группы и золота палладий обладает наивысшей каталитической активностью и поэтому он в промышленности и технике применяется наиболее часто и широко.

Синтез новых органических и неорганических соединений и изучение их электрохимических, физико-химических и других свойств, а также биологической активности были и остаются одной из наиболее актуальных задач современной науки, медицины, промышленности, техники и народного хозяйства. В последнее время в амперометрическом титровании (АТ) в качестве титрующих реагентов широко применяются различные органические серосодержащие соединения, отвечающие общей формуле  $R-CS-NH_2$  (тиоамиды), нашедшие применение в быту, экологии и различных областях народного хозяйства, особенно в медицине, химии и парфюмерии. Как известно, серосодержащие соединения специфичны к ионам различных металлов, поэтому важно получение новых органических комплексообразующих веществ на основе доступных, импортзамещающих и дешевых компонентов, обладающих рядом ценных аналитических свойств, с целью их использования в качестве подходящих и селективных реагентов на ионы различных металлов, в особенности благородных элементов.

Наряду с перечисленными выше достоинствами существенное преимущество тиоамидов заключается также и в том, что образование сероводорода происходит в растворе, благодаря чему изменяя количество осадителя можно достаточно просто и легко регулировать скорость основной реакции и полноту выделения сульфидов. Тиоамиды легко синтезируются и успешно применяются в весовых, объёмных и колориметрических методах анализа. В основном, их применяют как заменители сероводорода, что так необходимо и важно при количественных аналитических определениях.

Из известных тиоамидов наиболее универсальным, доступным, дешевым и быстро взаимодействующим почти со всеми металлами сероводородной группы и сернистого аммония является тиоацетамид (ТАА).

Сведения об амперометрическом определении палладия, платины и золота с помощью ТАА и его производных в водной среде в мировой литературе отсутствуют. Поэтому, в первую очередь, было необходимо исследовать и показать возможность его использования в качестве селективного аналитического реагента на ионы металлов платиновой группы и золота, тем самым показать один из путей развития аналитической химии серосодержащих реагентов и исследованных благородных металлов.

Учитывая все преимущества и достоинства палладия, платины, золота и их соединений, а также важность этих металлов в народном хозяйстве возникла необходимость установления их макро-, микро- и следовых концентраций в природных объектах и промышленных материалах, поскольку их микроколичества порою играют важную и определяющую роль в решении различных аналитических, медицинских, социальных, экологических, технических, народнохозяйственных и других задач.

Как известно, АТ представляет собой объемный метод анализа, в котором для индикации конечной точки титрования (КТТ) используется диффузионный ток, наблюдаемый на ртутно - капающем, вращающемся платиновом или другом твердом электроде. Благодаря экспрессности выполнения анализа, дешевизне, доступности и простоте аппаратного оформления разработанные методики АТ вполне могут быть использованы для определения палладия, платины и золота в различных по природе объектах окружающей среды, производственных и промышленных материалах в стационарных и полевых условиях.

Поэтому, определение этих металлов в различных по природе объектах окружающей среды; стоматологии, изделиях радио- и электронной техники, минералах, рудах и производственных отходах является необходимой и актуальной задачей современной электроаналитической химии, медицины и экологии. Важное место в этом аспекте занимает амперометрия, отличающаяся высокими точностью, экспрессностью и нижними границами определяемых содержаний компонентов, основанная на законах полярографии и вольтамперометрии, где КТТ устанавливаются по зависимости

предельного анодного и катодного токов от объёма (концентрации) прибавленного титранта – ТАА при постоянной разности потенциалов ( $\Delta E$ ) на твердом индикаторном - рабочем электроде.

Таким образом, разработка методик АТ палладия, платины и золота в водных средах и экстрактах с применением в качестве специфического и селективного титранта - ТАА является актуальной задачей, решение которой составило предмет данной методической работы.

В настоящее время существуют различные методики по определению благородных металлов в различных по природе средах: оптические, физические, электрохимические и другие. Но известные в мировой литературе методы не отличаются высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами. Оптические методы высокочувствительны, но не точны, физические-чувствительны и избирательны, но очень дорогие, не просты в эксплуатации и недоступны, электрохимические же – точны, чувствительны и экспрессны при выполнении сложных анализов.

Используемые в химическом анализе органические и неорганические реагенты для определения благородных металлов малоселективны, не доступны, дороги и не всегда оправдывают ожидаемые специфические комплексообразующие и аналитические возможности, а также надежды.

Поэтому, необходимо разработать новые методики и найти рациональные подходы и пути усовершенствования существующих аналитических приемов для решения поставленных актуальных задач.

Методическая разработка выполнена в соответствии с тематическими планами научно-исследовательских работ группы кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета НУУз имени Мирзо Улугбека по направлению: «Синтез органических–аналитических реагентов, создание твёрдых электродов и разработка на их основе селективных и точных электрохимических методик определения металлов, канцерогенов, мутагенов и экотоксикантов в объектах окружающей среды» с регистрационным номером 01.00.0007665, а также кафедры химии-экологии и методики ее преподавания ДГПИ имени А.Кадырий по направлению: «Создание автоматических анализаторов, контролирующих содержание выхлопных и дымовых газов, с

внедрением полученных результатов в методику обучения аналитической химии», утвержденного ученым советом ДГПИ протоколом №1 от 14 апреля 2008 г. и является результатом научных исследований авторов, проводившихся в период 2007-2010 гг.

Целью исследования явилось установление возможности и подбор оптимальных условий АТ палладия, платины и золота раствором ТАА с двумя платиновыми индикаторными электродами в водных средах и экстрактах по току анодного окисления реагента и катодного восстановления ионов титруемых металлов, а также улучшение метрологических характеристик (воспроизводимость, правильность, расширение диапазона определяемых содержаний, чувствительность, селективность и другие аналитические параметры), увеличение областей использования АТ благородных металлов в индивидуальных растворах и их модельных бинарных, тройных и более сложных смесях с целью последующего его применения для контроля составов природных объектов и промышленных материалов.

В соответствии с поставленными проблемами, намеченной целью проведенных исследований и достигнутыми при этом результатами, авторы выносят следующие задачи:

- интерпретацию результатов вольтамперометрического поведения ТАА и его металлокомплексов с палладием, платиной и золотом на платиновом дисковом микроаноме на различных по природе и концентрации фоновых электролитах и буферных смесях в водной среде и экстрактах;

- результаты по установлению природы анодных токов и определению числа электронодонорства при электроокислении одной молекулы ТАА на платиновом дисковом микроаноме на различных по природе и концентрации фоновых электролитах и буферных смесях;

- обоснованность выбора используемого реагента, титруемых сред, буферных смесей и фоновых электролитов для АТ палладия, платины и золота;

- данные по изучению влияния различных факторов на форму кривых, условия и результаты АТ палладия, платины и золота раствором ТАА;

- вариант экстракционного отделения определяемых металлов от основной матрицы, посторонних сопутствующих элементов, разрушением при небольшом нагревании комплексов металлов и

небольшого избытка экстракционных реагентов сильными окислителями с последующим их определением непосредственно в экстрактах раствором ТАА. Такой гибридный экстракционно-амперометрический вариант особенно ценен и важен при концентрировании и разделении определяемого металла, повышении чувствительности, точности и увеличении избирательности разрабатываемого метода;

-комплекс разработанных точных и селективных амперометрических методик определения палладия, платины и золота раствором ТАА для анализа руд, шламов, сплавов, ювелирных изделий, продуктов радио- и электронной техники.

Объектами исследования послужили различные типы материалов стоматологии, стандартные образцы сталей, сплавы, концентраты, хвосты промышленных предприятий и другие изделия зубопротезной, радио- и электронной промышленности.

Предметами же исследования были выбраны представители благородных металлов: палладий, платина и золото, а также их соединения.

В качестве методов исследований были выбраны амперометрия (с одним и двумя индикаторными электродами), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия и кондуктометрия.

Априори, гипотетически не проводя экспериментов на основе выполненных исследований вполне реально можно предсказать возможность АТ других благородных металлов с помощью ТАА и других серосодержащих реагентов аналогичного класса (тионалид, диэтилдитиокарбаминаты натрия и свинца, рубановодородная кислота, дитизон и другие) на использованных при выполнении исследования фоновых электролитах и буферных смесях.

В тоже время немаловажно установление вероятности электрохимического окисления других неисследованных серосодержащих органических деполаризаторов на платиновом дисковом микроаноде с целью их использования для выполнения амперометрических исследований, поскольку как нами было установлено, все они окисляются по одному и тому же механизму электрохимической схемы, являющейся основой проведения амперометрических определений.

Проведено вольтамперометрическое исследование электроокисления ТАА и его металлокомплексов с палладием,

платиной и золотом на вращающемся платиновом микродисковом аноде на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях с идентификацией природы регистрируемых анодных и катодных токов с установлением числа электронов, участвующих при электроокислении одной молекулы деполяризатора, для установления возможности последующего его использования в качестве специфичного аналитического титранта на исследованные благородные металлы.

Для оптимизации условий АТ палладия, платины и золота раствором ТАА изучено влияние напряжения, подаваемого на индикаторные электроды, природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, инертных растворителей, посторонних сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений, а также других факторов на условия, форму кривых и результаты титрования. Показано, что во всех случаях образуется комплекс состава Металл:Реагент=1:2 для палладия и платины, 1:3-золота; при этом различными химическими и электрохимическими методами установлено предполагаемое строение полученных комплексов и соотношение в них компонентов, что полностью соответствует теоретическим данным.

Оптимизированы условия АТ палладия, платины и золота раствором ТАА в их индивидуальных растворах, бинарных, тройных и более сложных сочетаниях, что в значительной степени способствовало упрощению и ускорению анализа ряда реальных объектов и промышленных материалов с улучшенными метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Использованием водных сред, экстракционного отделения и концентрирования, а также и селективного аналитического титранта – ТАА показана возможность определения палладия, платины и золота с высокими метрологическими характеристиками с помощью различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитов и буферных смесей (ацетаты калия и натрия; нитраты и хлориды лития; перхлорат и нитрат лития, универсальный буфер Бриттона - Робинсона, калий фталевокислый и другие).

Разработанные амперометрические методики позволили практически реализовать определение палладия, платины и золота в неорганических материалах (руды, сплавы, шламы, хвосты, ювелирные изделия, стандартные образцы и другие) с нижней

границей определяемых содержаний ( $C_n$ ) 5 мкг для Pd, 8- Pt и 11 –Au в 10 мл анализируемого раствора, характеризующиеся высокой точностью, селективностью и экспрессностью выполнения анализа. Изложенный в работе материал позволит осуществить выбор рационального пути анализа проб на палладий, платину и золото в изделиях радио- и электронной техники, стоматологии, различных по составу природных объектах и промышленных материалах.

Установленные теоретические предпосылки, выявленные зависимости и полученные экспериментальные результаты реализованы при анализе сложных по составу промышленных материалов и природных объектов. Завершающей стадией стало последующее практическое использование разработанных методик АТ палладия, платины и золота в объектах окружающей среды и промышленных материалах г. Ташкента и других городов Республики Узбекистан.

Таким образом, поиск и разработка новых современных электрохимических, в особенности амперометрических методик определения благородных элементов в объектах окружающей среды является одной из важных, актуальных и необходимых проблем электрохимии, экологии, аналитической и физической химии, медицины, решению которых посвящено представленное методическое пособие, имеющее в жизни людей (населения) как народнохозяйственную важность, необходимость и актуальность, так и социальную и прикладную значимость.

## Глава 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Всевозрастающие потребности промышленности в благородных металлах и их сплавах делают актуальной проблему анализа различных по природе материалов с высокими содержаниями платиноидов и золота. Наряду с высокой экспрессностью выполнения определения важнейшим требованием современной метрологии, предъявляемым к анализу, является также и точность. При определении благородных металлов правильность и воспроизводимость особенно важны ввиду высокой стоимости и дефицитности титруемых элементов.

Вольтамперометрия, в частности амперометрия, наиболее широко-распространенные электроаналитические методы, применяемые как для определения различных элементов и соединений, так и выбора условий анализа. В настоящее время благодаря исследованиям полярографического и вольтамперометрического поведения большого числа реагентов и комплексов палладия, платины и золота, достаточно легко окисляющихся и восстанавливающихся на ртутно-капающем и твердом электродах в области потенциалов, удобной для проведения научных исследований, эти соединения также успешно могут служить в качестве исходных компонентов и в амперометрических определениях.

Использование АТ благородных металлов различными реагентами в частности палладия(II), затруднено его взаимодействием с ртутью, используемой в качестве электрода. К таким особенностям относятся; во-первых, восстановление ртутью многих соединений палладия, в том числе комплексных галогенидов, сульфатов и кислородных соединений, во-вторых, очень высокая его устойчивость по отношению к восстановлению многих комплексов с органическими лигандами и, в третьих, мешающее действие каталитического выделения водорода в присутствии многих комплексов палладия(II). Перечисленные затруднения могут быть устранены либо подбором соответствующих комплексных соединений, не взаимодействующих с ртутью, не катализирующих восстановление водорода и сами восстанавливающихся на ртутно-капающем электроде (РКЭ) в области потенциалов,

предшествующих восстановлению катионов используемых фоновых электролитов и буферных смесей, либо применением вместо РКЭ твердых электродов из благородных и других металлов или графита.

В данной главе приведен краткий обзор исследований, проведенных разными авторами в мировой литературе, посвященных электрохими-ческому определению Pd(II), Pt(IV) и Au(III) растворами различных органических и неорганических комплексообразующих соединений в водных средах и экстрактах.

Многочисленные публикации, касающиеся определения этих металлов неэлектрохимическими методами не будут рассмотрены, поскольку они не имеют непосредственного и прямого отношения к теме представленной к опубликованию методической работы.

### **1.1. Титрование платины(II) различными реагентами**

Близость физических и химических свойств Pt и Pd существенно затрудняет разработку дифференцированных и селективных аналитических методик их раздельного определения в одной аликвоте анализируемой пробы. Наибольшие трудности возникают при раздельном определении их низких содержаний. Перспективными для решения этой задачи представляются электрохимические методы, обладающие достаточно низкими пределами обнаружения, позволяющие обеспечить селективность и чувствительность определения многих элементов и не требующие использования дорогостоящих установок, приборов и оборудования.

Как известно, основной задачей любого научного исследования является разработка различных методик определения микро- и миллиграм-мо-вых количеств платины с точностью до десятых долей процента, поэтому авторами работы [1] был предложен метод пленочной вольтамперометрии для определения следовых и нанограммовых количеств платины по каталитическому току водорода с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л.

В работе [2] разработан метод АТ платины(IV) в сульфатных растворах с использованием в качестве селективного титранта тиомочевины, показана возможность АТ платины(IV) в сульфатных растворах при титровании тиомочевинной на фоне 3,0 М  $\text{KNO}_3$  при разности потенциала ( $\Delta E$ ) на платиновом индикаторном электроде +0,9 В. Предел обнаружения платины составляет 4 мгк/мл. Определению не мешают Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Rh(III), Cd(II), Zn(II), Se(IV) и

Ir(III). Мешающее действие палладия устраняется введением в анализируемый раствор диметилглиоксима. Разработанный метод применен к анализу платиновых катализаторов.

В работе [3] показана возможность амперометрического определения платины(II) и платины(IV) с помощью тиомочевины, где авторами исследования показано, что на фонах хлористоводородной и серной кислот дифференцированно оттитровать Pt(II) и Pt(IV) тиомочевинной не удается, так как взаимодействие тиомочевины с ионами этих металлов протекает очень медленно и с самого начала титрования наблюдается непрерывное возрастание тока окисления тиомочевины. На фоне же азотной кислоты титрование протекает достаточно быстро, поэтому оптимальными условиями титрования являются: фон – 2 М  $\text{HNO}_3$  и разности потенциалов ( $\Delta E$ ) на индикаторном электроде - +0,6 В.

В этой же работе также указано о дифференцированном определении платины(IV) и палладия(II) при помощи тиомочевины с применением других фоновых электролитов и об их применении при анализе сплавов и катализаторов на основе платины в отсутствие элементов, способных также реагировать с тиомочевинной.

Показана возможность иодометрического определения платины(IV) амперометрическим методом [4] на фоне ацетатного и фосфатного буферных растворов с рН 6–8,1 иодидом калия 0,5 М при нулевом потенциале платинового индикаторного электрода. Разработанная методика применена к анализу платиновых катализаторов и сплавов.

Разработанная в работе [5] ИВ методика определения платины в производственных растворах позволяет определять её в модельных смесях при соотношении компонентов - Pt:Cu = 1:10<sup>5</sup>, что дает возможность применить ее к анализу медно – никелевого концентрата без отделения основы. При использовании метода к объектам промышленного значения было изучено влияние ионов металлов платиновой группы, а также Cu, Fe, Co и Ni на анодный ток пика электрорастворения интерметаллического соединения с оловянной подложкой. Сущность метода состоит в образовании комплексного соединения предполагаемого состава  $[(\text{Pt-Sn})\text{Cl}_5]^{-2}$ , при электролизе которого на поверхности УПЭ выделяется интерметаллид Pt–Sn состава: 1:1. Электроокисление его с оловянной подложкой вызывает появление обратимого трехэлектронного пика ( $E_{\text{п}} = +0,21\text{В}$ ), высота которого пропорциональна концентрации ионов платины в

интервале  $2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л. При электрорастворении интерметаллического соединения с поверхности УПЭ обнаруженная волна наблюдается при потенциале +0,36 В.

Для удерживания серебра(I) в растворе использовали способность  $\text{AgCl}$  при концентрации  $\text{Ag}^+$  не более  $5 \cdot 10^{-3}$  М растворять в присутствии избытка хлорид-ионов. В этих условиях серебро не мешает определению платины при соотношении  $\text{Ag} : \text{Pt} = 250 : 1$ .

Амперометрическое определение платины(II) броматом калия [6] дало возможность оптимизировать условия АТ платины(II), так как для осуществления аналитической реакции между платиной(II) и бромат-ионом, протекающей в слабокислых растворах, ее титрование необходимо проводить в присутствии бромид-ионов. В этом случае для 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  регистрируются четкие кривые титрования, что связано с образованием окисляющего агента - брома, необходимого для образуемого в результате взаимодействия бромат – ионов с бромид – ионами. Аналогичные результаты получены при титровании платины на фоне  $\text{HCl}$  различной концентрации. Однако, на таких фонах граница определения платины значительно ниже, чем на сернокислых и поэтому для использования в практических целях целесообразно применять все же  $\text{HCl}$ . При таких же условиях изучено влияние ионов некоторых мешающих металлов на результаты определения платины, сопутствующих ей в природе минералах и сплавах. Определению платины не мешают значительные количества  $\text{Re}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ , 20-кратное -  $\text{Rh(III)}$ , 10-кратные –  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ , 3-кратное -  $\text{Fe(II)}$ , являющиеся основой разработки методик определения платины в катализаторах.

Титриметрические методы определения больших количеств платины практически не нашли широкого применения вследствие их длительности и трудоемкости, поэтому в работе [7] автором разработана методика ПТ платины(IV) стандартным раствором таллия(I) с одним анодно – поляризованным платиновым электродом.

При титровании платины(IV) стандартным раствором таллия до т.э. в анализируемой пробе присутствует только одна платина, а после достижения КТТ появляются избыточные ионы таллия. Обычная потенциометрическая прямая в данном случае неприменима и поэтому определение платины(IV) можно проводить при использовании одного индикаторного электрода в паре с неполяризуемым электродом сравнения (кал.э.с.), при этом

индикаторный электрод требуется поляризовать анодно - постоянным током.

Как правило, в некоторых промышленных объектах: алюмоплатиново-железных катализаторах, требуется одновременное дифференцированное определение платины и железа. В работах [8, 9] авторами были разработаны методики одновременного кулонометрического определения этих металлов при контролируемом потенциале из одной аликвотной части анализируемого раствора на фоне 2 М HCl+0,1 М этилендиамина (En). Этот фоновый электролит позволяет определить миллиграммовые количества платины и железа. Известно, что Pt(II) образует прочные растворимые в воде комплексные соединения с этилендиамином, поэтому её кулонометрическое определение предложено проводить по количеству электричества, затрачиваемому на восстановление Pt(IV) или окисление Pt(II) в виде комплексов с этилендиамином  $[Pt(IV)+2e \leftrightarrow Pt(II)+2e \leftrightarrow Pt^0]$ . В результате этого, определение 5-20 мг платины в растворах 2 М HCl+0,1 М этилендиамина при контролируемом потенциале с использованием платино-вого и углеграфитового пористого электродов, Sr не превышает 0,005. Разработанный метод позволяет проводить многократное анодно-катодное определение платины из одной порции исследуемого раствора.

Определение платины в хлоридных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы, необходимо при аналитическом контроле процессов производства индивидуальных и особо чистых благородных металлов. Для совершенствования такого контроля чаще привлекают электрохимические методы, в том числе и вольтамперометрию с использованием твердых индикаторных электродов различной природы, конфигурации, типов площади и рабочей поверхности.

В работе [10] показана возможность определения платины методом вольтамперометрии с медленной разверткой потенциала с использованием платинового электрода с большой площадью рабочей поверхности на фоне 2 М HCl+ 0,1 М KCNS в присутствии 10-100-кратных количеств платиновых (Pd, Rh, Ir, Ru) и цветных (Ni, Co, Cu, Sn, Pb, Bi, Sb, Se, Te, Fe) металлов. Диапазон определяемых содержаний платины находится на уровне  $3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$  М.

В работе [11] установлено, что Pt(IV) и объем УПЭ, содержащего в качестве органического связующего пиперидинэтилдодецил-

сульфида или морфолинэтилдодецилсульфида для создания твердых электродов, модифицированных различными органическими модификаторами. Разработана методика вольтамперометрического определения Pt(IV) и Ir(IV) в водных растворах после экстракционного концентрирования в объеме УПЭ. Вольтамперограммы фонов (1,0-2,0 М HCl, 0,1 М KCl) на УПЭ в области потенциалов от 1,0 до -0,2 В не зависят от природы индифферентного электролита, хотя на фоне HCl остаточные токи выше, чем в растворе KCl.

Для отделения платины и палладия от сопутствующих элементов и последующего вольтамперометрического их определения использовали легкоплавкие соединения ароматического ряда, отличающиеся температурой плавления, но обеспечивающие количественное извлечение этих металлов.

Предлагаемая в работе [12] методика заключается в предварительном извлечении платины и палладия из расплавов легкоплавкого экстрагента при повышенной температуре и последующей регистрации полярографического тока восстановления комплексов этих металлов 7-фенокси-8-меркаптохинолином. Исключение составляет лишь 2-метилнафталин, при температуре плавления которого платина не образует хелатный комплекс с 7-фенокси-8-меркаптохинолином по причине кинетической инертности ее комплексных соединений, что позволяет проводить селективное определение Pt из одной анализируемой пробы даже при содержании палладия, более чем в 30 раз превосходящем, таковое для платины. Для этого сначала проводят экстракцию хелата палладия с 2-метилнафталином, а затем после отделения экстракта к исследуемому раствору добавляют более высокоплавкий экстрагент, и извлекают платину. Применение высокоплавкого экстрагента позволяет проводить 40-60-кратное концентрирование за счет растворения экстракта после его затвердевания в небольшом (5 мл) объеме диметилформамида (ДМФА).

Таким образом, применение легкоплавких экстрагентов ароматического ряда для извлечения платины и палладия с помощью арилзамещенных 8-меркаптохинолинов позволяет достичь их низких границ определяемых содержаний. Кроме того, предлагаемый способ характеризуется высокой селективностью по отношению ко многим металлам, сопутствующим платине и палладию в реальных объектах.

Для определения Pt(IV) и Ir(IV) в работе [13] предложено кулонометрическое титрование (КТ) платины и иридия в аминосульфидных экстрактах. Такие восстановители, как Sn(II), Fe(II) и Cu(I) в обычных условиях реагируют также и с Ag(I), Hg(II), Au(III) и Ru(IV), поэтому возможности метода в полной мере можно реализовать лишь в сочетании с эффективным способом дифференцированного отделения платины и иридия от посторонних мешающих элементов. Особенно перспективно использование экстракции с (КТ) Pt(IV) и Ir(IV) непосредственно в органической фазе с генерацией титрантов путем анодного окисления металлических электроактивных электродов.

Известно, что в ацетонитриле аминосульфиды образуют с Pt(IV) и Ir(IV) хелаты, в которых атомы азота и серы координированы центральным ионом. При этом, жесткие атомы способствуют стабилизации более высоких степеней окисления платины, иридия и существенно понижают реальные окислительно-восстановительные потенциалы. Особенность взаимодействия Pt(IV) и Co(II) позволяет проводить раздельное КТ платины и иридия при совместном присутствии. Для выбора оптимальных условий определения изучено влияние различных факторов на результаты титрования растворов, используемых для сравнения при определении платины и иридия. Установлено, что в смеси ацетонитрила с хлороформом, содержащей пипери-динэтилдодецилсульфид или морфолинэтилдодецилсульфид, на фоне 0,1 М LiClO<sub>4</sub> при анодной поляризации кобальтового электрода со 100 %-ным выходом генерируется кобальт, который используется для КТ платины и иридия в экстрактах, после извлечения аминосульфидами из водных растворов HCl. Показана возможность кулонометрического раздельного определения платины и иридия при их совместном присутствии.

В работе [14] авторами было изучено влияние среды с учетом диэлектрических и динамических свойств смешанных растворов, в состав которых входят легкоплавкие экстрагенты, оказывающие существенное влияние на кинетику электровосстановления хелатов платины и палладия. Электродные процессы наиболее близки к обратимым в средах, содержащих дихлорбензол нафталин [ $k_s=8 \cdot 10^{-3}$  см/с (Pd) и  $6 \cdot 10^{-2}$  см/с (Pt)].

Авторами же этой работы предложен селективный способ совместного определения платины и палладия из одной пробы. Способ основан на извлечении комплексов с арилзамещенными 8-

меркаптохинолинами в расплав *n*-дихлорбензола с последующим их определением методом переменного-токовой вольтамперометрии. Разработанный метод характеризуется хорошей сходимостью ( $Sr \approx 0,07$ ), высокой селективностью и низкими границами определяемых содержаний ( $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  моль/л).

В работе [15] рассмотрены и установлены оптимальные условия кулонометрического определения Pt(IV) в присутствии Au(III) и Ag(I) методом вольтамперометрии, что дало возможность изучить их электро-химическое поведение, так как катодные кривые, пики Pt(IV) и Ag(I) хорошо разделены и прослеживаются в отдельности за счет того, что Ag(I) восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем Pt(IV) (разница 0,2 В), следовательно, Ag(I) не должно мешать кулонометрическому определению платины при контролируемом потенциале. Пики восстановления Pt(IV) и Au(III) сливаются и, следовательно, при кулонометрическом определении платины необходимо предварительное отделение золота от платины.

Предложенная методика кулонометрического определения платины позволяет значительно сократить продолжительность операции и упростить анализ платиновых концентратов и сплавов, содержащих золото и серебро.

Методом вольтамперометрии с медленной разверткой потенциала на платиновом сетчатом электроде с большой поверхностью ( $S=50$  см<sup>2</sup>) изучено поведение Au(III) и Ag(I), а также Pt(IV) в их присутствии в смеси 2,0 М HCl+0,1 М KCNS. Подобраны условия и предложена методика определения (от 0,5 до 5 мг) платины в объектах, содержащих золото и серебро, с предварительным электрохимическим отделением золота.

В работе [16] авторами разработана методика кулонометрического определения Pt(II) бромом в присутствии больших количеств Pt(IV). Изучено влияние условий синтеза соединений Pt(IV) на содержание в них примесных количеств Pt(II). Методика определения Pt(II) использована для доказательства протекания окислительно-восстановительного процесса между Pt(IV) и Rh(III) с образованием Pt(II) и Rh(IV).

В работе [17] оптимизированы условия электролитического выделения платины на стеклоуглеродном и золотом электродах в ультразвуковом поле, где подобраны значения начальных потенциалов поляризации для золотого и стеклоуглеродного электродов. Погрешность определения платины при

концентрировании из чистых растворов ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  моль/л) составляет 10-12 отн.%. Установлено, что оптимальными фоновыми электролитами являются 0,1 М HCl и 0,1 М KCl.

Сопоставление результатов, полученных с помощью Cu- и Au - электродов показывает, что последний позволяет получать более воспроизводимые данные определения в отношении адсорбции водорода. Применение УЗ-поля способствует десорбции водорода с поверхности электрода, благодаря чему улучшается воспроизводимость полученных результатов.

Проведены исследования по изучению влияния УЗ-поля на электрохимическое концентрирование платины с последующим ее определением, указывающим на интенсификацию электродных процессов, что, по-видимому, можно связать с уменьшением толщины диффузионного слоя  $\delta$  на границе электрод/раствор при использовании ультразвуковых колебательных волн.

## 1.2. Титрование палладия(II) различными реагентами

Палладий является одним из наиболее распространенных промоторов металлических и оксидных катализаторов. В силу высокой каталитической активности палладия введение его уже 0,01-0,1 % оказывается достаточным для получения высокоэффективных катализаторов. Электрохимические методы определения палладия основаны на кислотно-основных равновесиях, сопровождающих образованием его комплексных соединений.

В работе [18] приводятся данные АТ палладия(II) некоторыми органическими реактивами с применением вращающегося платинового электрода и использованием  $\alpha$ -фурилдиоксимного реагента, применяемого в качестве подходящего селективного аналитического титранта.

Установлено, что палладий(II) осаждается  $\alpha$ -фурилдиоксимом количественно при концентрации HCl в титруемом растворе не выше 0,5 масс. %. Основное преимущество этого реагента заключается в том, что он растворим в воде; в отличие от палладия, платина на холоду не осаждается этим реактивом ни в кислой и нейтральной средах, что дает возможность дифференцированно определять палладий в присутствии платины; титрант достаточно чувствителен к палладию, что позволяет определять его малые и микро-количества с точностью 2-3 % при концентрации палладия в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л.

В отличие от титрования палладия с помощью РКЭ на твердом вращающемся электроде АТ Pd(II) с применением  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтаола не дает удовлетворительных результатов.

В работе [19] показана возможность АТ палладия(II) при его концентрации  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  моль/л водным раствором 1,2-циклогександион-диоксима (ниоксима) с применением платинового вращающегося индикаторного электрода. Метод обеспечивает получение удовлетворительных результатов, в отличие от диметилглиоксима ниоксим относится к специфичным реагентам на палладий; он хорошо растворим в воде, обладает большей чувствительностью и высокой экспрессностью выполнения определения ионов благородного металла.

В работе [20] предложено амперометрическое определение палладия при помощи тиомочевины с применением вращающегося платинового электрода.

Использованная для АТ реакция между палладием(II) и тиомочевинной помогла установить, что образуются малорастворимые в воде комплексные соединения при молярных соотношениях Pd : Реагент от 1:1 до 1:4. Проведенными экспериментами также подтверждены высокая чувствительность реакции, ее селективность и возможность использования для АТ палладия(II) в анодной области потенциалов по волне окисления реагента на вращающемся платиновом электроде. При титровании палладия(II) раствором тиомочевины определению не мешают равные количества родия и большие количества многих сопутствующих элементов.

Было показано, что разработанный метод вполне может быть эффективно использован для экспрессного определения палладия(II) в сложных по природе и составу материалах, в частности в платино–палладиевых концентратах и эталонных сплавах.

Методом АТ [21] установлен состав соединений серебра(I) и палладия(II) с унитиолом: образуется сложный палладиево-серебряный комплекс состава  $[\text{Un}(\text{Pd}, \text{Ag}_2)]^{2-}$ . Авторами работы показана возможность титрования серебра(I) и палладия(II) как в отдельности, так и при совместном их присутствии. Титрованию палладия(II) не мешают тысячекратные количества Zn, Cd, Pb и Bi. Мешают ионы Au, Fe и Cu в количествах, близких к содержанию палладия. Мешающее влияние трехвалентного железа легко устраняется пиррофосфатом или фторидом аммония.

В работе [22], проведенное АТ палладия(II) при помощи пиридина и 2,2'-дипиридила, позволяет проводить определение палладия в виде пири-диназидного и пиридинроданидного комплексов, но при этом чувстви-тельность понижается, поэтому проведение прямое и косвенное титримет-рические методы определения палладия(II) дают удовлетворительные резуль-таты, если использовать растворы 0,1 М по ацетату натрия и 0,5 М по уксус-ной кислоте и потенциалу ртутного капающего электрода, равному -0,5 В.

Титрование палладия(II) проводили в ацетатном буферном растворе с рН 3,8- 4,0, причем исследуемый раствор содержал 0,01% желатина. Определение возможно в присутствии платиновых металлов. При определении палладия в виде комплексов с пиридином в качестве титранта применяли иодид-ионы. При использовании азида и роданида также получены удовлетворительные результаты, однако чувствительность относительно ниже и большее число элементов мешало определению. В случае 2,2'- дипиридила чувствительность определения палладия почти не отличалась от таковой при его титровании другими титрантами-иодидом, азидом и роданидом. При использовании других реагентов для АТ Pd(II) можно также определять бихроматом калия, однако чувствительность в этом случае значительно ниже, чем для других изученных титрантов.

Авторами работы [23] разработан и внедрен в производство ускоренный амперометрический метод определения палладия(II) 3-метил-димеркапто-тиопироном (МДМТП). При потенциале индикаторного электрода 0,4 – 0,6 В (нас.к.э.) на кривых образуется площадка диффузионного тока, высота которой пропорциональна концентрации МДМТП. Палладий(II) образует с этим реагентом труднорастворимое в воде соединение.

Разработанную методику определения палладия апробировали на модельных смесях солей и реальных объектах. В зависимости от содержания определяемого металла использовали 0,01 или 0,001 М раствор реагента. При определении от 20 до 1,5 мкг палладия(II) получены удовлетворительные результаты. Минимальное количество металла при титровании 1,0 М раствором используемого титранта равно 20 мкг в 20 мл анализируемого раствора. Причем точка эквивалентности (т.э.) фиксируется при молярном соотношении Pd(II):МДМТП=1:2. Более подробно изучено влияние различ-ных посторонних мешающих элементов на результаты АТ Pd(II). Для сравнительной метрологической оценки метода было проведено

титрование 100 – 1000 мкг палладия(II) в объеме 20 мл различными тиолами, тиоксином, тионалидом (ТНЛД), тиомочевинной (ТМЧ) и МДМТП, при этом показано, что правильность и воспроизводимость результатов в последнем случае значительно выше, чем с другими используемыми реактивами аналогичного класса.

В работе [24] предложен вариант дифференцированного АТ палладия(II) и других металлов в различных по природе материалах, основанный на различии в скоростях взаимодействия ионов металлов с титрантом или на разном соотношении компонентов в КТТ при варьировании кислотности анализируемого раствора. В присутствии 8-мер-каптохинолина медь(II) и исследованные металлы реагируют между собой количественно независимо от срока хранения растворов исследованных металлов, причем соотношение компонентов в КТТ, как правило, всегда равно 1:1. Каталитическое действие меди(II) характерно для сред  $C_{H^+} < 1,0$  М, при наличии в растворе хлорид-ионов в условиях, способствующих сдвигу приведенных равновесий в сторону образования гексахлоридатного или тетрахлорпалладатного комплекса.

Авторами исследования [25] использованы методы АТ, полярографии и спектрофотометрии при изучении взаимодействия палладия с ферроциа-нидами и установлено, что в нитратных и серноокислых растворах образуется осадок  $Pd_2Fe(CN)_6$ , произведение растворимости которого составляет  $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$ . В хлоридсодержащих растворах образуется смешанный хлорид – ферроцианидный комплекс  $[Pd_2Fe(CN)_6Cl_2]^{2-}$ , константа нестойкости которого составляет  $(4 \pm 1) \cdot 10^{-34}$ . Определению палладия ферроцианидным методом не мешают платиновые и другие металлы. Разработанный метод применен к анализу палладиевых катализаторов и других материалов.

В работе [26] показана возможность АТ палладия(II) роданидом калия в растворах различных кислот и нитрата калия. Эксперименты показали, что на фоне  $KNO_3$  палладий с роданидом образует осадок оранжево-красного цвета и КТТ на этих фонах фиксируется при молярном соотношении палладия к роданиду, равном 1:2, что соответствует образованию соединения  $Pd(CNS)_2$ , но оттитровать палладий на этом фоне не удастся из-за пассивации рабочей поверхности платинового электрода продуктами электроокисления роданид-ионов.

Иной характер взаимодействия палладия с роданидом наблюдается при титровании на фоне HCl. При концентрации < 0,003 М HCl образуется, как и в сернокислой или азотнокислой среде, осадок Pd(CNS)<sub>2</sub>. В растворах > 0,003 М HCl образование осадка уже не наблюдается, но взаимодействие палладия с роданидом все же протекает, о чем свидетельствует изменение окраски титруемого раствора до желтоватой и изменение вида амперометрических кривых. В 0,005 – 0,2 М растворах HCl т.э. отмечается при соотношении палладия к роданиду 1:2, но при таких условиях образуется смешанный хлоридроданидный комплекс палладия [Pd(CNS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Если же концентрация HCl > 0,2 М, то отношение палладия к роданиду становится тем меньше, чем выше концентрация кислоты. На фоне 0,5 М HCl это отношение составляет 1:1,8, на фоне же 1,0 М HCl – 1:1,7, что по-видимому, связано с образованием сложных комплексов - [Pd(CNS)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [Pd(CNS)Cl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Возможность образования подобных комплексов известна в литературе, согласно которой для образования комплекса [Pd(CNS)Cl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> рН 1,71. Обнаруженные особенности имеют место в том случае, если в качестве фонов применять растворы серной и азотной кислот с добавкой хлорида калия, концентрация которого соответствует установленным и вышеупомянутым оптимальным содержаниям кислоты.

Все же наилучшим фоновым электролитом для титрования палладия роданидом является 0,5–1,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на котором чувствительность определения составляет 3 мкг/мл. Определению палладия при содержании 0,3–0,5 мкг в 20 мл титруемого раствора не мешают 10-кратные количества Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) и Ir(IV), а также металлы, не реагирующие с роданид-ионами: PЗЭ, Mg, Ca и Al. Влияние железа(III) устраняется связыванием его во фторидный комплекс, хрома(VI) и других окислителей–восстановлением их солью Мора; раствор соли по каплям добавляют в титруемый раствор до появления анодного тока окисления железа(II). Разработанный амперометрический метод применим для анализа палладиевых катализаторов на носителях.

Разработан метод [27] АТ палладия(II) с двумя индикаторными электродами в уксусной кислоте, спиртовым раствором диэтилдитиокарбамината натрия (ДДТКNa). Конечная точка титрования (КТТ) отвечает образованию комплекса Pd(ДДТ)<sub>2</sub>. Изучено влияние природы и различных количеств инертных растворителей, а также

концентрации фоновых электролитов на условия и результаты определения палладия.

Проверена правильность определения палладия(II) в присутствии 2-3 катионов, которые в отдельности не мешают его титрованию. Условия титрования подготовленных к анализу искусственных смесей палладия(II) были такими же, как и при оптимизации условий титрования его индивидуальных растворов.

В работе [28] показана возможность и найдены оптимальные условия титрования палладия(II) раствором рубановодородной кислоты (РК) в ледяной уксусной кислоте и её смесях с различными инертными растворителями с амперометрическим обнаружением КТТ. Предложена методика определения микрограммовых содержаний палладия(II) в присутствии больших количеств других элементов, основанная на предварительном его отделении экстракцией и последующем титровании раствором РК непосредственно в экстракте.

Для АТ иридия(IV) и палладия(II) тиоксином [29] в качестве оптимального фонового электролита рекомендованы умеренные среды, содержащие хлорид-ионы и медь(II) в широком диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  М. Титрование палладия и иридия с двумя индикаторными электродами в присутствии сульфата меди отличается высокой избирательностью. Фактор селективности как для иридия, так и палладия на фоне 3,0 М раствора КСl определен для многих смесей металлов. Установлены оптимальные условия и найдены допустимые соотношения металлов для дифференцированных титрований следующих систем: иридий-серебро, иридий-золото, иридий-железо, иридий-медь, иридий-платина, а также палладий-платина, палладий-серебро, палладий-осмий, палладий-золото и палладий-железо. На основании полученных экспериментальных данных разработаны надежные и эффективные методики определения иридия и палладия в различных технологических растворах и ювелирных образцах.

В работе [30] разработан гибридный экстракционно-амперометрический метод определения палладия(II) раствором тионалида (ТНЛД) непосредственно в экстракте без проведения реэкстракции. Метод основан на экстракции палладия(II) хлороформным раствором оксида мезитила (рН 8-9), разрушении (при нагревании) сильным окислителем небольшого избытка экстракционного реагента и его комплекса с палладием(II) и последующем АТ раствором ТНЛД. Разработанный метод АТ палладия(II) раствором ТНЛД в модельных смесях и реальных

объектах весьма селективен и точен, поскольку мешающее влияние ионов посторонних сопутствующих металлов сводится к минимуму.

В работе [31] авторами предложена методика полярографического определения таллия, никеля, палладия, индия, теллура и хрома на фоновом электролите 0,1 М пентаэтиленгексамина. Получены хорошо выраженные необратимые волны, которые удобны для определения ионов перечисленных металлов. Определению не мешают Fe(III), Al(III), Mg(II), Cu(II), Ba(II), Sr(II), Mn(II), W(VI), U(VI) и Mo(VI). Широкая применимость разработанного метода в аналитической практике доказана результатами анализа синтетических смесей и различных сплавов, содержащих аналитически важные элементы.

Авторами работы [32] применено амперометрическое определение палладия в скелетных никелевых катализаторах, пропитанных палладиевыми растворами с использованием иодида калия. В процессе приготовления палладиевых катализаторов используются растворы, содержащие хлорид- и нитрат-ионы. Поскольку Pd(II) с этими анионами образует комплексные соединения, то необходимо было выяснить степень влияния хлорид- и нитрата ионов на результаты АТ палладия иодидом, поэтому авторы нашли пути устранения влияния этих мешающих посторонних ионов упариванием с помощью концентрированной азотной кислоты.

Благодаря экспрессности и простоте аппаратного оформления разработанная методика может быть использована для определения палладия в различных типах катализаторов в производственных условиях.

Результаты исследования показали, что присутствие хлорид-ионов до 200-кратного количества не сказывается на характере амперометрической кривой и соответственно не отражается на результатах титрования палладия. При большом избытке (300–500-кратном) хлорид-ионов кривая в области КТТ получается несколько размытой, а результаты титрования – заниженными.

Влияние нитрат-ионов проявляется значительно сильнее, чем хлорида, что, по-видимому, связано с различной прочностью соответствующих комплексов палладия(II). В присутствии равных и даже меньших количеств нитрат-ионов результаты титрования палладия(II) получаются весьма заниженными. Кроме того, в присутствии нитрат-ионов (вследствие их высоких

электроокислительных свойств на платиновом индикаторном электроде) наблюдается начальный остаточный ток, величина которого возрастает с увеличением содержания нитрат-ионов, а кривые титрования имеют довольно размытый вид. Для устранения влияния нитрат-ионов, а также больших количеств хлорид-ионов был применен известный в литературе прием удаления их из анализируемого раствора. В этом случае результаты титрования палладия(II) получаются вполне удовлетвори-тельными, благодаря экспрессности определения и простоте аппаратного оформления данная методика может быть рекомендована для его определе-ния в различных по природе катализаторах в производственных условиях.

Как известно, растворы солей палладия применяются для активирования поверхности диэлектриков. В работе [33] предпринята попытка определения палладия методом ИВ в присутствии ионов ртути с использованием стеклоуглеродного электрода (СЭ), обладающего хорошо воспроизводимой поверхностью. Также разработана методика определения палладия в диапа-зоне 1-5 мг/л, основанная на совместном осаждении палладия и ртути. Импе-дансным методом исследована кинетика процесса анодного растворения оса-дка, образующегося при совместном катодном осаждении палладия и ртути.

Палладирование широко применяется при изготовлении электрических контактов, разъемов, комбинирующих устройств радиотехнической аппаратуры и других приборов. Существующий в настоящее время гравиметрический метод определения палладия в электролитах паллади-рования длителен, трудоемок и не позволяет проводить экспресс-анализ.

Работа [34] посвящена разработке потенциометрического метода определения палладия в электролитах на основе использования пленочного ионоселективного электрода на комплексный анион  $PbBr_3 - (PbBr_3 - ИСЭ)$  в режиме потенциометрического титрования (ПТ). Таким образом, высокая воспроизводимость пленочного ионоселективного электрода и экспрессность разработанного потенциометрического метода позволяют рекомендовать его для селективного определения палладия(II).

Разработке вольтамперометрического метода определения больших концентраций палладия с использованием реакции восстановления азидо-комплекса палладия и кинетике этой реакции на стеклоуглеродном электроде посвящена работа [35]. Авторами

изучена кинетика восстановления азидо-комплексов палладия в растворе 0,2 М  $\text{NaN}_3$ +0,2 М  $\text{NaHPO}_4$ +4,8 М  $\text{NaClO}_4$  (рН~7) на стеклоуглеродном (СУ) вращающемся дисковом электроде. Обнаружена волна с площадкой предельного тока при потенциалах менее положительных, чем 0,40 В,  $E_{1/2}=(0,34-0,15)$  В. Разработана методика определения палладия в атмосфере воздуха ( $S_r=0,01-0,06$ ), примененная для определения палладия в реальных материалах ( $\text{PdCl}_2$ ) и промышленных образцах сложного состава.

В работе [36] авторы использовали известный способ ПТ палладия с применением пленочного ионоселективного электрода (ИСЭ), рекомендуемого для контроля гальванических ванн, растворов электролитов активации и т.п. Однако при использовании пленочного ионоселективного электрода при многократном титровании величина скачка потенциала в КТТ заметно падает, что вызывает изменение формы кривых титрования и ухудшение соответственно воспроизводимости полученных данных.

На результаты титрования не влияют сопутствующие компоненты анализируемых электролитов: хлориды никеля, кобальта, аммония и других (до 30 г/л). Характеристики жидкостного ионоселективного электрода не меняются при эксплуатации в течение года, поэтому его целесообразно использовать в технологическом контроле.

Изучению возможности потенциометрического определения палладия (в тех же условиях, что и серебра) посвящена работа [37], где лучшие результаты были получены при его титровании раствором KI на серебряном и платиновом электродах. При титровании ионами хлора<sup>-</sup> наблюдается меньший скачок потенциала, причем в зависимости от концентрации Pd(II) в растворе он может вообще отсутствовать, что объясняется изменением равновесной концентрации Pd(II) в т.э, которая определяется произведением растворимости  $\text{PdI}_2$  и  $K_{\text{уст}} [\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

В исследуемом объекте содержится значительное количество примесей Pb, Mn, Mg, Al и Si, поэтому изучено их влияние на результаты титрования ионов серебра и палладия растворами KCl и KI с использованием серебряно- платиновых электродов. Указанные элементы при соотношении компонентов Ag (Pd):Me = 5:1 практически не влияют на расход титранта до т.э. Авторами работы разработана методика одновременного определения серебра и палладия в производственном объекте (пасте). Продолжительность

анализа с пробоподготовкой находится на уровне 1,0-1,5 час и по сравнению с гравиметрическим методом разработанная методика достаточно экспрессна и характеризуется высокой селективностью и точностью. Найдены оптимальные условия потенциометрического определения серебра и палладия без предварительного их разделения в одной аликвоте анализируемой пробы сложных органометаллических композиций в присутствии Pb, Bi, Mn, Mg, Al и Si.

Для вольтамперометрического и кулонометрического определения палладия(IV) при постоянном потенциале был использован платиновый электрод. Стеклоуглеродный электрод в виде вращающегося диска впервые был использован в электроаналитической химии палладия по реакции электровосстановления его азидокомплексов.

В работе [38] разработаны методы вольтамперометрии и кулонометрии с медленной разверткой потенциала для определения палладия с использованием тигля и стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего, электрохимической ячейки и ячейки для одновременного взятия аликвоты анализируемой пробы, как наиболее простого устройства массового анализа в реальных рабочих условиях.

Показано, что на результаты кулонометрического определения палладия при контролируемом потенциале на платиновом электроде наибольшее влияние оказывает иридий(IV), осаждаемый в его гидролизованной форме. Разработанный метод пригоден для определения палладия в объектах, содержащих иридий, а разработанный метод вольтамперометрии с медленной разверткой потенциала с использованием стеклоуглеродного тигля применен для определения палладия в промышленных образцах металлокерамики.

Предложены методы вольтамперометрического и кулонометрического определения  $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$  г палладия в 10 мл анализируемого раствор с медленной линейной разверткой потенциала с использованием стеклоуглеродного тигля в качестве электрода, ячейки и сосуда для взятия навески по реакции восстановления азидокомплексов палладия в атмосфере воздуха. Определению палладия не мешают 70-кратные по массе количества иридия(IV).

В работе [39] показана возможность использования метода кулонометрии при контролируемом потенциале с применением стеклоуглеродного электрода-тигля в качестве электрода для

определения 0,5-1,5 мг палладия в 10 мл исследуемого раствора состава 0,2 М  $\text{NaN}_3$ +4,8 М  $\text{NaClO}_4$ + 0,2 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , рН 7,  $\mu=5,6$  с погрешностью 95-98 % и  $\text{Sr} \leq 0,03$ . Также найдены оптимальные условия электролитического получения палладия(II) окислением его азидокомплексов на СУ электроде - тигле. Для реакции электроокисления азидокомплексов на СУ электроде дана оценка потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ), составившего 0,62 В.

Для очистки и извлечения микроколичеств палладия из природного и промышленного сырья, авторами работы [40] предложены угольно-пастовые электроды (УПЭ), модифицированные жидкокристаллическими азометинами, для определения Pd(II) в присутствии Cu, Ag, Ni, Co, Os, Rh, Ru и Pt с пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Разработанная методика вольтамперометрического определения Pd(II) использована при анализе стандартных образцов сульфидных медно-никелевых проб (Ж-3, ВТ-1 и ВН-2) на его содержание.

Разработанная методика инверсионного вольтамперометрического (ИВ) определения палладия на графитовом электроде в интервале концентраций

$2 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  М не обладает достаточной селективностью, поэтому авторами работы [41] был использован краун-эфир, позволяющий снизить предел обнаружения определяемого элемента и повысить селективность анализа. Показана возможность определения более низких концентраций палладия(II) на электроде, предварительно модифицированном пленкой краун-эфира, селективной к ионам палладия. Эксперименты показали, что после электролиза раствора палладия, содержащего ионы ртути мешающим элементом является Pt(IV). Таким образом, после электролиза раствора, содержащего палладий(II), на производной вольтамперограмм регистрируются токи окисления Pd и водорода, адсорбированных на самом палладии.

Модифицирование поверхности электрода для ИВ определения палладия осуществляется предварительно в режиме «in situ» как в присутствии, так и отсутствии в анализируемом растворе ртути(II). Способ модифицирования поверхности электрода существенного влияния на вид пика и результаты анализа не оказывает.

Каталитическое действие железа(III), меди(II) и палладия(II) раство-рами 8-меркаптохинолина и ряда других серосодержащих реагентов в условиях АТ обнаружено в работе [42]. Обсужден возможный вариант и механизм ряда каталитических реакций,

протекающих в указанных системах, при этом, определены оптимальные условия проявления каталитического действия исследуемых металлов и точные расчеты содержания определяемых металлов в анализируемых пробах.

### **1.3. Титрование золота(III) различными реагентами**

Для определения золота в сложных по составу объектах и материалах предложены различные электрохимические методы, однако их применение затруднено тем, что при контролируемом потенциале рабочего электрода определению мешают Ag(I), Hg(II), Fe(III) и некоторые платиновые металлы. Возможность метода в полной мере можно реализовать лишь в сочетании с эффективными способами отделения золота от посторонних сопутствующих и мешающих ему элементов.

Амперометрическое определение золота гидрохиноном показано в работе [43] и дало возможность титровать этот благородный элемент в присутствии теллура, селена и палладия, имеющее большой научный и практический интерес, так как в природных рудах, материалах и продуктах их переработки эти металлы довольно часто находятся вместе с ним; кроме того, они накапливаются в отходах сернокислотного производства в свинцовых камерах и анодных шламах при электролизе. Титрование золота гидрохиноном в рудах и шламах дает вполне удовлетворительные результаты, совпадающие с данными, полученными при его извлечении ртутью из руд и щавелевой кислотой из шламов различной природы.

В работе [44] показано АТ ионов ртути, серебра и золота с помощью 2,4 – дитиобиурета (ДБ), 1-фенил - 2,4 – дитиобиурета (ФДБ) и показано, что реакции золота с ними протекают значительно быстрее по сравнению с ртутью и серебром. Установлена зависимость образования полученного соединения разного состава от рН среды. В кислой среде соотношение Au : ДБ и Au : ФДБ в комплексах соответствуют 1:2, в среде, близкой к слабокислой и нейтральной, составы непостоянны и изменяются в диапазоне от 1:1 до 1:0,75.

На результаты определения золота не сказывается наличие в испытуемом растворе  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и  $Cl^-$ , при этом ФДБ позволяет определять от 0,05 до 2 мг золота в присутствии больших количеств других посторонних и сопутствующих катионов. Титрованию мешают ртуть, палладий и большие количества иридия (последний окисляет

титрующий реагент). Найдены оптимальные условия АТ исследованного катиона растворами ДБ и ФДБ.

В работе [45] приведены данные изучения полярографического поведения и амперометрического определения золота(III) на вращающемся платиновом проволочном электроде. Авторы работы отмечали, что потенциал восстановления золота(III) на вращающемся платиновом электроде сдвигается в сторону отрицательных значений в зависимости от прочности его комплексных соединений с анионами фоновых электролитов. Восстановление золота(III) на платиновом электроде может быть использовано как для полярографических, так и амперометрических определений. Установлено что, трехвалентное золото вполне удовлетворительно титруется раствором ферроцианида калия до 0,008 мг в 10 мл анализируемого раствора.

В работе [46] авторы установили, что висмутол I не может быть применен для АТ золота(III), так как прямопропорциональная зависимость между диффузионным током и концентрацией золота(III) на исследованных фонах отсутствует. При титровании висмутолом II в сильнокислой среде рН 1,0-5,35 8 М HCl и 20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдается линейная зависимость между диффузионным током и концентрацией золота(III). Молярное соотношение компонентов в комплексе на фоне 1,0-6,0 М HCl равно 1:3, при рН 1,0-4,5 равно 1:2, а при повышении рН среды оно зависит от природы присутствующих анионов. Показана также возможность АТ золота(III) раствором 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона-2 (МНТА). Прямопропорциональная зависимость между величиной диффузионного тока и концентрацией золота(III) сохраняется в интервале 0,05 – 2,50 мг в 20 мл исследуемого раствора, молярное соотношение Au : МНТА = 1:2. Состав образующего комплекса зависит от рН раствора и концентрации кислоты. Разработанная методика АТ золота(III) по току его восстановления применена к анализу золото-теллурических руд и минералов различной природы.

Авторы в работе [47] указали на способность 3-этил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона (Н<sub>2</sub>Э) окисляться на графитовом электроде, используемого для амперометрического определения золота(III). Удовлетворительные результаты получены при его титровании в интервале рН 2 – 5 и [H<sup>+</sup>] ≥ 1,0 г-ион/л. В слабо-кислых средах (рН 2–5) т.э. фиксируется при соотношении Au(III): Н<sub>2</sub>Э=2:3, а кислой-1:2. Ошибка определения не превышает ±2 отн. % при определении 0,02 – 2 мг золота. Титрованию не мешают значительные количества Rh, Pt,

Cd, In, Tl, Pb, As(V), Fe, Bi, Ga, Sb, V (V) и элементов, не взаимодействующих с  $H_2E$ . Последовательно с золотом титруются также Cu, Ag, Pd, Hg (pH 4), Se, Te (5 M HCl). При больших избытках серебра и меди в трехкомпонентной системе, отвечающей соотношению Au(III) : Ag(I) : Cu(II) = 1,5 : 3,5 : 1,5, погрешность определения золота(III) при этом значительно повышается.

Разработанная методика опробована на двух искусственных смесях, приближающихся по составу к реальным свинцовым и индиевым сплавам, содержащим: Au-Ag-Sb-Pb-Ga (определение проводили на фоне 5 M HCl), а Au-In-Ga-Fe-Cu (буферном растворе с pH 4). Авторами было отмечено, что  $H_2E$  в отличие от метилфенил- и пиридилдимеркаптопириронов в меньшей степени пассивирует электрод, поэтому при титровании золота более четко фиксируется т.э. К преимуществам использования этого реагента следует также отнести и его доступность, простоту синтеза и высокий выход продукта.

Титрование золота(III) с двумя индикаторными электродами в уксуснокислых средах отличается довольно высокой избирательностью. Авторы работы [48] изучили комплексообразование в системе  $AuCl_4 - CH_3COOH - 8$ -меркаптохиолин. Установлено, что присоединение третьей молекулы реагента сопровождается окислительно-восстановительным распадом разнолигандного комплекса золота(III) с образованием меркаптохиолината золота(I) и дисульфида. Высказано предположение о составе промежуточных продуктов реакции. Показаны возможность и особенности электрохимического определения золота 8-меркаптохиолином на фоне 4 M  $CH_3COOH$ . Осуществлено дифференцированное АТ Au(III) и Ir(IV). Допустимые соотношения компонентов смесей от 2:1 до 1:5. Первым с тиоксином реагирует золото, затем восстанавливается иридий, скорость взаимодействия с которым в зависимости от среды несколько замедляется.

В работе [49] авторами исследованы причины, искажающие точность результатов определения золота в гальванических электролитах с применением ионоселективных электродов и на их основе предложены методики для контроля концентрации золота в технологических электролитах различного состава. При измерении потенциала электрода в анализируемой пробе после разбавления аликвотной части раствора фоновым электролитом равновесный потенциал устанавливается в течение длительного времени (15-25

мин). При измерении потенциала этого же электрода в стандартных растворах дицианоураната калия потенциал устанавливается за 0,5-1,5 мин. Эти факты свидетельствовали о том, что в электролите золочения присутствуют анионы, по отношению к которым ионоселективный электрод (ИСЭ)  $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$  недостаточно селективен и является основным источником завышения погрешности результатов определения золота в различных по природе электролитах.

В работе [50] описана методика определения золота в растворах гальванических ванн, в том числе сульфатных, цианидных, фосфатных, хлоридных и других технологических смесях и материалах.

Предложенная методика основана на восстановлении золота(III) из соответствующих растворов до металлического состояния на покрытом золотом платиновом электроде. Приведены результаты определения золота из хлористоводородных комплексов при потенциале выделения 0,48 В (нас.к.э). Разработанный метод позволяет определять золото с  $\text{Sr}=0,05$  в интервале его концентрации как в присутствии, так и отсутствие посторонних сопутствующих и мешающих элементов. Известен метод определения золота на фоне аммонийно – буферной смеси в присутствии платины и палладия, который характеризуется довольно низкой воспроизводимостью результатов измерения. Исследование условий и разработка кулонометрического метода определения золота при контролируемом потенциале в золото-платиновых сплавах дало возможность снятия катодных поляризационных кривых с использованием платинового электрода в растворах золота(III) и платины(IV) различной концентрации на фонах: 1,0 М NaOH, 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2,0 М HCl, 2,0 М HCl и 1,0 М KBr.

На всех изученных фонах Au(III) дает достаточно хорошо выраженные катодные волны восстановления с большой площадкой предельного катодного тока восстановления, в то время как для Pt(IV) она вообще не наблюдается.

Метод потенциостатической кулонометрии и анализ поляризационных кривых позволяют сделать вывод о непригодности щелочных и аммонийно – буферных фонов для определения Au(III) в присутствии Pt(IV), поскольку оба катиона восстанавливаются в одной и той же области потенциалов.

Можно ожидать, что оптимальными для потенциостатического определения Au(III) в присутствии Pt(IV) могут быть фоны HCl и HCl+ KBr, так как потенциалы поляризационных кривых платины(IV) в этих средах расположены вблизи кривых фоновых электролитов, а у золота(III) – находится значительно в более положительной области потенциалов.

Исследование возможности экстракционно-кулонометрического определения золота непосредственно в экстрактах после его извлечения органическими сульфидами показало [51], что наибольшая площадка предельного тока наблюдается на фоне LiClO<sub>4</sub> в смеси толуола с ДМСО, а наименьшая - на фоне KI, обусловленная окислительно-восстановительными реакциями между йодид - ионами и сульфидными комплексами Au(III), что дало возможность изучения кулонометрического определения золота(III) непосредственно в органической фазе после экстракции органическими сульфидами. Полученные данные использованы для анализа медноцинковых сульфидных руд после извлечения золота 0,1 М раствором октилтиометилацетофенона в толуоле из 2,0 М HCl и определения его на фоне 0,1 М LiClO<sub>4</sub> в смеси толуола и ДМСО (1:4).

Учитывая способность серосодержащих органических реагентов проявлять свойства лигандов и восстановителей в работе [52] предложена чувствительная методика определения золота в различных по составу материалах, основанная на использовании 8-меркаптохинолина и смеси окислительно-восстановительных индикаторов: метилового красного и метилового голубого. Разработанный электрохимический вариант метода применим только для разбавленных растворов золота(III) ( $C_{Au} < 0,4$  мг в 50мл) из-за образования в более концентрированных растворах малорастворимых продуктов хлористоводородной кислоты, используемой в качестве фонового электролита, которая должна быть особо чистой, поскольку наличие посторонних примесей приводит к преждевременному искажению результатов определения золота(III).

Электрохимическими и спектрофотометрическими методами изучено взаимодействие в системе [AuCl<sub>4</sub>] - тиокарбамид-8-меркаптохинолин (ТК) на фоне H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В присутствии 4-10-кратного мольного количества ТК по отношению к золоту образуется растворимый бесцветный тион-тиольный комплекс [Au(ТК)(RSH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, использованный в качестве реагента аналитической формой для

определения золота раствором 8-меркаптохинолина в белых сплавах ПТ с помощью окислительно-восстановительных взаимодействий.

При кулонометрическом определении золота обычно используют платиновые, палладиевые, позолоченные и золотые электроды.

В работе [53] авторами показана возможность использования СУ тигля и углеродной ткани ТМП-4 в качестве рабочих электродов для определения золота методом потенциометрической кулонометрии. Для растворов 0,5 и 1,0 М HCl и 2,0 М KCl + 1,0 М HBr при определении 3-7 мг золота с электродом из СУ тигля с погрешностью, составляющей 0,1 – 0,7 %, а для электрода из углеродной ткани ТМП-4 при прочих равных условиях погрешность ~ 0,1 %. Определение золота также возможно и на позолоченной поверхности примененных электродов, особенно важны метрологические показатели полученных результатов его определения, при этом, как правило они несколько не ухудшаются, а напротив улучшаются.

В работе [54] изучена возможность кулонометрического определения Au(III) при контролируемом потенциале в присутствии Cu, Ag, Pt и Pd с использованием в качестве рабочего электрода СУТ и аналогичного тигля с вкладышем из углеродной ткани ТМП-4 в присутствии Pt(II), Pd(II), Cu(II) и Ag(I) в различных по природе фоновых электролитах. Выбор металлов обусловлен их присутствием в природных объектах и широким применением в технике сплавов. При этом определению золота методом кулонометрии при контролируемом потенциале в 1,0 М HCl в присутствии Pt(II), Pd(II), Cu(II) и Ag(I)-должно соответствовать соотношению (по массе) Me : Au(III)=7:4; 1:2; 1:1 и 1:100.

При использовании же 2,0 М HCl + 1,0 М HBr восстановление Au(III) даже на позолоченной поверхности СУТ при  $E_3 = 0,4$  В протекает очень медленно: за 4500 с из ~ 3 мг золота восстанавливается лишь только ~ 65%.

В работе [55] установлена возможность применения и разработана методика кулонометрии к анализу тройных ювелирных сплавов: Au - Ag – Cu в одной пробе анализируемого раствора при их совместном присутствии с высокой воспроизводимостью и правильностью результатов (<0,5 %). На основании изучения различных характеристик потенциометрической кулонометрии для определения Au(III), Ag(I) и Cu(II) на фоне 2,0 М HCl + 0,1 М KCNS на платиновом электроде найдены оптимальные условия

одновременного определения 0,5-3,0 мг золота, серебра и меди с учетом условий выполнения эксперимента, позволяющих элиминировать прохождение реакции диспропорционирования золота.

\* \* \*

Из обзора приведенной литературы можно заключить, что предложенные в мире разными исследователями электрохимические методы определения палладия, платины и золота растворами различных по природе хелатообразующих и других комплексантов в водных средах и экстрактах по чувствительности, точности, селективности, экспрессности и диапазону определяемых содержаний металлов нельзя считать отвечающими всем современным требованиям, предъявляемым к методам контроля составов природных объектов и промышленных материалов.

Особенно необходимо подчеркнуть тот факт, что наряду с инверсион-ной вольтамперометрией, кондуктометрией, потенциометрией, полярографией и вольтамперометрией, используемых для электрохимического определения палладия, платины и золота, амперометрическому титрованию исследованных благородных металлов в мировой литературе уделено не оправдано мало внимания и выделено небольшое место в электроаналитической химии, поэтому необходимы новые подходы и решения этой актуальной и важной проблемы, с целью повышения метрологических характеристик и аналитических параметров, так необходимых при разработке новых методик.

Поэтому актуален поиск и синтез новых специфичных и более избирательных комплексообразующих и других реагентов органической и неорганической природы для использования их в качестве подходящих и специфичных аналитических титрантов на благородные металлы при их АТ в различных по природе объектах и материалах.

Новые разработанные амперометрические методики определения палладия, платины и золота растворами различных титрантов должны отвечать всем современным метрологическим характеристикам; обладать высокими точностными параметрами; правильностью, воспроизводимостью, нижними и верхними границами определяемых содержаний компонентов, экспрессностью выполнения анализа, простотой аппаратного оформления, доступностью и дешевизной.

## Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными источниками информации об электрохимическом поведении используемого реагента, палладия(II), платины(II), золота(III) и продуктов их взаимодействия служили кривые поляризации и АТ ионов этих металлов раствором ТАА в водных растворах и экстрактах.

### 2.1. Аппаратура и вспомогательные устройства, используемые при вольтамперометрическом исследовании реагента

Для исследования вольтамперометрического поведения ТАА на платиновом дисковом микроаноде в водной среде и выявления в каждом случае стадии, лимитирующей скорость электродного процесса в целом, а также для определения числа электронов, принимающих участие при электроокислении одной молекулы реагента, использовались следующая аппаратура и вспомогательные устройства:

1. Поляррограф ППТ-1 со самопишущим потенциометром КСП-4 и специальной трехэлектродной ячейкой.
2. Поляррограф ПУ-1 с двухкоординатным самописцем ЛКД 4-003 со специальной трехэлектродной ячейкой.
3. Потенциостат П-5827 М вместе с двухкоординатным самописцем ПДП-4 и прилагаемой к нему трехэлектродной ячейкой с термостатирующей рубашкой, через которую в процессе работы пропускалась вода от термостата ТС-16 А.
4. Кондуктометры КЭЛ-1 М 1 и КЭЛ-1 М 2 со стационарной ячейкой марки Ц 101009.
5. Электрод рабочий – для кондуктометрических измерений и титрований УК-02/1, 186/2.
6. Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания (200 г) второго класса точности с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104.
7. Весы аналитические типа ВЛР-200 и АДВ-200 второго класса точности по ТУ 25-06-1131.
8. Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.
9. Шкаф сушильный, электрический лабораторный с регулятором температуры в диапазоне 30-150 °С по ТУ 16-531-639.
10. Электропечь сопротивления камерная, лабораторная с регулятором температуры в области 150-500 °С по ТУ 16-531-704.
11. Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД – 4 по ГОСТ 15150 и ТУ 25-1173.103-84.

12. Баня, водяная лабораторная с электрическим обогревом.
13. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.
14. Печь муфельная по ТУ 16-531-507-74.
15. Мешалка магнитная по ТУ 25-11-834-73.
16. Ионномер универсальный ЭВ-74.
17. Колбы конические: КН-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.
18. Воронки фильтрующие: ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-38ХС, В-36-50ХС по ГОСТ 25336.
19. Колбы мерные, наливные по ГОСТ 1770, второго класса точности, вмес-тимостью (см<sup>3</sup>) 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000.
20. Пипетки мерные по ГОСТ 29169, вместимостью (см<sup>3</sup>) 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100.
21. Пипетки градуировочные по ГОСТ 29227, вместимостью (см<sup>3</sup>) 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50.
22. Стаканы термостойкие: В-1-5ТС; В-1-150ТС по ГОСТ 25336.
23. Чашки выпарительные вместимостью (см<sup>3</sup>) 25, 50, фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225.
24. Стаканы химические, вместимостью (см<sup>3</sup>) 25, 50, 100, 250, 500, 1000.
25. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, вместимостью (см<sup>3</sup>) 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000.
26. Пробирки мерные по ГОСТ 1770, вместимостью (см<sup>3</sup>) 10, 20, 25.
27. Посуда полиэтиленовая и стеклянная для хранения реактивов и приготовленных растворов.
28. Тигли, чашки и стаканы фарфоровые вместимостью (см<sup>3</sup>) 25, 50, 100, 250, 500.
29. Стеклянные палочки по ГОСТ 21400.
30. Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.
31. Щипцы тигельные ШТ 64-1.973.
32. Шприц медицинский (стеклянный)-Rekord mounted (см<sup>3</sup>) 1, 2, 5, 10.
33. Термометр до 150°С по ГОСТ 2045-43, ТЛ-32.
34. Песочная баня.

Контроль рН буферных смесей осуществляли с помощью универсального иономера ЭВ-74 и рН-метр рН/мV/TEMP Meter P25 EcoMet Корейского производства.

## **2.2. Индикаторные – рабочие электроды, используемые в работе**

Как известно [56], в амперометрии в качестве твердых индикаторных электродов наиболее часто применяют вращающиеся платиновые электроды, а также электроды, изготовленные из золота, палладия и других металлов или графитовые электроды.

В качестве рабочего электрода при изучении вольтамперных характеристик ТАА использовали вращающийся платиновый микродисковый электрод ( $d=1,5$  мм), изготовленный впаиванием в нижний конец стеклянной трубки ( $d=7$  мм,  $l=14$  см) короткого отрезка ( $l=2$  мм) платиновой проволоки (диска) с таким расчетом, чтобы ось электрода по возможности совпадала с таковой стеклянной трубки. Нижний ее конец зашлифовывали на плоскость, перпендикулярную оси трубки, и тщательно полировали пастой ГОИ. При проведении АТ с двумя индикаторными электродами применяли электроды из платиновой проволоки ( $d = 0,4$  мм,  $l = 4$  см), впаянные в нижний конец трубки, служащей их общей осью вращения. Оба электрода изгибали в кольца, охватывающие нижнюю часть трубки. Ее верхний конец плотно вставляли в металлическую трубку с шкивами разных диаметров для равномерного и стабильного вращения индикаторных электродов с различными скоростями (380, 725, 1080, 1480 об/мин).

В качестве электродов сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (х.с.э.) ЭВЛ-1 М 1 и насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.).

### **2.3. Установка автоматического амперометрического титрования**

Существующие амперометрические приборы и установки по технологическим и техническим (компактность, портативность и др.), метрологическим (надежность, достоверность, правильность, воспроизводимость полученных результатов) и другим характеристикам не полностью отвечают всем требованиям, предъявляемым к устройствам и приборам, используемым при проведении серийных анализов природных объектов и промышленных материалов. С этой целью, а также для ускорения процессов автоматической индикации КТТ была сконструирована, опробована и апробирована усовершенствованная нами амперометрическая установка в автоматическом варианте работы. Ее отличие от существующих типов заключается в том, что вместо щелочных или кислотных аккумуляторов используются стабилизированные источники питания с двумя выходными напряжениями (+1,2 В и +3,3 В) и током нагрузки до 10 мА, питающиеся от сети переменного тока ~220 В. Все остальные комплектующие детали амперометрической установки аналогичны

ранее применяемым образцам [57, 58], где также имеются делитель напряжения, компенсатор для регулиро-вания остаточного тока фона, шунт чувствительности, переключатели полярности электродов и гальванометра или самописца, а также вольтметр с максимальной шкалой напряжения, равной 2,5 В.

Общий объем титруемого раствора составлял 10 мл. При выполнении эксперимента была использована поршневая микробюретка, микровинт которой медленно и строго равномерно вращался синхронным двигателем (2У-42-П-220), имеющим различные по диаметру шкивы, обеспечивающие разные скорости вращения микровинта поршневой бюретки, соответственно обуславливающие введение необходимого объема (концентрации) титранта в анализируемый раствор. Благодаря такому устройству обеспечивалась медленная (1 оборот за 1–4 мин), непрерывная и точная подача титрующего реагента в исследуемую смесь и автоматическая регистрация кривых АТ самописцем. По завершении титрования, зная объем титранта, соответствующий одному обороту микровинта, цену его деления на специальной миллиметровой ленте самописца и располагая кривой АТ можно достаточно легко, точно и корректно найти т.э., соответственно объем и концентрацию раствора реагента [59, 60], пошедшего на титрование палладия(II), платины(II) и золота(III) раствором ТАА.

Подключение индикаторных электродов в цепь осуществлялось с помощью двух изолированных друг от друга ртутных контактов (рис. 2.1.).

Электрическая часть установки собрана на основе интегральной микросхемы К 157 УД 2 или К 544 УД 1 А. Такая схема поддерживает постоянное напряжение в диапазоне  $0 \pm 3,3$  В на платиновых электродах и обеспечивает измерение величины анодного предельного тока электроокисления деполяризатора и электровосстановления титруемых катионов от 0 до 100 мкА..

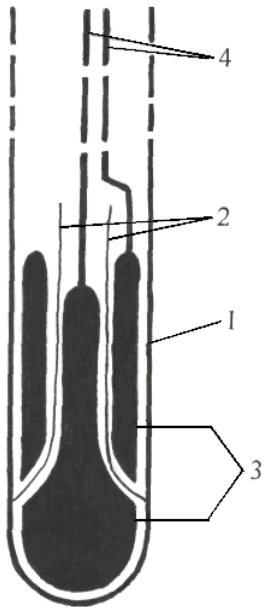


Рис.2.1. Конструкция двух вращающихся на общей оси платиновых электродов:

1 – стеклянная трубка – ось с запаянным нижним концом ( $l = 9$  мм,  $d = 200$  мм);

2 – внутренняя стеклянная трубка, разделяющая два ртутных контакта ( $d = 4$  мм,  $l = 50$  мм);

3 – электроды из платиновой проволоки;

4 – никелевые проволоки, изолированные друг от друга стеклянными трубочками, наполненными металлической ртутью, осуществляющие электрический контакт электрода с амперометрической установкой.

Электрическая схема помещена в пластмассовую или дюралюминиевую коробку размерами  $70 \times 80 \times 170$  мм

#### 2.4. Методика автоматического амперометрического титрования

Титрование палладия(II), платины(II) и золота(III) раствором ТАА сводилось к следующему: микропипеткой в сухой стакан вводили аликвотную часть анализируемого раствора, затем добавляли из автоматически наполняющихся стеклянных бюреток, изолированных от доступа влаги трубками с хлоридом кальция, необходимый объем (7,5 % или 10 %) раствора фонового электролита (ацетат натрия или калия, перхлорат, нитрат и хлорид лития) и буферной смеси, доводили общий объем исследуемого раствора до 10 мл водой и приступали к титрованию металлов.

Микробюретку заполняли титрантом, промывали наружную поверхность конца капилляра водой и высушивали. В стакан с исследуемым раствором погружали электроды и кончик капилляра микробюретки, задавали необходимое напряжение на электроды и одновременно синхронно включали самописец и мотор, приводящий в движение микробюретку. По окончании титрования, как и обычно, т.э. находили экстраполяцией прямолинейных участков ветвей кривой титрования до их взаимного пересечения.

В тех случаях, когда титрование проводили в смесях двух и более неводных растворителей или экстрактах, то соответственно также вводили необходимый объем того или другого протолитического или инертного растворителя, затем общий объем исследуемого раствора доводили до 10 мл водой.

При изучении влияния различных кислот, комплексообразующих соединений, а также посторонних катионов и мешающих анионов в титруемый раствор также вводили дополнительный объем стандартного раствора соответствующего компонента, приготовленного в том же по природе растворителе в чем проводилось титрование.

Расчет найденного количества металла (компонента) в титруемой пробе проводили по формулам, приведенным в работах [61-63]:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \text{и}$$

$$P = M \cdot V_e \cdot m \cdot N \cdot 1000 \text{ мг};$$

где  $N_1$ - нормальность реагента;

$V_1$ - объём израсходованного реагента;

$N_2$  – нормальность неизвестного металла;

$V_2$  – объём титруемого металла;

$M$  – молярность реагента (ТАА);

$V_e$  – расход титранта в КТТ, выраженный в миллиметрах шкалы микробюретки;

$m$  – коэффициент микробюретки;

$N$  – эквивалентная масса титруемого металла.

## **2.5. Растворители, реагенты и методики приготовления используемых растворов**

Для определения микро- и следовых количеств вещества чистота и концентрация используемых для проведения эксперимента реактивов и растворов имеет большое значение, следовательно от правильного подбора и приготовления растворов зависит конечный результат эксперимента. Для проведения АТ платины, палладия и золота раствором ТАА нами были использованы и приготовлены следующие реактивы и растворы:

1. Буфер Бриттона-Робинсона.
2. Торий азотнокислый х.ч. по ГОСТ 9069.
3. Аммония карбоната скандия ч.д.а. по ТУ 6-10-3057.
4. Фильтры обеззоленные, «синяя лента», ТУ 6-03-1676.
5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
6. Вода бидистиллированная по ГОСТ 6710.
7. Вода тридистиллированная по ГОСТ 6711.
8. Кислота азотная ос.ч. по ГОСТ 11125.
9. Кислота хлористоводородная ос.ч. по ГОСТ 14261.
10. Кислота уксусная х.ч. по ГОСТ 61-69.
11. Кислота борная х.ч. по ГОСТ 9656-61.
12. Кислота фосфорная х.ч. по ГОСТ 6552-58.
13. Кислота хлорная х.ч. по ТУ 6-09-2878.
14. Кислота серная ос.ч. по ГОСТ 14262.
15. Гидроксид натрия х.ч. по ГОСТ 4328.
16. Гидроксид калия х.ч. по ГОСТ 4203-65.
17. Гидроксид лития х.ч. по МРТУ 6-09-4598-67.
18. Хлорид калия ос.ч. по ТУ 6-09-3678-74.
19. Хлорид натрия х.ч. по ГОСТ 4233-66.
20. Хлорид лития х.ч. по МРТУ 6-09-4600-67.
21. «Хромовая смесь» для мытья лабораторной посуды.
22. Нитрат калия х.ч. по ГОСТ 4217-65.
23. Нитрат натрия х.ч. по ГОСТ 4168-66.
24. Нитрат лития, 3-водный х.ч. по ГОСТ 10562-63.
25. Ацетат натрия, 3-водный х.ч. по ГОСТ 199-68.
26. Ацетат лития х.ч. по МРТУ 6-09-6266-69.
27. Роданид калия х.ч. по ГОСТ 3768-64.
28. Бихромат калия х.ч. по ГОСТ 4220-65.
29. Кадмий металлический ч.д.а. по МРТУ 6-09-488-63.
30. Свинец металлический х.ч. по МРТУ 6-09-4030-67.
31. Цинк металлический х.ч. по ГОСТ 989-62.
32. Нитрат меди х.ч. по ГОСТ 4163-68.
33. Нитрат железа(III), 6-водный х.ч. по ГОСТ 4256-78.
34. Роданид аммония х.ч. по ГОСТ 3768-64.
35. Роданид калия х.ч. по ГОСТ 3768-64.
36. Ртуть азотнокислая (I) х.ч. по ГОСТ 4520-78.
37. Аминоуксусная кислота х.ч. по ГОСТ 3765-78.
38. Аммиак х.ч. по ГОСТ 24177-80.
39. Нитрат марганца(II), 2-водный, х.ч. по ГОСТ 3947-69.
40. Нитрат меди х.ч. по ГОСТ 4163-68.
41. Нитрат ртути(II) х.ч. по ГОСТ 4520-78.
42. Нитрат тория(IV) х.ч. по ГОСТ 3954-78.

Сроки хранения приготовленных растворов:

С концентрацией 1,0 г/ дм<sup>3</sup> хранят в течение 6 месяцев.

С концентрацией 0,1 г/ дм<sup>3</sup> хранят в течение 1 месяца.

С концентрацией 0,01 г/ дм<sup>3</sup> хранят в течение 1 недели.

С концентрацией 0,001 г/ дм<sup>3</sup> хранят в течение 1 суток.

Растворы с концентрацией 0,0001 г/дм<sup>3</sup> готовят ежедневно перед выполнением эксперимента.

Хлороформ, уксусная кислота, четыреххлористый углерод (ЧХУ), гексан, метилэтилкетон, толуол и другие используемые неводные растворители имели квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.». Ацетаты натрия и калия, нитрат, перхлорат и хлорид лития («х.ч.»), применявшиеся в качестве фоновых электролитов, высушивали при 130 °С, измельчали и выдерживали в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Растворы фоновых электролитов и буферных смесей были приготовлены из соответствующих солей, кислот и оснований. Стандартные растворы платины, палладия, золота, скандия, свинца, кадмия, меди, тория, цинка и железа с концентрацией 1,0 г/дм<sup>3</sup> готовили растворением соответствующих металлов в минеральных кислотах или их солей в бидистиллированной воде. Растворы меньших концентраций исследованных металлов готовили последовательным разбавлением их крепких растворов бидистиллятом перед началом проведения работы.

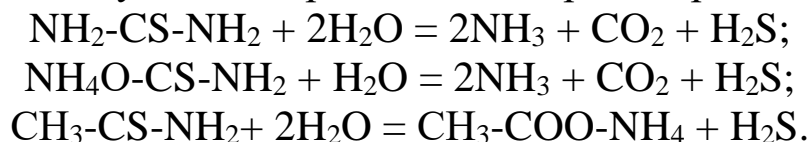
Исходные растворы палладия(II), платины(IV) и золота(III) приготавливали растворением соответствующей навески их солей (х.ч. или ч.д.а.) в хлороводородной или азотной кислоте по методикам, описанным в литературе [64–70], точные молярные концентрации которых устанавливали и регулярно проверяли путем АТ их растворов по известным в литературе методикам [71-76].

**Некоторые физические, физико-химические и другие свойства тиацетамида.** В последнее время в АТ в качестве титрующих реагентов широко применяются различные органические серосодержащие соединения, отвечающие общей формуле R-CS-NH<sub>2</sub> (тиоамиды), нашедшие широкое применение в различных областях химии, народного хозяйства, особенно в медицине, экологии, аналитике и парфюмерии. Как известно, серосодержащие органические соединения специфичны к комплексообразованию с ионами различных металлов, в особенности благородных элементов.

Теоамиды ( $R-CS-NH_2$ ) легко синтезируются и успешно применяются в весовых, объёмных и колориметрических методах анализа. В основном, как заменители сероводорода они применяются в виде трех соединений:

- тиомочевина ( $NH_2-CS-NH_2$ );
- тиокарбаминат аммония ( $NH_4O-CS-NH_2$ );
- тиоацетамид – ( $CH_3-CS-NH_2$ ) (ТАА).

Механизм действия теоамидов основан на процессах их гидролиза с последующим образованием сероводорода:



Существенное преимущество теоамидов заключается в том, что образование сероводорода происходит в растворе, благодаря чему, изменяя количество осадителя можно просто и легко регулировать скорость реакции и полноту выделения сульфидов. Из указанных теоамидов наиболее универсальным и легко взаимодействующим почти со всеми металлами сероводородной группы и группы сернистого аммония, является ТАА.

ТАА—органическое соединение с молекулярной массой, 75,13, бесцветное кристаллическое вещество с очень слабым запахом, хорошо растворимое в воде и этиловом спирте и плохо - в диэтиловом эфире и бензоле. ТАА один из универсальных химических реагентов при гидролизе которого, образуется сероводород, растворимый в воде и он используется в аналитической химии как хороший заменитель сероводорода.

При взаимодействии ТАА с катионами различных металлов, постоянно осаждаются в виде сульфидов за счет образующегося при гидролизе сероводорода, образуя достаточно прочные и хорошо растворимые в воде комплексы составов:  $[Me(TAA)]^{n+}$ ,  $[Me(TAA)_2]^{n+}$ ,  $[Me(TAA)_3]^{n+}$  и  $[Me(TAA)_4]^{n+}$ . Образующийся при гидролизе  $H_2S$  или  $S^{2-}$  можно использовать для осаждения ряда катионов, образующих мало растворимые сульфиды.

Такой метод осаждения, как известно, приводит к образованию гораздо более чистых и менее дисперсных осадков сульфидов металлов, по сравнению с таковыми, получаемыми действием сероводорода или сульфида аммония.

Рабочие растворы ТАА хранили в темных склянках и холодном месте и при этом растворы не изменяли своего титра в течение длительного времени (более месяца).

Исходные водные стандартные растворы (0,02–0,002 М) хлоридов, нитратов, перхлоратов и ацетатов исследуемых катионов, фоновых электролитов и буферных растворов приготавливали растворением навесок обезвоженных солей квалификации «х.ч.» в воде. С целью ускорения растворения в некоторых случаях колбу с навеской соли и растворителем нагревали на водяной бане до 50-60 °С.

Стандартные и рабочие растворы ТАА, палладия(II), платины (IV), золота(III) и других металлов меньших концентраций (0,0002–0,001 М) готовили непосредственно перед титрованием разбавлением их исходных крепких растворов водой или неводным растворителем, но поскольку все применяемые неводные растворители, а, следовательно и приготовленные на них стандартные растворы ионов металлов, титранта и других веществ характеризуются относительно высоким коэффициентом теплового расширения, то во избежание ошибок, связанных с непостоянством комнатной температуры, в установленные при определенной температуре значения молярных концентраций вводилась температурная поправка по уравнению:

$$M = M_0 (1 - \alpha \Delta t),$$

где  $M$  – молярная концентрация раствора при температуре  $t$  °С ;

$M_0$  – установленная молярная концентрация при температуре  $t_1$  °С ;

$\alpha$  – коэффициент теплового расширения данного растворителя;

$\Delta t$  – разность между температурами во время титрования и при стандартизации раствора титранта.

## **2.6. Методики снятия вольтамперограмм и установления природы предельного тока электроокисления тиоацетамида**

Вольтамперные кривые ТАА в анодной области поляризации платинового микродискового электрода снимали с помощью полярографов ППТ-1 и ПУ-1 с самописцами: ЛКД 4-003 и ПДП 4-002, применяя трехэлектродную ячейку, конструкция которой описана в работах [77 – 80].

Методика снятия вольтамперных кривых окисления ТАА была следующей: перед их снятием микродисковый электрод в течение 7–

10 мин выдерживали в горячей смеси азотной и серной кислот (1:1), затем тщательно промывали его бидистиллированной водой и высушивали. После этого собирали трехэлектродную ячейку в соответствии с методикой, описанной в работе [81], снимали вольтамперограммы исследуемых растворов, содержащих определяемый металл, фоновые электролиты или буферные растворы.

Получив необходимые электрохимические характеристики о вольтамперных кривых фонового электролита и буферной смеси при всех четырех скоростях (380, 725, 1085 и 1400 об/мин) вращения микродискового электрода, выключали прибор, снимали электролизер, выливали из него содержимое, мыли его хромовой смесью, ополаскивали его неоднократно водой, ацетоном и сушили под вакуумом. Электрод снова подвергали очистке вышеуказанным способом с последующей легкой полировкой его поверхности обеззольным бумажным фильтром.

В высушенный и установленный на прежнее место электролизер наливали приготовленный на том же фоне или буфере в мерной колбе (50,0 мл) раствор исследуемого реагента, предварительно заполнив им же суженный конец ключа и затем при разных скоростях вращения электрода по методике [82] снимали вольтамперные кривые в тех же условиях, что и раствор фона или буфера. В аналогичных условиях были сняты и вольтамперограммы такого же раствора, но при увеличенной вдвое концентрации в нем реагента-ТАА.

После этого проводили съемку вольтамперных кривых таких же по составу растворов (фона и фона с реагентом или буфера и буфера с реагентом) при скорости вращения электрода, равной 1085 об/мин, но при двух других температурах исследуемого раствора (30 и 40 °С). Перед каждой съемкой кривой микродисковый электрод обязательно подвергали очистке по вышеуказанной методике, так как опыты показали, что без проведения такой предварительной подготовительной операции получаются совершенно неправильные результаты и невозпроизводимые по форме кривые. Полученные при разных скоростях вращения электрода, температурах и концентрациях растворов вольтамперограммы ТАА исправлялись на ток фона или буфера вычитанием из суммарного тока (находимой по вольтамперной кривой реагента) величины тока фона или буфера при

этом же значении потенциала. Последнюю величину находили по вольтамперограмме фона или буфера, снятой при прочих равных условиях, одинаковой температуре и скорости вращения электрода. По исправленным значениям тока окисления реагента, найденным для достаточно большого числа точек с учетом тока фона или буфера, строили вольтамперную кривую, которая в большинстве случаев оказывалась достаточно четкой для точного (0,01 В) определения потенциала полуволны ( $E_{1/2}$ ) и значения предельного анодного или катодного тока. Эти же исправленные величины тока использовались и для проведения логарифмического анализа вольтамперной кривой ТАА.

Значение предельного тока окисления реагента при разных скоростях вращения электрода и температурах было необходимо для решения вопроса о природе тока и установления точного значения т.э. с целью выяснения диффузионного, кинетического или смешанного характера предельного тока. Для этого строили график зависимости величины предельного тока окисления деполяризатора от корня квадратного из числа оборотов микродискового электрода и после этого вычисляли средний температурный коэффициент предельного тока окисления реагента ( $K$ ) по формуле:

$$K = \frac{1}{I_1} \cdot \frac{I_2 - I_1}{T_2 - T_1},$$

где:  $K$  – температурный коэффициент,

$I_2$  – предельный ток при температуре  $T_2$ ,

$I_1$  – предельный ток при температуре  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ).

## 2.7. Методика снятия кривых

### ток–время в потенциостатическом режиме работы

Для установления числа электронодонорства при окислении одной молекулы ТАА были сняты кривые зависимости силы тока от времени ( $I-t$ ) электролиза при постоянном потенциале анода, необходимое значение которого определялось по анодным вольтамперограммам реагента, снятым предварительно на фоновом электролите или в буферной смеси с помощью платинового микродискового электрода с учетом того, что оптимальной величиной потенциала являлось его значение в области предельного тока.

Необходимые масштабы на самопишущем потенциометре ПДП-4 по осям «Х» и «У» подбирались заранее. При подборе масштаба по оси времени (ось «Х») исходили из того, чтобы перемещение каретки вдоль оси времени, а значит и время электролиза, продолжалось не менее 80 – 90 мин. Точное значение тока вначале электролиза через каждые 5 – 10 мин измеряли с помощью прецизионного миллиамперметра М 2038, последовательно включенного в цепь ячейки.

При потенциостатическом исследовании электрохимических характеристик реагента, в первую очередь, снимали кривую зависимости силы тока от времени электролиза при постоянном потенциале рабочего электрода для фонового электролита или буферной смеси определенной концентрации близкой к той, которая применялась при проведении титрования. Полученная при этом кривая  $I = f(t)$  была необходима и важна для нахождения количества электричества, затрачиваемого на побочные анодные процессы при электролизе реагента, приготовленного на том же растворителе или же в воде в присутствии того же фонового электролита или буферной смеси и при одинаковой концентрации.

По окончании электролиза вспомогательный электрод и электрод сравнения, а также трубки с капилляром и фильтром вынимали из ячейки, сливали из них содержимое, промывали все части ячейки водой, хромовой смесью и снова водой, высушивали их в сушильном шкафу (при работе в неводных и смешанных средах) и затем вновь повторяли вышеописанную подготовительную работу, но вместо фонового электролита или буферной смеси в ячейку вливали точно отмеренный объем водного стандартного раствора реагента, приготовленного на том же фоне электролите или буферной смеси и при той же его концентрации. Трубки с фильтром и капилляром и в этом случае предварительно заполняли водным раствором фонового электролита или буферной смеси. Затем приступали к регистрации кривой  $I = f(t)$  точно при таких же условиях, как и при записи аналогичной кривой в одинаковых режимах работы. По завершении электролиза ячейку отсоединяли от штатива, удаляли вспомогательный электрод и электрод сравнения, плотно закрывали трубки фильтром и капилляром тefлоновыми пробками, извлекали по очереди эти трубки из ячейки над воронкой, вставленной в мерную колбу (250 мл), обмывая их наружную

поверхность водой. Затем через один из боковых отростков сливали в эту же колбу исследуемый раствор и остатки из ячейки. Раствор в колбе доводили водой до метки, перемешивали и затем определяли точную концентрацию в нем реагента путем трехкратного АТ его аликвоты в соответствии с методиками, известными в литературе [83 – 85].

Зная объем и точное содержание реагента до электролиза, молярную концентрацию титранта и его расход в т.э., а также величину оттитрованной аликвоты анализируемого раствора легко рассчитать число молей реагента, окисленного на платиновом аноде за время электролиза. Количества же электричества, затраченного на окисление одной молекулы реагента, легко найти, измерив площадь, заключенную между кривыми  $I = f(t)$  для реагента и фонового электролита или буферной смеси и координатами, проведенными в точках, отвечающих началу и концу электролиза. Затем на основании закона Фарадея рассчитывали число электронов, принимающих участие в электродном процессе при электроокислении одной молекулы ТАА.

## **2.8. Математическая обработка результатов измерений, полученных при амперометрическом титровании металлов**

При проведении АТ палладия(II), платины(II) и золота(III) раствором ТАА статистическая обработка экспериментальных результатов проводилась в соответствии с рекомендациями и процедурами, описанными в мировой литературе и принятыми в аналитической химии [86 – 90].

Для характеристики воспроизводимости использовали величину стандартного ( $S$ ) и относительного стандартного ( $S_r$ ) отклонения единичных определений во всем диапазоне определяемых по данной методике содержаний и рассчитывали по известным в литературе формулам. При определении величины  $S$  использовали всю совокупность надежных результатов, полученных в процессе разработки методики, а не только значения, найденные при выполнении данной серии анализов, поскольку такая серия включает весьма ограниченное число параллельных определений ( $n$ ). Значения величин  $S$  и  $S_r$ , полученные на основании всей вышеуказанной совокупности данных ( $n < 20$ ), позволяют достаточно строго судить как о доверительном интервале для найденных средних значений ( $\bar{x}_i$ )

даже при небольших выборках ( $n=3-5$ ) при анализе конкретных проб, так и зависимости  $S_r$  от содержания определяемого элемента ( $C_i$ ).

Для оценки правильности разработанных методик использовали средства, рекомендуемые в литературе [91 – 95]:

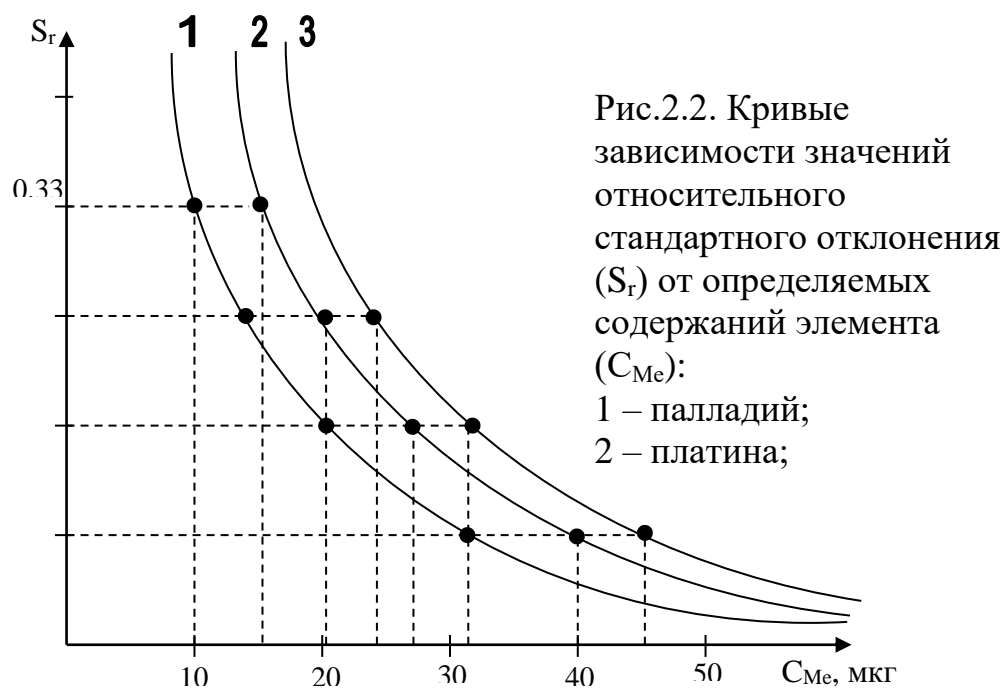
1. Сопоставление результатов, найденных по разработанной методике, с аттестованным содержанием определяемых элементов в стандартных образцах анализируемого материала.
2. Сопоставление данных, полученных по разработанной методике, с результатами анализа этой же пробы, найденными другими независимыми способами анализа. В случае отсутствия значимых расхождений можно предположить отсутствие систематической погрешности в разработанной методике.
3. При невозможности оценки систематической погрешности по способам 1 и 2 для проверки правильности использовали метод стандартных добавок и варьирования навесок анализируемой пробы.
4. Определение с помощью способа «введено-найдено».

Одним из важнейших показателей аналитических возможностей методики является нижняя граница определяемых концентраций ( $C_n$ ), т.е. минимальная концентрация, определяемая по данной методике с заданным  $S_r$ . Это понятие не следует смешивать с пределом обнаружения-чувствительностью ( $C_{min}$ ), который является качественной характеристикой возможностей метода по установлению наличия или отсутствия данного элемента с заданной доверительной вероятностью ( $P$ ) в анализируемом растворе.

За  $C_n$  обычно принимается минимальная концентрация элемента в анализируемом растворе, определяемая с  $S_r=0,33$ . Для содержаний, определяющихся с  $S_r>0,33$  данная методика не может быть использована. Для оценки  $C_n$  в большинстве случаев использовали кривые зависимости  $S_r$  от определяемых по данной методике концентраций этого же элемента  $C_i$  (рис. 2.2). Безусловно, используемая в работе оценка  $S_r$  весьма трудоемка и длительна, но получаемые с ее помощью результаты дают достоверное и объективное представление о возможностях данной методики анализа для данного анализируемого материала и являются в какой то мере объективной метрологической характеристикой возможностей

разрабатываемых и предлагаемых методик с точки зрения их воспроизводимости.

В тех случаях, когда относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не может характеризовать истинную картину, то прибегают к сравнению двух средних значений (t-критерий).



Если же и этот критерий не дает положительных результатов, то используют сравнение значений двух средних квадратичных ошибок (F-критерий), которое, как правило, всегда должно быть больше единицы [96]:.

\* \* \*

С целью эффективного и продуктивного проведения научно-исследовательских работ как в лабораторных условиях, так и производственных масштабах необходимо располагать высокочистыми реагентами, растворителями и тридистиллированной или деионизированной водой, сильно разбавленными, но стандартизированными растворами определяемых и посторонних металлов и титрующих реагентов, а также соответствующей сертифицированной посудой для хранения приготовленных растворов и растворителей.

В этом плане важное и необходимое место необходимо уделять пробоотбору и пробоподготовке, а также скрупулезному и тщательному приготовлению анализируемого образца и предварительному отделению в нем определяемого компонента (металла) от основной матрицы для последующего его количественного титрования.

При разработке новых амперометрических и кондуктометрических методик определения Pd, Pt и Au раствором ТАА необходимо уделить особое внимание на природу и концентрации используемых фоновых электролитов и буферных смесей, поскольку от этих факторов сильно зависят формы кривых, соответственно и результаты титрований.

В то же время заслуживает значительного внимания материал, приведенный в данной главе, описывающий сущность конструкции приборов и амперометрических методов исследований, поскольку с их помощью вполне реально с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами можно определять микро- и следовые концентрации благородных металлов как в индивидуальном состоянии, так и их бинарных, тройных и более сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы.

Имея в своем распоряжении современные электрохимические приборы, установки, растворители высокой квалификации и чистоты довольно легко и успешно можно достичь получения высокоточных, надежных и достоверных результатов электрохимического определения палладия, платины и золота раствором ТАА, отвечающих всем современным требованиям и решить с их помощью различные экологические, химические, технические, народнохозяйственные и медицинские проблемы, а также задачи социальной и экономической направленности.

### Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТНОАЦЕТАМИДА НА ПЛАТИНОВОМ ДИСКОВОМ МИКРОАНОДЕ

При разработке методик АТ с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в любой (водной, неводной и смешанной) среде необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в ней на соответствующем электроде не только ионов определяемых металлов, но также и используемого реагента и его металлокомплексов для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования и разность потенциалов ( $\Delta E$ ) на индикаторных электродах [97-101].

Используемые в работе стандартные растворы (0,005 М и 0,05 М) ТАА готовили растворением навески свежеперекристаллизованного и хорошо высушенного препарата в дистиллированной воде. Проведенные нами эксперименты показали, что ТАА, растворенный в воде, дает менее четкую кривую индикации КТТ в отличие от приготовленного в этиловом спирте [102]. Точную концентрацию приготовленного таким образом раствора ТАА устанавливали соответствующими методами [103,104] и регулярно (через каждые 10 сут) ее проверяли. Эксперименты показали, что 0,005 – 0,05 М растворы ТАА практически не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоду) в течение 10-15 сут.

Ввиду того, что ТАА в водной и спиртовой средах до сих пор не нашел широкого применения в качестве аналитического реагента различных катионов при электрохимической индикации КТТ, то с целью использования его в АТ необходимо было, прежде всего, исследовать вольтамперное поведение этого деполаризатора на платиновом микродисковом аноде в присутствии различных по природе и концентрации буферных смесей и фоновых электролитов.

Такие кривые были получены с помощью полярографов ПУ-1 и ППТ-1 с применением трехэлектродной ячейки и вращающегося платинового микроанода с диаметром диска 1,0 мм и скоростью его вращения 725 об/мин. Все кривые снимались в направлении возрастающих потенциалов при скорости поляризации микроанода, 5 мВ/с [105].

### 3.1. Влияние концентрации индифферентного электролита

Для получения кривых зависимости тока от напряжения необходимо, чтобы исследуемый раствор был электропроводным. Если деполяризатором является нейтральная молекула ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2$  и др.), то необходимо добавить к раствору сильный электролит, ионы которого, однако не должны влиять на исследуемый электродный процесс. Электролит, повышающий электропроводность раствора, в этом случае называется индифферентным, основным или несущим (фоновым электролитом). В качестве таких электролитов особенно удобно применять соли, катионами которых являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а анионами - перхлорат-, хлорат-, сульфат- или хлорид - ионы. Такие соли позволяют исследовать процессы деполяризации в широкой области потенциалов (в перхлоратах щелочных металлов от 0,4 до 2,0 В нас.к.э., а если вместо катионов щелочных металлов применять катионы тетраалкиламмония, то до - 2,6 В)

Процессу деполяризации на полярографической и вольтамперной кривой соответствует увеличение тока при определенном напряжении, величина которого зависит от химической природы деполяризатора. При дальнейшем увеличении напряжения рост тока замедляется, достигая максимального значения, после чего уже не меняется с ростом напряжения. Этот независимый от напряжения ток называется предельным, а участок кривой от начала увеличения тока до предельного значения называется полярографической волной. Высота волны соответствует величине предельного тока, измеренного от начала увеличения тока. По мере повышения тока деполяризатора в непосредственной близости от электрода расходуется пока его концентрация у поверхности электрода становится равной нулю; при этом ток достигает предельного значения. Величина предельного тока определяется только скоростью подачи деполяризатора из раствора к поверхности электрода. Если деполяризатором являются электрически нейтральные молекулы, то такая подача осуществляется только диффузией.

Однако, если электрохимическому превращению подвергаются ионы, то величина предельного тока зависит еще и от падения потенциала в растворе, влияние которого в растворе сказывается особенно сильно, когда исследуемый раствор не содержит индифферентного электролита, электрическое поле, обусловленное

этим падением потенциала, вызывает упорядоченное движение ионов, называемое миграцией. Если направление миграции иона, который подвергается электрохимической реакции, совпадает с направлением его диффузии, то предельный ток будет больше, чем диффузионный [106]. Если же направления миграции и диффузии иона не совпадают, то происходит уменьшение предельного тока. Величина падения  $iR$ , а вместе с ней и величина миграционного тока ионов может быть уменьшена добавлением в раствор индифферентного электролита. При наличии достаточно большого избытка индифферентного электролита в растворе (концентрация в 50-100 раз больше таковой исследуемого ионного деполаризатора) миграционный ток практически равен нулю и поэтому наблюдаемый ток определяется только диффузией.

Соотношения между миграционной и диффузионной составляющими средних предельных токов для бинарных одно-одновалентных электролитов впервые вывел Гейровский [107]. В целях упрощения вывода он принял, что результирующий средний предельный ток  $i$  равен алгебраической сумме его миграционной  $i_m$  и диффузионной  $i_d$  составляющих.

### **3.2. Влияние природы буферных смесей и фоновых электролитов на электроокисление тиацетамида**

При исследовании электрохимических свойств ТАА на платиновом микродисковом электроде – на фоне 0,05 М универсального буфера Бриттона-Робинсона, (рН 1,81-9,0) было установлено, что реагент при электроокислении дает одну анодную волну с потенциалами полуволн ( $E_{1/2}$ ), равными для указанных фоновых электролитов (буферных смесей) соответственно 1,00; 1,40 и 1,50 В (рис. 3.1.).

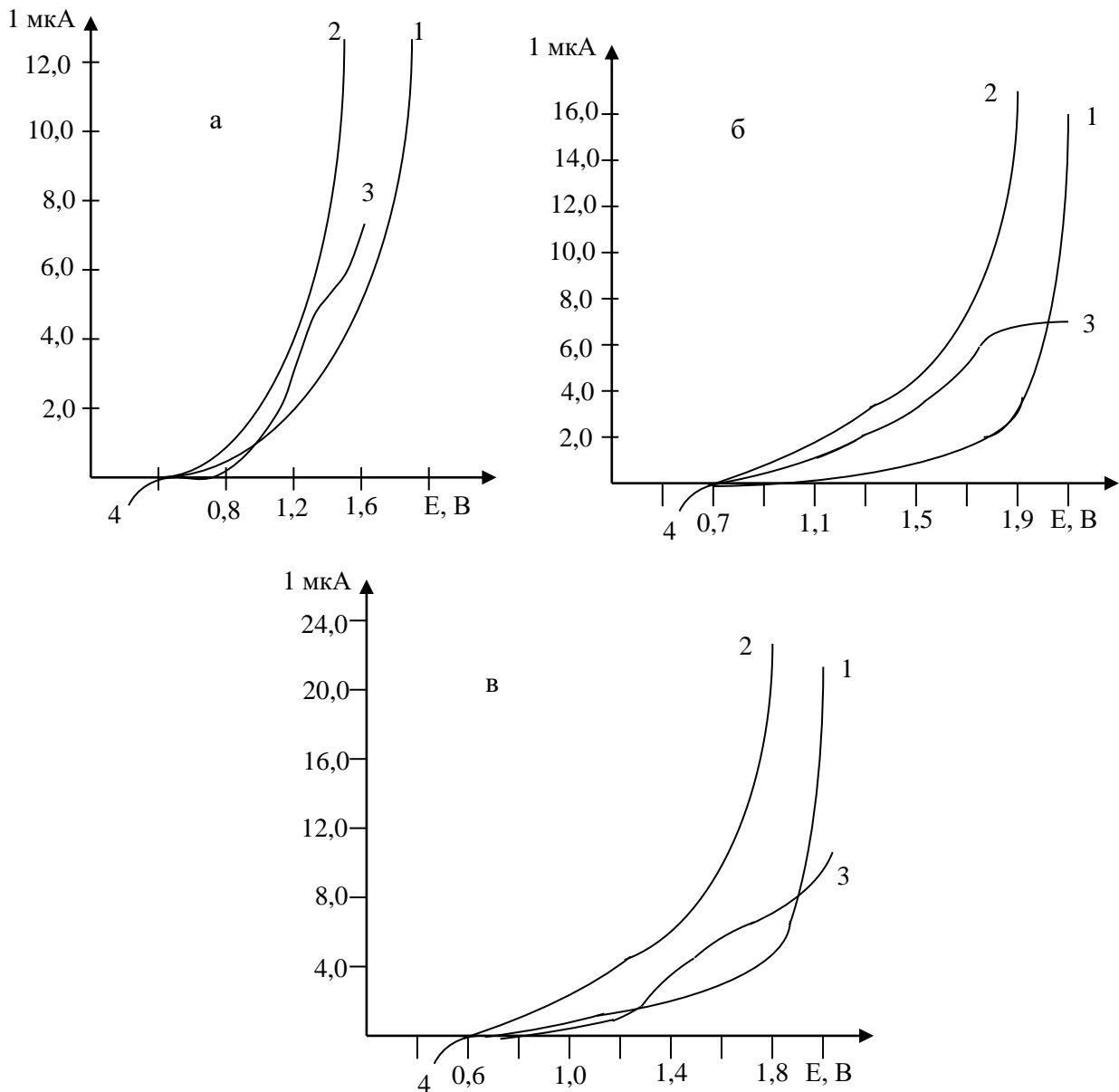


Рис. 3.1. Вольтамперограммы ТАА ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в различных буферных смесях с рН : а) 1,81 ; б) 6,15 ; в) 9,00;

1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на ток фона, 3 – волна реагента, исправленная на ток фона, 4 – волна восстановления кислорода.

Прямопропорциональная (линейная) зависимость между величиной предельного тока ТАА и его концентрацией для изученных фоновых растворов и буферных смесей достаточно хорошо соблюдается в области концентраций реагента  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Рассматривая значения потенциалов полуволн окисления ТАА можно заметить, что вольтамперные кривые, на фоне универсального буфера Бриттона - Робинсона (рН 1,81), ТАА,

растворенный в воде, дает недостаточно ярко выраженную анодную волну, а ТАА, растворенный в этиловом спирте, дает четкую, хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ), равным 0,75 В.

### 3.3. Определение числа электронов, отдаваемых при электроокислении тиоацетамида

При изучении механизма электродного процесса окисления одной молекулы ТАА, прежде всего, необходимо было определить значение "n" – число электронов, отдаваемых при его электроокислении.

В случае обратимого процесса, определяемого диффузией, число электронов можно найти из наклона графика зависимости  $\lg \frac{I}{I_d - I}$  от  $E$ , но вследствие того, что электроокисление ТАА на платиновом дисковом микроаноде на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях является необратимым по природе, то поэтому определение "n" по вышеописанному методу невозможно.

С другой стороны известно [108,109], что в электрохимических процессах с переносом нескольких электронов, особенно в тех случаях, когда в них принимают участие деполяризаторы с большими сложными молекулами, вышеуказанные способы также не позволяют получать однозначных правильных результатов. Поэтому, число электронодонорства при окислении одной молекулы ТАА находили кулонометрически по методу определения количества электричества по кривой зависимости тока от времени (по площади, заключенной под кривой ток–время).

Сущность этого метода заключается в проведении электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода в условиях, исключающих одновременное протекание посторонних процессов и в измерении количества прореагировавшего на электроде вещества и затраченного на это количество электричества. Число отдаваемых электронов затем рассчитывали непосредственно по формуле Фарадея [110].

$$n = \frac{Q \cdot M_i}{F \cdot P}, \quad (3.1),$$

где  $P$  – масса окисленного или восстановленного на электроде вещества, мг;  
 $M$  – его молекулярная масса, кг/моль;  
 $Q$  – количество электричества, затраченного на электродную реакцию, мКл;  
 $F$  – константа Фарадея (96 487), Кл/моль.

Массу электроокисленного ТАА находили по разности значений между его взятым количеством и оставшимся количеством после электролиза в соответствии с формулой:

$$P = C_o V_o - C_k V_k, \text{ мг}, \quad (3.2)$$

где  $C_o$  – молярная концентрация ТАА до электролиза, моль/л;

$V_o$  – объем раствора ТАА в электролизере, мл;

$C_k$  – оставшаяся молярная концентрация ТАА в растворе, полученном при его количественном перенесении из электролизера (после окончания электролиза) в мерную колбу и разбавлении до метки, моль/л;

$V_k$  – объем этого раствора, мл.

Количество электричества находили графическим интегрированием значений силы тока, исправленной на ток фона (от нуля до окончания электролиза), то есть путем определения площади фигуры, ограниченной кривыми зависимости силы тока от времени, при проведении электролиза раствора ТАА (кр.1 на рис.3.2.) и электролиза фона (кр.2 на рис.3.2.) и ординатами  $t=0$  и  $t=t_s$  ( $t_s$  – время электролиза) [111]. На рис. 3.2. эта площадь заштрихована. Обозначив площадь полученной фигуры через  $S_i$  (мм<sup>2</sup>), масштабы значений для силы тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм, соответственно, через  $Q$  и  $b$ , то для количества затраченного электричества получим формулу:

$$Q = S_i \cdot a \cdot b, \quad (3.3)$$

где  $Q$  выражается в мКл.

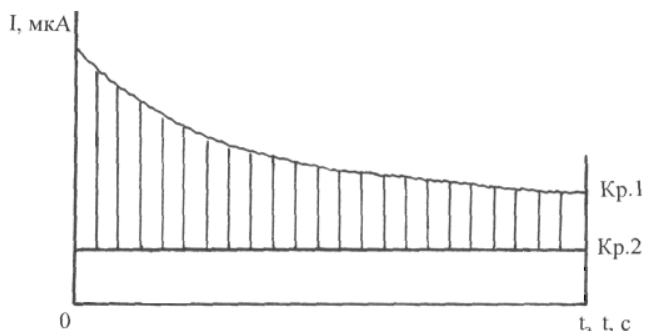


Рис.3.2. Кривая зависимости значений силы тока от времени при потенциостатическом электролизе раствора ТАА (кр. 1) и раствора фона (кр. 2).

Подставляя выражения для Р и Q в уравнение 3.1. получим окончательную формулу для определения числа электронов:

$$n = \frac{S_i \cdot a \cdot b \cdot M}{F(C_o V_o - C_k V_k)} \quad (3.4.)$$

Величины  $S_i$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $C_o$ ,  $V_o$ ,  $C_k$ ,  $V_k$  и найденные по ним числа электронов при окислении одной молекулы ТАА в исследованных водной и протолитической средах представлены в таблице 3.1.

Таблица 3. 1

Результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы ТАА на платиновом микродисковом аноде в различных по природе фоновых электролитах и буферных смесях ( $V_o=80,0$  мл,  $V_k=250$  мл,  $a=12,5$  с/мм,  $b=0,050$  мА/мм)

Кислотность буферной смеси	$S_i$ , мм <sup>2</sup>	E, В	$C_o$ , моль/л	$C_k$ , моль/л	"n"
рН 1,81	11496	1,20	0,1237	0,9012	0,90
рН 6,15	10123	1,00	0,1209	0,9871	0,96
рН 9,00	10091	0,65	0,1107	0,9990	0,99

Из данных таблицы было установлено, что число электронов, отдаваемых при окислении одной молекулы ТАА на платиновом микроэлектроде и изученных фоновых электролитах и буферных растворах не превышает единицы.

### 3.4. Определение природы анодного тока при электроокислении одной молекулы тиацетамида

Логарифмический анализ вольтамперных кривых окисления ТАА. Для определения числа электронов, участвующих в электродной реакции при электроокислении ТАА на платиновом микроаноме, и доказательства обратимости или необратимости этого процесса был применен логарифмический анализ его вольтамперных кривых в различных по кислотности свойствам фоновых электролитах и буферных смесях в водной и неводной протолитической средах. По каждой такой кривой рассчитывалась величина зависимости  $y = \lg \frac{I}{I_d - I}$  для 10-15 равноотстоящих друг от друга значений потенциалов в области расположения волны ТАА, а затем по полученным величинам строился график [112]. Во всех случаях эти зависимости получались практически прямолинейными. Однако, наклоны прямых к оси потенциалов, как правило, всегда были намного меньшими, чем можно было бы ожидать для обратимого процесса с числом участвующих в нем электронов, равному 1, что свидетельствует о плохой обратимости или необратимости соответствующего электродного процесса [113].

Уравнения и результаты, полученные с помощью этих прямых  $y = a + bE$ , приведены в таблице 3.2., параметры **a** и **b** в этих уравнениях вычислялись на основе экспериментальных значений "y" и "E" способом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad 3.5.$$

$$b = \frac{P \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{P \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad 3.6.$$

где P – число используемых для вычисления значений;

$$x_i = -E \text{ и } y = \lg \frac{I}{I_d - I}. \quad 3.7.$$

По значениям параметров "a" и "b" вычислялись наивероятнейшие значения потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) и произведения " $\alpha n$ ", где  $\alpha$  – коэффициент переноса, а **n** – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Вычисления проводились по формулам:

$$E_{1/2} = -\frac{a}{b}, \quad (3.8.)$$

$$\alpha n = 0,0584 \cdot b \quad (3.9.)$$

Таблица 3.2

Результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления тиацетамида на платиновом микродисковом аноде в водной среде

Кислотность буферной смеси	Скорость вращения электрода, об/мин	Р	$y=a+bE,$ $x_i = -E;$ $y = \lg \frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2},$ В	$\alpha n$
рН 1,81 рН 6,15 рН 9,00	1085	11	$y=3,8882+2,8562$ $\cdot x$	0,65	0,15
		13	$y=3,5302+3,0173$ $\cdot x$	1,00	0,13
		12	$y=4,9831+3,2461$ $\cdot x$	1,20	0,11

Как видно из приведенных данных (табл.3.2), число электронов, принимающих участие в электродной реакции, установленное по наклону прямой, намного меньше истинного числа (1), полученного кулонометрическим способом, что еще раз свидетельствует о необратимости процесса электроокисления одной молекулы ТАА в исследованных средах.

Причиной медленного протекания электрохимической реакции, по-видимому, является малая скорость превращения молекулы реагента в её более активную форму, способную к обмену электронов, что связано с затратой определенной энергии активации. В таких случаях предельный ток окисления реагента, как правило, носит диффузионный характер [114].

### 3.5. Установление природы анодных токов при различных скоростях вращения микродискового электрода и температуре исследуемого раствора

Электродные процессы ТАА, не сопровождающиеся образованием новой фазы, в водной среде на платиновом микродисковом аноде изучены крайне недостаточно. Между тем исследование таких процессов позволило бы полнее установить закономерности и аномалии электрохимической кинетики окисления ТАА [115].

Для определения природы анодного тока окисления ТАА, в первую очередь, необходимо было выявить зависимости величины предельного тока деполяризатора от числа оборотов дискового микроанода. Проведенное при 24 °С и различных числах оборотов электрода (380, 725, 1085, 1400 об/мин) исследование показало, что величина предельного тока окисления реагента прямопропорциональна числу оборотов дискового микроанода (рис.3.3).

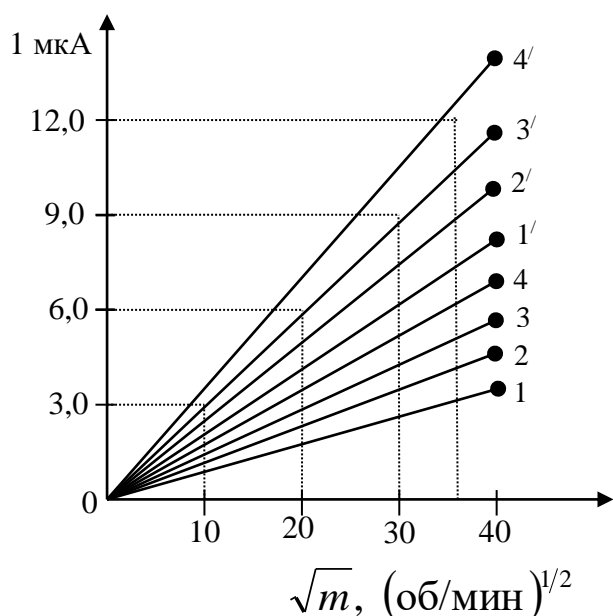


Рис.3.3. Зависимость предельного тока окисления ТАА от  $\sqrt{m}$  (об/мин)<sup>1/2</sup>.

Концентрация фона, моль/л:

1,1' – pH 9,00; 2,2' – pH 6,15;

3,3' – pH 3,83; 4,4' – pH 1,81.

Концентрация ТАА, моль/л:

1, 2, 3, 4 -  $1 \cdot 10^{-4}$  М;

1', 2', 3', 4' -  $1 \cdot 10^{-2}$  М

На рис.3.3 в качестве примера приведена зависимость значений предельного тока окисления ТАА от корня квадратного из скорости вращения микродискового электрода во всех изученных буферных смесях и фоновых электролитах [116].

Как видно из рисунка 3.3 и данных табл. 3.3, все четыре экспериментальные точки, отвечающие разным скоростям вращения

электрода, хорошо укладываются на прямую, проходящую через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере предельного анодного тока электроокисления ТАА на платиновом дисковом микроаноде.

Таблица 3.3

Результаты по установлению зависимости силы предельного тока электроокисления одной молекулы тиацетамида на платиновом микродисковом аноде в присутствии различных по природе буферных смесей от корня квадратного из числа оборотов электрода в мин

Кислотность универсальных буферных смесей	Скорость вращения электрода, об/мин	$\sqrt{m}$ , (об/мин) <sup>1/2</sup>	Величина предельного тока, мкА	
			1·10 <sup>-4</sup> М	2·10 <sup>-4</sup> М
рН 1,81	380	19,49	4,05	8,11
	725	26,93	5,21	10,43
	1085	32,94	6,27	12,55
	1400	37,42	7,15	14,31
рН 3,83	380	19,49	4,02	8,07
	725	26,93	5,18	10,29
	1085	32,94	6,14	12,38
	1400	37,42	7,02	14,16
рН 6,15	380	19,49	4,06	8,04
	725	26,93	5,09	10,36
	1085	32,94	6,18	12,48
	1400	37,42	7,02	14,23
рН 9,00	380	19,49	3,91	7,90
	725	26,93	5,07	10,21
	1085	32,94	6,12	12,32
	1400	37,42	7,01	14,20

Обнаруженное ограничение предельного анодного тока окисления ТАА скоростью массопереноса было установлено для всех изучавшихся фоновых электролитов и буферных смесей. Этот вывод также подтверждается найденным средним значением температурного коэффициента предельного тока электроокисления ТАА, который равен 3,0 – 4,5 % на градус (табл.3.4).

Таблица 3.4

Результаты зависимости величины предельного тока окисления одной молекулы тиацемида на платиновом микродисковом аноде от температуры исследуемых водных растворов

Кислотность буферных смесей	Температурный коэффициент предельного тока	Температура исследуемого раствора, °С	Величина предельного тока, мкА	
			1·10 <sup>-4</sup> М	2·10 <sup>-4</sup> М
рН 1,81	3,29	30,0	1,94	3,90
	4,43	40,0	2,64	5,29
рН 3,83	3,35	30,0	1,36	2,79
	4,27	40,0	2,44	4,91
рН 6,15	3,39	30,0	1,60	3,28
	4,12	40,0	2,12	4,4 1
рН 9,00	3,27	30,0	1,08	2,29
	4,03	40,0	2,90	6,03

Эксперименты в более широких интервалах температур исследуемого раствора не проводились, так как ниже 20 °С применяемые буферные смеси и фоновые электролиты в анализируемых средах ввиду их ограниченной растворимости частично осаждались, а выше 40 °С имело место растворение агар-агарового геля соединительного мостика электролитической системы.

Из данных таблицы можно заключить, что при прочих равных условиях проведенные эксперименты по выявлению диффузионной, смешанной или кинетической природы анодных токов электроокисления ТАА показали предельный характер полученных токов, так как его температурный коэффициент не превышает 5,0 %,

что ещё подтверждает диффузионную природу анодных токов, поскольку этот фактор весьма важен для установления необходимости в термостатировании или нетермостатировании анализируемого раствора.

\* \* \*

На основе проведенных исследований установлено, что при электроокислении одной молекулы ТАА на платиновом микродисковом аноде в зависимости от кислотности буферных смесей и фоновых электролитов потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) окисления реагента смещается в область более положительных значений потенциалов при переходе от менее кислых к более кислым средам. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что ТАА, растворенный в  $C_2H_5OH$  в отличие от водных сред дает более четкую и хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны в диапазоне 0,55-1,25 В в зависимости от кислотности используемой среды.

Показано, что прямопропорциональная зависимость между величиной предельного анодного тока и содержанием используемого реагента для всех изученных буферных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области его концентраций  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

На основании полученных поляризационных кривых окисления ТАА, снятых при различных температурах исследуемого раствора и числах оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных буферных смесях и фоновых электролитах, установлена диффузионная природа предельного тока электроокисления реагента, а методом логарифмического анализа установлен его необратимый характер.

Обнаруженные закономерности и выявленные зависимости важны для выяснения необходимости термостатирования анализируемых растворов или отсутствия такового. Установлено, что процесс электроокисления одной молекулы ТАА на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона.

Полученные при проведении исследования экспериментальные данные позволили предположить о том, что при оптимизированных условиях ТАА вполне можно успешно применять в качестве специфического аналитического реагента на Pt, Pd и Au в амперометрических методах анализа.

## **Глава 4. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ И РАЗРАБОТКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА РАСТВОРОМ ТИОАЦЕТАМИДА**

Амперометрический метод анализа основан на определении эквивалентной точки титрования по диффузионному току, измеряя при этом ток, проходящий через электролизер при определенной разности потенциалов ( $\Delta E$ ). Этот ток рассматривают как функцию полезного АС от объема (концентрации) титрующего раствора - ТАА. Индикаторным электродом при АТ металлов служит вращающийся твердый платиновый электрод [117]. В основе такого титрования лежат те же закономерности, что и при количественной полярографии и вольтамперометрии, где наблюдается—прямо-пропорциональная (линейная) зависимость между диффузионным током и концентрацией определяемого вещества [118].

Преимущества метода АТ:

- определение разбавленных растворов (0,01-0,00001 М.);
- титрование в присутствии посторонних катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений в значительно больших концентрациях;
- в отличие от химического метода АТ характеризуется большей точностью, избирательностью и чувствительностью определения;
- определение полярографически неактивных веществ;
- титрование как окрашенных так и мутных растворов;
- нет необходимости в построении калибровочных графиков;
- точку эквивалентности находят простым графическим приемом, экстраполяцией прямолинейных участков кривых титрования.

### **4.1. Твердые электроды, используемые в амперометрии**

Можно подчеркнуть, что ни с одним из твердых электродов нельзя добиться такой хорошей воспроизводимости результатов, как в случае ртутных капиллярных электродов с обновляющейся поверхностью.

Материал для твердых электродов гораздо труднее получить в чистом состоянии, а вращение или вибрирование этих электродов требует довольно сложных приспособлений. Но главный недостаток твердых электродов заключается в том, что токи на них изменяются со временем; они подвержены влиянию случайных помех, а на многих металлах выделение водорода начинается при значительно

более положительных потенциалах, чем на ртути. Получаемые на твердых электродах кривые зависят от направления поляризации, т.е. от того, происходит ли поляризация от меньших значений потенциала к большим или наоборот. При повторении опытов часто возникает необходимость очищать поверхность электродов от продуктов электролиза.

Чаще всего в качестве твердых электродов используются платиновые электроды. Лайтинен и Кальтгофф [119] изучали токи, ограниченные линейной диффузией к платиновому микроэлектроду. Основное достоинство таких электродов сводится к тому, что они позволяют работать при больших анодных потенциалах (теоретически до +1,0-+1,5 В относительно нас.к.э. в зависимости от рН раствора), однако используемая область катодных потенциалов сильно снижена низким перенапряжением водорода на платине. Использование электродных процессов при положительных потенциалах осложняется присутствием на электродной поверхности адсорбционного кислорода [120] или оксидной пленки, которые могут затруднять протекание электрохимических реакций. При катодной поляризации такого электрода можно наблюдать ток восстановления пленки кислорода. Точно так же при анодной поляризации электрода, который предварительно был поляризован катодно, наблюдается анодный ток окисления адсорбированных атомов водорода, образовавшихся при катодной поляризации.

Для обработки поверхности твердых электродов с целью получения воспроизводимых результатов используются различные приемы. Довольно трудно привести простую методику такой обработки [121]. Недавно удалось приготовить поверхность электрода, позволяющую получить воспроизводимые результаты, попеременной поляризацией электрода до потенциалов выделения кислорода и водорода [122].

Особое место среди электродов различных типов занимает вращающийся дисковый электрод по Левичу [123,124]. Диск изготавливают из платины, а иногда и других материалов, которые можно покрыть ртутью. Результаты, полученные с таким электродом, воспроизводимы значительно лучше, чем полученные на неподвижных твердых электродах. Соответствующим подбором электрода и условий (малая поверхность, определенная скорость вращения и др.) можно прийти к ламинарному характеру движения

раствора у электрода, для которого разработана количественная теория.

Более детально обсуждение и сравнение твердых электродов, применяемых в полярографии и вольтамперометрии, можно найти в статье Адамса [125]. Из предложенных в последнее время новых типов электродов наиболее обещающим представляются карбидный [126,127] и графитовый. Однако наличие у графита из-за малоактивной поверхности нередко вызывает нежелательные осложнения. Более удобен так называемый электрод из углеродной пасты [128]. Обычно паста готовится простым смешением одного грамма древесного угля с несколькими миллилитрами несмешивающегося с водой растворителя, бромформа, четыреххлористого углерода. Паста выдавливается через тонкую тефлоновую трубку, образуя по выходе из нее электрод. Электрический контакт с пастой осуществляется изолированным из раствора платиновым контактом, проходящим через тефлон. Область работы такого электрода между +1,2 и -1,0 В относительно нас.к.э. борокарбидный электрод работает в области потенциалов от +1,0 до -1,0 В в кислой среде и от +0,6 до -0,4 В в щелочной среде.

При анодной поляризации ртутного электрода в слабокислых растворах KCl при +1,4 В в присутствии кислорода на поверхности ртути образуется кристаллическая каломель и пассивирующая пленка хлорида; которым предотвращает анодное растворение ртути, не препятствуя, однако, прохождению электронов.

#### **4.2. Вращающийся дисковый электрод, используемый в электроаналитической химии**

Единственным видом твердого электрода, для которого удалось вывести количественные соотношения и с достаточной точностью проверить их на опыте, является вращающийся дисковый электрод.

Вывод уравнений для диффузионных токов на этом электроде в размещиваемой среде очень сложен. Впервые этот вопрос затронул Нернст [129]. Согласно его взглядам изменение концентрации у электрода происходит только в пределах диффузионного слоя толщиной  $\delta$ . Внутри этого слоя движение раствора отсутствует, но на границе его резко возрастает и скорость достигает довольно значительной величины.

В этом случае скорость диффузионной подачи деполяризатора к поверхности электрода может быть выражена уравнением диффузии в неподвижной среде. Для тока тогда можно написать:

$$i = nFqD \frac{c - c_0}{\delta},$$

где  $\delta$ - толщина идеализированного диффузионного слоя, который в этой теории не имеет достаточно ясного физического смысла. Показано, что толщина этого слоя меняется с изменением скорости движения среды и имеет порядок  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  см; слой такой толщины не может удерживаться у электрода молекулярными силами так, чтобы в нем было движения жидкости; следовательно, маловероятно, что раствор в этом слое остается неподвижным.

Это обстоятельство впервые отметил Эйкен [130], однако количественную теорию диффузии в движущейся жидкости удалось развить лишь Левичу [131]. Из-за большой сложности теории ограничимся лишь основными этапами вывода ее уравнений, как это было сделано Фрумкиным [132].

Для решения рассматриваемой диффузионной задачи необходимо знать и распределение концентрации деполяризатора и распределение скорости движения среды у электрода. Из теории Левича следует, что толщина слоя, в котором происходит изменение концентрации диффундирующего вещества, много меньше протяженности слоя, в котором имеет место изменение скорости, причем отношение между ними определяется соотношением:

$$\frac{\sigma}{\delta} = \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}$$

В водных растворах, где  $D$  имеет порядок  $10^{-5}$  и  $\nu$  порядок  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/сек, толщина диффузионного слоя составляет 1/10 от граничного слоя.

Учитывая соотношение  $\delta = \sqrt{\frac{\nu x}{u_0}}$ , для толщины диффузионного слоя находим:

$$\delta = D^{1/3} \nu^{1/6} x^{1/2} u_0^{-1/2}.$$

В противоположность концепции Нернста из теории Левича следует, что в диффузионном слое скорость потока не остается постоянной, а постоянно повышается с удалением от поверхности и толщина слоя зависит не только от скорости потока, но и от коэффициента диффузии деполяризатора.

Для измерений в условиях конвективной диффузии используется электрод в форме диска. При высоких скоростях его

вращения вокруг оси, проходящей через его центр перпендикулярно его плоскости, раствор вследствие центробежной силы отбрасывается от центра диска к краям. У центра диска таким образом создается некоторое разрежение и поток жидкости устремляется из массы раствора к центру диска. Струя раствора ударяется о центр диска, поэтому можно было предположить, что по мере продвижения от центра к краям диска толщина слоя раствора увеличивается. Повышение толщины этого слоя пропорционально квадратному корню из расстояния от места соприкосновения струи с диском, то есть в нашем случае от квадратного корня из радиуса. С другой стороны, линейная скорость движения увеличивается по мере удаления от центра пропорционально радиусу диска, что вызывает уменьшение толщины граничного слоя. Такое понижение пропорционально квадратному корню из линейной скорости движения. Таким образом, эти два эффекта взаимно компенсируются и толщина граничного слоя остается постоянной на всей поверхности диска, на ней сохраняется также постоянной и толщина диффузионного слоя, а следовательно и плотность проходящего тока. При разряде катионов на поверхности дискового электрода на ней образуется слой осажденного металла, толщина которого, сохраняется постоянной на всех участках поверхности диска [133].

Для толщины диффузионного слоя на вращающемся дисковом электроде расчет дает  $\delta = 1,62D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$ ,

где  $\omega$ -угловая скорость (число оборотов дискового микроэлектрода в секунду, умноженное на  $2\pi$ ).

Для предельного диффузионного тока получаем

$$i_l = 0,62nFqD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c,$$

где  $q$ - поверхность диска ( $\text{см}^2$ ).

Проведенные эксперименты полностью подтвердили справедливость уравнения Левича.

#### **4.3. Амперометрическое титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиоацетамида**

Ограничением АТ, как и других методов определения различных компонентов, служит одно обстоятельство: реакция между титруемым компонентом и реагентом должна протекать достаточно быстро, полно и до конца.

Определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III)) в различных реальных промышленных материалах и природных объектах является

необходимой и актуальной задачей современной электроаналитической химии. Поэтому оптимизированы условия и показана возможность АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА в широких диапазонах их концентраций и при соответствующем подборе условий определения оно становится чувствительным и высокоизбирательным. При определении микро- и следовых концентраций Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА получены различные по форме и характеру кривые АТ, где КТТ при молярном соотношении компонентов реакции, равно 1:4, 1:2 и 1:3 соответственно. Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов и буферных смесей наилучшие кривые титрования все же получаются на универсальном буфере Бриттона-Робинсона, обладающего явно выраженными кислотными свойствами (рН 1,81-3,84).

Для успешного проведения исследования было изучено влияние потенциала, подаваемого на индикаторные электроды (0,5-1,0 В), на форму кривых и результаты АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА. Как правило, концентрация последнего на несколько порядков должна превышать количество определяемых металлов. Титрант прибавляют небольшими порциями прецизионной поршневой микробюреткой, благодаря чему разбавлением исследуемого раствора можно пренебречь.

Установлено, что оптимальные по форме кривые и лучшие результаты титрования наблюдаются при разности потенциалов ( $\Delta E$ ) на платиновом индикаторном электроде, равном 0,75 В.

Стандартный раствор платины(IV) в виде  $H_2[PtCl_6]$  получили растворением металлической платины в 20,0 миллилитрах смеси HCl :  $HNO_3$  (3:1), раствор палладия(II) приготовили растворением навески хлорида палладия в воде, подкисленной хлористоводородной кислотой, а раствор золота(III) приготовили из навески  $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ , растворенной в 0,1 М хлористо-водородной кислоте, с доведением объема полученного раствора бидистиллированной водой до метки в колбе на 250 мл.

Универсальные буферные смеси с необходимыми значениями рН среды готовили смешиванием 0,04 М растворов  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$  и  $H_3BO_3$  с 0,2 М NaOH различного объема в соответствии с известными в литературе методами [134]. 0,1 М раствор ТАА готовили растворением (1,829 г) навески свежеперекристаллизованного и хорошо высушенного препарата в 96 % этиловом

спирте. Для титрования пользовались поршневой микробюреткой на 2,0 мл, позволяющей дозировать титрант с точностью до 0,001 мл.

Эксперименты показали, что 0,005- 0,1 М растворы ТАА практически

не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоду) в течение 10-15 сут.

Титрование Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА (0,01 М) проводили с помощью универсального буфера Бриттона-Робинсона с рН среды от 1,81 до 12,50 при разности потенциалов ( $\Delta E$ ) 0,5-1,0 В. Показано, что процесс титрования протекает достаточно быстро, приводя к хорошо воспроизводимым и правильным значениям, а также точным расходам титранта в КТТ. При титровании получается достаточно четкая кривая титрования теоретически ожидаемой классической формы с почти горизонтальной или нисходящей левой и крутовосходящей правой ветвями с относительно небольшим участком плавного искривления между ветвями. КТТ точно соответствует моменту достижения молярного соотношения Pd:ТАА=1:2, Pt:ТАА=1:4 и Au:ТАА=1:3. При титровании металлов осадка не образуется, оттитрованный раствор остается прозрачным, продукты реакции при комплексообразовании слабо окрашены в желтоватый цвет.

Характер изменения величины предельного анодного тока по мере прибавления ТАА к титруемому раствору определяется сначала нисходящей, а затем восходящей правой ветвью кривой, из которой видно, что первая добавленная порция реагента затрачивается на его взаимодействие с ионами палладия, платины, золота и поэтому величина предельного тока окисления титранта понижается вследствие связывания определяемых металлов с титрующим реагентом. После достижения т.э. и связывания ионов металлов в комплексы, избыток ТАА дает растущий ток, свидетельствующий об окончании титрования.

Все эти факты свидетельствуют о том, что при взаимодействии определяемых металлов с ТАА образуются достаточно хорошо растворимые комплексы составов: Pd:ТАА=1:2, Pt:ТАА=1:4 и Au:ТАА=1:3, отвечающие формулам  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2)_4]^{n+}$  и  $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2)_3]^{n+}$ .

После проведения предварительных опытов с целью оптимизации условий титрования было изучено влияние таких факторов как величина внешнего напряжения, природа и

концентрация фонового электролита и буферной смеси, наличие посторонних катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений.

#### 4.4. Оценка точности разработанных амперометрических методик определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида при оптимизированных условиях

Для статистической оценки правильности и воспроизводимости разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА с двумя платиновыми индикаторными электродами были проведены определения их различных количеств с многократным параллельным повторением каждого титрования при следующих оптимальных условиях: 2,0 мл 0,2 М универсального буфера Бриттона-Робинсона (рН 1,81), разность потенциалов на электродах  $\Delta E=0,75$  В.

Результаты титрования различных количеств Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Результаты амперометрического титрования различных количеств платины(IV), палладия(II) и золота(III) 0,1 М раствором тиацетамида в оптимизированных условиях ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Природа металла	Введено металла, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Pt(IV)	10,0	10,25±0,69	4	0,40	0,038
	15,0	15,47±0,30	4	0,17	0,012
	20,0	20,15±0,45	3	0,32	0,015
	25,0	25,41±0,51	5	0,25	0,010
	30,0	30,19±0,83	4	0,48	0,016
Pd(II)	10,0	10,07±0,86	5	0,43	0,042
	15,0	15,52±0,90	3	0,63	0,041
	20,0	20,18±0,72	3	0,51	0,025
	25,0	25,38±0,63	4	0,36	0,014
	30,0	30,21±0,90	4	0,52	0,017
Au(III)	5,0	5,29±0,75	3	0,53	0,100
	10,0	10,48±0,55	4	0,31	0,030
	15,0	15,36±0,62	4	0,36	0,023
	20,0	20,53±0,60	4	0,35	0,017
	25,0	24,96±0,72	3	0,51	0,020

Как видно из данных таблицы 4.1, найденные количества платины(IV), палладия(II) и золота(III) соответствуют их введенным содержаниям и ни в одном случае не выходят за пределы доверительного интервала, что ещё раз подтверждает высокую точность разработанных амперометрических методик определения благородных элементов с относительным стандартным отклонением, не превышающим 0,1

#### **4.5. Влияние природы и концентрации буферных смесей и фоновых электролитов на титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида**

Поскольку природа и концентрация буферных смесей и фоновых электролитов может в ряде случаев оказывать весьма существенное влияние на форму кривых и результаты титрования, то влияние этих факторов необходимо было выяснить в первую очередь.

Эксперименты проводились при следующих условиях: напряжение 0,75 В, объем анализируемого раствора - 10 мл, температура - комнатная (23 °С), концентрация титранта 0,01 М.

Для повышения электропроводности титруемой среды и улучшения формы кривых определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА изучено влияние различных концентраций буферных смесей и фоновых электролитов, значительно повышающих правильность полученных данных и воспроизводимость разработанных методик. Было изучено влияние различных фоновых электролитов и буферных смесей в диапазоне рН 1,6-12,55.

Электрохимическое определение платины было изучено на фоне HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, буфера Бриттона-Робинсона и растворов хлоридов щелочных металлов, результаты которого приведены в таблице 4.2.

Палладий же хорошо титруется во всех исследованных фоновых электролитах, образуя прочные комплексные соединения, поэтому его электрохимическое поведение изучали на фонах HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, NaCl и буфере Бриттона-Робинсона с рН=1,62-12,5.

Таблица 4.2.

Результаты амперометрического титрования платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиоацетамида, в различных по природе и концентрации фоновых электролитов ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Введено металла,	Природа и концен-трация фонового электролита	Найдено металла, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Pt(IV) 5 мкг	0,1 М HCl	5,12±0,13	4	0,08	0,016
	0,2 М NaCl	4,89±0,15	3	0,06	0,012
	1,0 М KCl	4,97±0,11	4	0,07	0,014
	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,02±0,17	5	0,16	0,032
	0,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,91±0,22	3	0,09	0,018
	1,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,17±0,21	4	0,13	0,025
	0,1 М HClO <sub>4</sub>	4,90±0,36	5	0,34	0,069
	0,2 М HClO <sub>4</sub>	4,91±0,37	3	0,15	0,031
	1,0 М HClO <sub>4</sub>	4,09±0,56	3	0,22	0,054
Pd(II) 10 мкг	0,1 М HCl	10,19±1,39	4	0,87	0,086
	0,2 М HCl	9,99±1,98	3	0,80	0,008
	1,0 М HCl	9,89±0,16	4	0,10	0,010
	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,12±0,60	5	0,56	0,006
	0,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,91±0,84	3	0,34	0,034
	1,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,07±0,17	4	0,44	0,021
	0,1 М HClO <sub>4</sub>	9,93±2,02	5	0,64	0,064
	0,2 М HClO <sub>4</sub>	9,91±1,19	4	0,75	0,076
	1,0 М HClO <sub>4</sub>	9,09±1,88	3	0,72	0,079
Au(III) 10 мкг	0,1 М HCl	10,04±1,42	4	0,80	0,080
	0,2 М HCl	10,38±0,96	5	0,89	0,086
	1,0 М HCl	9,91±2,16	3	0,87	0,088
	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,87±1,33	4	0,84	0,085
	0,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,09±0,96	5	0,89	0,081
	1,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,16±1,38	4	0,87	0,086
	0,1 М HNO <sub>3</sub>	9,88±1,41	4	0,89	0,090
	0,2 М HNO <sub>3</sub>	9,70±0,93	5	0,86	0,088
	1,0 М HNO <sub>3</sub>	9,61±1,40	4	0,88	0,091
	0,1 М HClO <sub>4</sub>	9,86±2,13	3	0,86	0,087
	0,2 М HClO <sub>4</sub>	9,56±0,93	5	0,87	0,091
	1,0 М HClO <sub>4</sub>	9,41±1,36	4	0,85	0,090

Влияние различных по природе и концентрации фоновых электролитов на определение золота(III) проводилось в диапазоне рН 1-12, при этом нами установлено, что золото достаточно хорошо титруется в средах с рН 2-6 и нижней границей определяемых содержаний золота, равной 10.0 мкг/мл.

Как видно из таблицы, максимальная чувствительность, правильность и воспроизводимость определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА наблюдаются в более кислых средах, причем эксперименты показали, что амперометрическое определение платины возможно в присутствии ионов свинца и наилучшим фоном для определения платины в присутствии свинца является 1,0 М КСl, поскольку только на нем были получены наилучшие результаты.

Из результатов титрования палладия, видно, что наилучшие по форме кривые наблюдаются на фоне 0,2 М НСl, что, по-видимому, объясняется образованием в растворе комплекса палладия состава  $[PdCl_4]^{2-}$ , являющегося электроактивным деполаризатором, дающим полезный АС.

По результатам экспериментов, проведенных при титровании золота раствором ТАА, лучшие данные наблюдаются в буферных растворах 0,2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1 М НСl, а также их смесях.

Для улучшения формы кривых и повышения электропроводности титруемой среды при определении Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА также было изучено влияние универсального буфера Бриттона-Робинсона в диапазоне рН 1,6-12,5.

При этом экспериментально установили, что лучшие результаты при титровании этих трех металлов раствором ТАА все же наблюдаются в кислых средах при рН 1,6-2,82, в результате чего образуются прочные комплексные соединения. Полученные данные приведены в таблице 4.3, из которой видно, что наилучшие результаты, воспроизводимость и правильность проведенного амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА получаются на универсальном буфере Бриттона-Робинсона при рН в диапазоне 1,81-2,62, поэтому, можно заключить, что наилучшим рН при титровании исследованных металлов следует считать 1,81, для палладия(II), для платины(IV) и золота(III) 2,62, следовательно, все дальнейшие исследования необходимо проводить в этой буферной смеси.

Таблица 4.3.

Результаты амперометрического титрования платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида, на 0,04 М универсальном буфере Бриттона-Робинсона (объём фона - 2,0 мл;  $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Введено металла, 10 мкг	pH среды	Найдено металла, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Pt(IV)	1,81	10,09±0,17	4	0,11	0,011
	2,62	10,01±0,22	3	0,09	0,009
	3,53	9,98±0,30	3	0,12	0,012
	4,80	10,10±0,22	4	0,14	0,014
	5,80	9,94±0,27	4	0,17	0,017
Pd(II)	1,81	10,02±0,12	3	0,05	0,005
	2,62	10,30±0,09	4	0,06	0,006
	3,53	10,28±0,13	4	0,08	0,008
	4,80	10,31±0,08	4	0,07	0,007
	5,80	10,14 ±0,09	5	0,09	0,009
Au(III)	1,81	10,60±0,17	5	0,16	0,015
	2,62	10,08±0,15	5	0,14	0,014
	3,53	9,90±0,32	4	0,20	0,020
	4,80	10,17±0,37	4	0,23	0,023
	5,80	9,98± 0,23	5	0,21	0,021

Данные таблицы показывают высокую правильность и воспроизводимость полученных результатов с относительным стандартным отклонением (S<sub>r</sub>), не превышающим 0,023, при этом найденные количества Pt(IV), Pd(II) и Au(III) находятся в строгом соответствии с введенными их содержаниями, что свидетельствует о высокой точности разработанных амперометрических методик определения исследованных металлов раствором ТАА.

#### 4.6. Влияние напряжения на амперометрическое титрование платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиоацетамида

Поскольку, как известно [135] величина напряжения должна играть большую роль на вид кривых и результаты определения металлов, поэтому необходимо было изучить характер влияния этого фактора на титрование исследуемых металлов раствором ТАА при следующих условиях: фон – универсальный буфер с рН 1,81, концентрация титранта – 0,01 М, объем титруемого раствора -10,0 мл, температура - около 20 °С. Напряжение на платиновых индикаторных электродах изменяли в пределах 0,5-1,0 В ступенями в 0,15 В. Для каждого значения напряжения титрование повторяли не менее трех-пяти раз (табл. 4.4.).

Таблица 4.4

Влияние напряжения, подаваемого на индикаторные электроды, на результаты титрования 10,0 мкг платины(IV), палладия(II) и золота(III) 0,01 М раствором тиоацетамида  
( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$  ;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Введено металла, мкг	Напряжение, В	Найдено металла, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Pt(IV)	0,30	10,19±0,17	4	0,11	0,011
	0,50	10,21±0,22	3	0,09	0,009
	0,75	9,98±0,30	3	0,12	0,012
	0,85	10,10±0,22	4	0,14	0,014
	1,00	9,94±0,27	4	0,17	0,017
Pd(II)	0,30	10,02±0,15	3	0,06	0,006
	0,50	10,3±0,08	4	0,05	0,005
	0,75	10,28±0,13	4	0,08	0,008
	0,85	10,31±0,24	4	0,15	0,015
	1,00	10,14 ±0,21	5	0,19	0,019
Au(III)	0,30	10,6±0,17	5	0,16	0,015
	0,50	10,11±0,15	5	0,14	0,014
	0,75	9,90±0,32	4	0,20	0,020
	0,85	10,17±0,37	4	0,23	0,023
	1,00	9,98± 0,23	5	0,21	0,021

Результаты эксперимента, представленные в табл.4.4., показывают, что среднее значение расхода титранта в КТТ зависит от величины подаваемого на индикаторные электроды напряжения. В то же время также видно, что при малых значениях напряжения (0,5 В и ниже) правая ветвь кривой получается слишком пологой и нечеткой, приводящей к ухудшению воспроизводимости и правильности получаемых экспериментальных результатов. Поэтому представленные в таблице данные показывают, что среднее значение расхода титранта в КТТ зависит от величины разности потенциалов ( $\Delta E$ ), подаваемых на индикаторные электроды.

#### **4.7. Влияние посторонних сопутствующих катионов на форму кривых и результаты амперометрического титрования платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиоацетамида**

При изучении влияния посторонних катионов были выбраны ионы других благородных металлов, кобальта, никеля, висута и некоторых других элементов, наиболее часто и широко встречающихся в природе, сплавах, рудах и производственных материалах вместе с Pt(IV), Pd(II) и Au(III). Известно, [136] что катионы, не образующие комплексные соединения с ТАА или образующие с ним малопрочные комплексы, в достаточно больших содержаниях заведомо не будут мешать титрованию определяемых металлов.

Некоторые из полученных результатов по установлению предельно допустимых содержаний посторонних катионов, не оказывающих мешающего влияния на определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА, приведены в таблице 4.5.

Из приведенных в таблице результатов определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в присутствии посторонних катионов видно, что титрованию исследованных благородных металлов раствором ТАА практически не мешают 20-30-кратные молярные количества марганца, цинка, хрома(III), алюминия, висмута и 20-кратные - кадмия. Ртуть(II) и никель не мешают, если их содержания превышают в молярном отношении палладий не более, чем в 5 раз. Скандий, железо(III) и иридий не мешают только до 2-кратного молярного количества, а свинец и олово - только до однократного. В присутствии рутения, таллия(III), осмия(IV) и рения результаты титрования палладия правильны только в том случае, если содержания этих элементов составляют не более 20-50 % от его концентрации.

Таблица 4.5

Влияния посторонних сопутствующих и мешающих катионов на результаты амперометрического определения 10 мкг платины(IV), палладия(II) и золота(III) 0,1 М раствором тиацетамида ( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$ ;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Природа металла	Посторонний катион; [X];(мкг)	Найдено метала; мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Pt(IV)	Rh (100)	10,05±0,19	4	0,12	0,012
	Os (50)	9,97±0,30	4	0,19	0,019
	Co (100)	10,03±0,25	3	0,10	0,010
	Ni (100)	10,01±0,31	5	0,29	0,029
	Fe (50)	9,99±0,33	4	0,21	0,021
	Ir (80)	10,10±0,22	5	0,20	0,020
	Tl (10)	10,12±0,19	4	0,12	0,012
Pd(II)	Zn (100)	10,07±0,26	5	0,24	0,024
	Cd (50)	10,12±0,39	3	0,16	0,016
	Co (100)	10,13±0,50	3	0,20	0,020
	Ni (100)	10,08±0,33	4	0,21	0,021
	Fe (100)	9,91±0,30	4	0,19	0,019
	Mn (60)	10,26±0,29	3	0,12	0,012
	Rn (40)	9,98±0,19	5	0,17	0,018
Au(III)	Ni (100)	10,05±0,15	3	0,14	0,014
	Cd (50)	10,08±0,25	4	0,16	0,019
	Mn (70)	9,99±0,32	4	0,23,	0,020
	Co (100)	10,03±0,30	4	0,19	0,019
	Fe (100)	10,16±0,32	3	0,13	0,013
	Re (20)	9,97±0,18	5	0,18	0,018
	Tl (10)	9,95±0,15	5	0,15	0,015

Медь сильно мешает практически в любых количествах, так как в ее присутствии ток становится не стабильным. Мешающее влияние некоторых посторонних катионов несомненно можно существенно уменьшить и свести даже до минимума введением в титруемый раствор сильно комплексующих реагентов, таких как ЭДТА и других маскирующих комплексантов.

#### 4.8 Определение платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида в модельных смесях

С целью оценки степени селективности предлагаемых методик амперометрического определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором ТАА была проведена серия экспериментов по анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей при оптимизированных ранее условиях титрования исследованных металлов в их индивидуальных растворах. Некоторые из полученных результатов по установлению возможности проведения АТ платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором ТАА в модельных, бинарных, тройных и более сложных смесях приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Результаты амперометрического титрования платины (IV), палладия(II) и золота(III) 0,1 М раствором тиацетамида в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях  
( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

№ n/n	Состав анализируемой смеси и кон- центрация в ней компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
1	Pt(7,2)+Ni(18,6);	7,19±0,27	4	0,17	0,024
	Pt(10,0)+Bi(20,0)+Zn(45,0);	9,68±0,32	3	0,13	0,013
	Pt(15,5)+In(12,0)+Tl(7,0)+Co(36,0);	15,2±0,33	4	0,21	0,014
	Pt(20,5)+Fe(34,0)+Cr(60,0)+ +Th(5,0)+Bi(18,0);	19,87±0,51	5	0,47	0,024
	Pt(28,0)+Bi(20,0)+Co(60,0)+ +Cu(35,0)+Th(5,0)+Tl(38,0);	28,01±0,56	4	0,35	0,012
2	Pd(7,0)+Bi(18,0);	6,92±0,37	3	0,15	0,022
	Pd(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	3,46 ±0,20	3	0,08	0,023
	Pd(2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+ +Bi(15,0)+Fe(20,0);	2,55±0,11	5	0,10	0,039
	Pd(24,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+ +Cu(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011
3	Au(2,4)+ Ni(16,0);	2,45±0,10	5	0,09	0,036
	Au(8,4)+Zn(50,0) )+Bi(20,0);	8,28±0,25	4	0,16	0,019
	Au(3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	3,54±0,20	3	0,08	0,023
	Au(26,5)+Rn(60,0)+Th(5,0)+ +Fe(40,0)+ +Bi(15,0);	26,0±0,28	5	0,26	0,010
	Au(20,0)+Rn(40,0)+Cd(50,0)+ +Cu(30,0)+Th(15,0)+Bi(10,0);	20,0±0,29	4	0,18	0,009

Из данных таблицы видно, что даже очень большие количества используемых в работе посторонних катионов не оказывают сильного мешающего влияния, главным образом, таких, которые довольно часто встречаются с платиной, палладием и золотом в рудах, сплавах и других природных материалах и минералах, что дает возможность предположить возможность применения разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, а также реальных промышленных материалов и природных объектов.

С другой стороны полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные амперометрические методики определения исследованных благородных металлов раствором ТАА отличаются высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

\* \* \*

Подводя итог проведённых исследований по главе 4 необходимо отметить, что без изучения влияния природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей на вид вольтамперограмм и результаты определения исследованных благородных металлов невозможно достичь высоких метрологических характеристик определения платины, палладия и золота раствором ТАА. Поэтому, изучение влияния этих факторов крайне необходимо, важно и поэтому их изучение целесообразно в первую очередь. Проведённые эксперименты показали, что из всех изученных фоновых электролитов и буферных смесей наилучшими для амперометрического определения этих металлов оказался универсальный буфер Бриттона - Робинсона (рН 1,81).

Для успешного проведения электрохимического анализа различных реальных объектов необходимо, располагать данными по влиянию потенциала и времени электролиза на полезный АС, причём должна соблюдаться прямопропорциональная зависимость между концентрациями определяемых металлов и электрохимическими параметрами. Задачи, поставленные в данной главе, достаточно детально изучены и решены также и другие факторы, влияющие на форму кривых и результаты АТ платины, палладия и золота раствором ТАА. На основе полученных экспериментальных данных оптимизированы условия точного количественного амперометрического определения исследованных благородных

элементов с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Достигнутые результаты по изучению взаимовлияния различных по характеру и концентрации посторонних катионов, комплексообразующих соединений и мешающих анионов позволили проводить определение платины, палладия и золота раствором ТАА в их индивидуальных растворах, что послужило основой разработки методик амперометрических определений исследованных металлов в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих природные объекты и промышленные материалы, тем самым показать возможность их практического применения к анализу реальных объектов окружающей среды и промышленных материалов.

## **Глава 5. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ(IV), ПАЛЛАДИЯ(II) И ЗОЛОТА(III) РАСТВОРОМ ТИОАЦЕТАМИДА**

Необходимость изучения распространения платиновых металлов [137] и золота в природе для решения важных геохимических проблем, а также установления форм их нахождения в основных промышленных источниках требует разработки методов определения этих металлов в большом числе разнообразных природных объектов: метеоритах, горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами.

Известно [138], что платиновые металлы и золото в природных материалах обычно сопутствуют друг другу. Как правило, они встречаются в металлическом состоянии в виде многочисленных природных сплавов, содержащих также железо, никель, кобальт и другие металлы.

Вместе с самородной платиной встречаются также металлический палладий и платинистый иридий – природный сплав, состоящий из платины и иридия в различных соотношениях. Самородное золото может содержать медь, серебро, палладий и небольшие количества родия.

Платиновые металлы существуют в природе также в виде соединений с мышьяком, серой и сурьмой. Такие минералы обнаружены главным образом в медно-никелевых сульфидных рудах.

Основными источниками промышленного получения благородных металлов служат россыпи и месторождения медно-никелевых руд. При обработке этого сырья платиновые металлы извлекаются в форме анодных шламов при электролитическом рафинировании меди и никеля.

Анализу платиновых металлов и золота подвергаются многочисленные продукты и полупродукты переработки медного сырья: медные и медно-никелевые шламы; продукты аффинажа; чистые металлы и сплавы благородных металлов, применяемые в различных областях техники, ювелирном, зубопротезном и зубоврачебном деле; предметы, покрытые платиновыми металлами, катализаторы, сточные воды и другие [139].

Перечисленные объекты исследования показывают, что химикам, работающим в области анализа благородных металлов, приходится иметь дело с широким диапазоном концентраций платиновых металлов, золота в материалах с самыми различными соотношениями компонентов в них.

Анализ различных природных объектов и промышленных материалов на определение благородных металлов относится к сложнейшим разделам аналитической, физической и электрохимии и до последнего времени он оставался обособленной областью, в которой главенствующую роль играли эмпирические приемы и ювелирная работа специалистов химиков-аналитиков, владеющих искусством определения этих элементов в сложных объектах.

### **5.1. Некоторые физические, физико-химические, эксплуатационные и другие характеристики изученных благородных металлов**

**Платина** – наиболее важный из благородных металлов. Она обладает серовато-белым цветом и очень хорошо поддается ковке. При температуре красного каления ее можно сваривать, а в водородно-кислородном пламени – плавить. Вследствие очень малой химической активности ее применяют при производстве электрической аппаратуры. Кислотостойкость, термостойкость, коррозионная устойчивость и другие свойства сделали платину незаменимой в производстве и использовании в качестве материалов для изготовления тиглей и другого лабораторного оборудования. На платину действует хлор, она растворяется в царской водке. Платина взаимодействует с расплавленными щелочами, такими, как гидроксид калия, но не взаимодействует с карбонатами щелочных металлов.

Тонкодисперсную форму металлической платины, называемую губчатой, получают сильным прокаливанием гексахлорплатината аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ . Платиновая чернь – тонкий порошок металлической платины – образуется при добавлении цинка к гексахлорплатиновой кислоте. Эти вещества обладают высокой каталитической активностью и их применяют в качестве катализаторов в промышленных процессах, в сернокислотном производстве при окислении диоксида серы в триоксид [140]. В медицине платиносодержащие препараты используют для лечения кожных и онкологических заболеваний. Электронейтральные частицы платины

в химиотерапии опухолей [141]. Из платинаиридиевых сплавов изготавливают электрические стимуляторы сердечной деятельности.

**Палладий** – серебристо-белый пластичный металл. По объему годового потребления опережает другие платиновые металлы. Из областей его применения наиболее важны медицина и стоматология, электротехника и электроника, химическая промышленность, автомобилестроение, ювелирная и стекольная промышленность и другие.

По ряду физических и химических свойств Pd близок к платине. Обладает уникальной способностью растворять водород: в 1 объеме Pd при нормальных условиях растворяется 800 объемов  $H_2$ . Если Pd, поглотивший  $H_2$ , вынести на воздух, то он весь его потеряет.

Палладий пластичен, микродобавки никеля, кобальта или рутения улучшают его механические свойства. Он самый активный платиновый металл. Палладий часто применяется как катализатор, в основном, в процессе гидрогенизации жиров и крекинге нефти.

Хлорид палладия используется как катализатор и для обнаружения микроколичеств угарного газа в воздухе или газовых смесях. Так как водород очень хорошо диффундирует через палладий, то его применяют для глубокой очистки водорода. Палладий способен исключительно эффективно обратимо аккумулировать водород. Для экономии дорогостоящего палладия при производстве мембран для очистки водорода и разделении изотопов водорода, созданы его сплавы с другими металлами (наиболее эффективен и экономичен сплав палладия с иттрием).

Палладий и его соединения постоянно используются для производства реохордов прецизионных сопротивлений высокой точности (военная и аэрокосмическая техника), в том числе в виде сплава с вольфрамом (например ПДВ-20 М).

В сплавах, используемых в ювелирном деле «белое золото» где палладий даже в незначительном количестве (1 %) способен резко изменить цвет золота в серебристо-белый. Основные сплавы палладия с серебром в ювелирном деле имеют пробу 500 и 850,

Из Pd и его сплавов изготавливают медицинские инструменты, детали кардиостимуляторов, зубные протезы и некоторые лекарственные средства.

В электротехнике используют электрические контакты из палладия, для этих целей его применяют с добавками хрома и циркония, а также сплавы Pd-Ag и Pd-Cu. В качестве катализаторов

для гидрирования и дегидрирования используют сплавы с серебром, родием и другими метал-лами. В последнее время палладий в виде сплавов с платиной стал исполь-зоваться в катализаторах дожигания выхлопных газов в автомобилях [142].

Учитывая все преимущества, достоинства и важность палладия и его соединений в народном хозяйстве, химии, медицине и технике возникла большая потребность в установлении точных его концентраций в различных сплавах.

**Золото** – желтый, мягкий и пластичный металл. Чистый металл и его сплавы используют для декоративных целей, изготовления ювелирных изделий, монет, медалей, зубных протезов, деталей химической аппаратуры, электрических контактов и проводов, изделий радио- и микроэлектроники, в производстве припоев и катализаторов, для нанесения покрытий на метал-лические поверхности, а также в самолетостроении и космической технике.

Золото – самый ковкий и тягучий металл; из него можно выковывать листы толщиной всего лишь 100 нм и вытягивать проволоку диаметром 2 мкм, его часто сплавляют с медью, серебром, палладием и другими металлами. Белое золото, применяемое в ювелирном деле, обычно представляет собой его сплав с никелем [143]. Сплавы золота с платиновыми металлами используют при изготовлении контактов различных высокоточных теле- и электронных приборов. В производстве искусственных и синтетических волокон применяют фильеры из платины с добавками золота или других благородных металлов. В медицине используют золото- и платиносодержащие препараты для лечения кожных и онкологических заболеваний. Изотоп золота  $^{198}\text{Au}$  используют для диагностирования и прогнозирования опухолей, новообразований и заболеваний внутренних органов, а коллоидные растворы радиоактивного  $^{198}\text{Au}$  используют для лечения раковых заболеваний, где с получением радиogramм органов человеческого тела каждый атом золота действует как маленькая рентгеновская трубка, убивающая раковые клетки в строго ограниченной области (более эффективно, чем химиотерапия).

Золото, обладающее бактерицидными свойствами, применяется при кожных заболеваниях, артрите, костном туберкулезе и волчанке. Платина, палладий и золото в зубопротезной технике используются для изготовления протезов и коронок.

В свете поднятых в работе актуальных проблем, становится важным и необходимым совершенствование существующих и разработка новых более эффективных методов определения платиновых металлов и золота с улучшенными метрологическими характеристиками.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет возможность определения палладия, платины и золота раствором ТАА в присутствии других благородных металлов, поскольку они почти всегда как правило в природе и различных промышленных материалах и природных объектах сопутствуют друг другу.

При электрохимическом анализе разложение и переводение в раствор определяемых компонентов—один из наиболее трудных и ответственных этапов исследования. Правильно выбранные условия разложения обеспечивают успешное проведение самого анализа и позволяют не только перевести определяемый компонент в раствор, но также и ускорить его отделение от сопутствующих элементов и облегчить его дальнейшее определение.

С целью повышения селективности и понижения нижней границы определяемых содержаний компонентов и чувствительности (предела обнаружения) была применена экстракция, достоинствами, которой как метода концентрирования микропримесей, являются универсальность, эффективность, быстрота и простота выполнения определения и осуществления анализа; этот метод широко применяется в практике большинства учебных и заводских аналитических лабораторий, особенно работающих с микро- и следовыми количествами определяемых веществ.

## **5.2. Гибридные экстракционно-амперометрические методики определения платины, палладия и золота раствором тиацетамида**

Методы прямого и косвенного электрохимического титрования ионов различных металлов растворами ТАА и некоторых других комплексантов находят все более широкое применение в различных областях науки и техники благодаря их точности, чувствительности, быстроте и удобству выполнения анализа, а также селективности, обеспечиваемой регулировкой рН растворов, буферных смесей, фоновых электролитов и введением в него подходящих селективных комплексообразующих реагентов. При анализе сложных материалов

и определении микроконцентраций элементов довольно часто требуется проводить экстракционное разделение или концентрирование с обязательным переводением экстрагированных элементов в новую фазу реэкстракцией или же выпариванием органического растворителя и последующего растворения остатка в воде или кислоте. Поэтому, необходимо разработать новую методику электрохимического определения ионов металлов непосредственно в экстракте, полученном при экстракционном концентрировании или разделении их от основной матрицы [144].

Сочетание способов обогащения с инструментальными методами определения дает возможность повысить избирательность и чувствительность определения следов компонентов на один, два или даже на три порядка. Если вещество, основы которого может быть удалено дистилляцией, возгонкой или озолением, то концентрирование нелетучих микропримесей не представляет особых трудностей при решении специфичных задач. Более сложной проблемой являются отделение и концентрирование следов элементов, когда основа матрицы не может быть отделена известными способами и особенно, когда она и определяемые элементы – обладают близкими химическими и физическими свойствами. Совершенствование существующих и разработка новых более эффективных методов определения платиновых металлов и золота с улучшенными метрологическими характеристиками является актуальной задачей современной аналитической химии [145].

Из полученных вольтамперных кривых окисления ТАА и данных проведенного эксперимента видно, что на фоне универсального буфера Бриттона-Робинсона при переходе от нейтральной и основной сред к кислой наблюдаются различные по форме кривые, но лучшие результаты титрования исследованных благородных металлов раствором ТАА все же получаются на кислом фоне (рН 1,6-2,82), образуя более прочные комплексные соединения с четко выраженной анодной волной окисления реагента с потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ), равным 0,75 В (нас.к.э.).

В данном разделе рассмотрены новые гибридно-экстракционные варианты АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) после их экстракционного отделения от сопутствующих элементов в виде диэтилдитиокарбаминатов, дитизонатов, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолятов, глиоксиматов или других комплексов, состоящие в следующем: после проведения экстракционного отделения компонента к аликвотной

части экстракта добавляют небольшое количество раствора подходящего сильного окислителя (хромовый ангидрид, калий марганцевоокислый, пероксид водорода) и нагревают полученную смесь до начала кипения для полного разрушения комплекса и небольшого избытка экстракционного реагента. По охлаждении анализируемого раствора до комнатной температуры вводят в него буферную смесь и проводят титрование Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА.

Основным этапом проведения анализа является разрушение экстрагированного комплекса сильным окислителем, поэтому было необходимо подобрать окислитель, удовлетворяющий следующим требованиям: он должен достаточно быстро и полно разрушать экстрагированный комплекс и небольшой избыток экстракционного реагента, ни сам окислитель, ни продукты его восстановления не должны взаимодействовать с ТАА, платиной, палладием и золотом, а также не участвовать в электродных процессах при проведении титрования.

### 5.2.1. Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения платины(IV) раствором тиацетамида

**Влияние различных окислителей на разрушение комплекса платины и избытка экстрагирующего реагента.** Главным этапом при проведении анализа является разрушение экстрагированного комплекса металла и избытка экстракционного реагента сильным окислителем, причем окислитель должен достаточно быстро и полно разрушать экстрагированный комплекс, но сам при этом, и ни продукты его восстановления не должны взаимодействовать с ТАА, титруемым катионом - платиной и не участвовать в электродных процессах.

Для установления степени разрушения экстрагированного комплекса платины и избытка экстракционного реагента проведена экстракция платины экстракционным реагентом – ДДТКНА, растворенным в хлороформе в присутствии различных по природе и концентрации сильных окислителей: хромового ангидрида, пероксида водорода, перманганата калия и хлорной кислоты, после этого нагревают полученную смесь до начала её кипения для полного разрушения комплекса и небольшого избытка экстракционного реагента. По охлаждении анализируемого раствора вводят в него

фоновый электролит (универсальный буфер Бриттона-Робинсона) и титруют платину раствором ТАА. Некоторые из полученных данных приведены в табл.5.1.

Таблица 5.1

Результаты по изучению влияния различных сильных окислителей на экстракционно-амперометрическое определение 5 мкг платины раствором ТАА ( $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Окислители		Найдено, Pt, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Концентрация, М	Объем, мл				
CrO <sub>3</sub> -(0,1)	2,0	4,98 ± 0,13	4	0,08	0,016
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -(10,0)	5,0	5,04 ± 0,03	5	0,03	0,006
KMnO <sub>4</sub> -(0,2)	2,0	4,88 ± 0,10	4	0,06	0,012
HClO <sub>4</sub> -(1,7)	1,0	5,10 ± 0,14	4	0,09	0,018

Из данных таблицы можно заключить, что наилучшие результаты получаются в 10,0 М перексиде водорода, поскольку при его разложении образуются нейтральные вещества – вода и кислород, а затем на 0,1 М растворе хромового ангидрида, так как по сравнению с остальными применяемыми для разрушения окислителями в используемых средах он является сильнейшим.

**Экстракция диэтилдитиокарбаматного комплекса платины(IV) и последующее её титрование раствором тиоацетамида.** Нами рассмотрен новый вариант амперометрического определения платины(IV), трехкратно экстрагированной хлороформом в виде ее диэтилдитиокарбамата, состоящий в следующем: к находящейся в делительной воронке анализируемой пробе, содержащей платину(IV), добавляют 5 мл 20 %-го раствора трехзамещенного цитрата аммония, предварительно очищенного экстракцией от следов тяжелых металлов диэтилдитиокарбаматами (ДДТКNa) с помощью хлороформа, 15 мл 10 %-го раствора ЭДТА и доводят рН до 8,5 раствором аммиака. Полученную смесь разбавляют водой до 70 мл, вводят 5 мл 0,2 % раствора диэтилдитиокарбамината натрия (ДДТКNa) и экстрагируют дважды хлороформом порциями по 10 мл, собирая экстракты в другую делительную воронку, содержащую 25 мл 0,5 М хлороводородной кислоты. Промытые

кислотой экстракты сливают в мерную колбу на 25 мл и доводят до метки хлороформом. Для титрования платины(IV) отбирают в стаканчики по 5 мл этого экстракта и определяют его концентрацию раствором ТАА. После этого аликвотную часть экстракта (0,5 М из колбочки на 25,0 мл) помещают в стаканчик для титрования, добавляют 1-3 М HCl и необходимый объем 0,5 М раствора хромового ангидрида или пероксида водорода, чтобы общее количество окислителя явно превышало стехиометрическое, но не более чем в 5 раз. Полученный раствор осторожно нагревают до начала кипения, причем первоначальная темнозеленая окраска экстракта быстро исчезает [146]. После охлаждения анализируемого раствора до комнатной температуры к нему добавляют 2 мл универсального буфера Бриттона-Робинсона (рН 2,62) и титруют Pt(IV) 0,001–0,1 М раствором ТАА при разности потенциалов 0,75 В. Т.э. находят графическим приемом, т. е. экстраполяцией прямолинейных участков кривой титрования до их взаимного пересечения. Некоторые из полученных данных приведены в таблице 5.2.

При анализе твердых веществ навеску анализируемого материала и аликвоту получаемого водного раствора, отбираемую для проведения экстракции, рассчитывают так, чтобы в экстракте содержалось 2 – 1000 мкг титруемого металла.

**Экстракция комплекса 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолята платины(IV) и её последующее титрование раствором тиоацетамида.** аликвоту анализируемого раствора, содержащую около 100 мкг платины(IV), помещают в делительную воронку, добавляют 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), подкисляют 0,5 М раствором HCl до установления кислотности рН 3,1-5,1 и спустя 10 мин экстрагируют платину(IV) двумя порциями хлороформа по 5 мл каждая в течение 1-2 мин. Полученную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, затем добавляют несколько капель насыщенного раствора 0,5 М хромового ангидрида, растворенного в уксусной кислоте, в результате чего первоначальная желтобурая окраска экстракта быстро исчезла. К охлажденной до комнатной температуры пробе, содержащую платину(IV), добавляют 2 мл универсальной смеси (рН 2,62) и титруют аликвоту анализируемой пробы раствором 0,001-0,1 М ТАА в зависимости от концентрации платины(IV) при разности потенциалов ( $\Delta E$ ), равной 0,75 В, а затем т.э. находят обычной экстраполяцией прямолинейных участков кривых титрования.

Результаты титрования платины(IV) раствором ТАА после его экстракционного разделения, в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Результаты гибридного экстракционно-амперометрического титрования платины(IV) 0,1 М раствором тиоацетамида в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Экстрагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
ДДТКНА	Pt(7,5)+Ni(10,0);	7,60±0,17	4	0,11	0,014
	Pt(15,0)+Bi(26,0)+Zn(40,0);	14,98±0,39	3	0,16	0,011
	Pt(10,5)+In(22,0)+Tl(17,0)+Co(40,0);	10,2±0,34	4	0,21	0,021
	Pt(16,5)+Fe(24,0)+Cr(40,0)+Th(15,0)+Bi(8,6);	16,07±0,51	5	0,47	0,029
	Pt(20,0)+Bi(20,0)+Co(40,0)+Cu(15,0)+Th(5,0)+Tl(28,0);	20,21±0,56	4	0,35	0,017
ПАН	Pt(17,0)+Bi(18,0);	16,92±0,37	3	0,15	0,009
	Pt(5,5)+In(15,0)+Th(18,0);	5,46±0,20	3	0,08	0,015
	Pt(8,0)+Zn(19,0)+Ru(10,0)+Ni(24,0);	7,60±0,38	4	0,24	0,032
	Pt(5,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Ni(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
	Pt(2,5)+Mn(40,0)+Tl(25,0)+Bi(15,0)+Ni(20,0);	5,50±0,19	5	0,18	0,033
	Pt(20,0)+Th(5,0)+Co(30,0)+Ni(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	20,03±0,41	4	0,26	0,013

Из приведенных результатов (табл. 5.2.) определения платины(IV) раствором ТАА в сложных искусственных смесях гибридным экстракционно-амперометрическим методом видно, что разработанные методики отличаются высокими селективностью, чувствительностью, воспроизводимостью и правильностью.

### 5.2.2. Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения палладия(II) раствором тиоацетамида

Для определения палладия(II) в присутствии больших количеств ионов других металлов, обычно сопутствующих ему в минералах,

сплавах и других объектах, предлагается методика, основанная на предварительном экстракционном отделении палладия(II) и последующем его АТ в полученном экстракте раствором ТАА.

**Экстракция дифенилтиокарбозанатного комплекса палладия(II) и его последующее титрование раствором тиоацетамида.** Нами установлено, что дитизонат палладия полностью экстрагируется  $CCl_4$  при кислотности 0,5-1,0 М НСl. При этом необходимо рассчитать концентрацию используемого для экстракции раствора дитизона в анализируемой пробе, поскольку при более низкой кислотности извлечение палладия(II) неполное, а при более высоком содержании замедляется экстракция. Полученный раствор осторожно нагревают до начала кипения, при этом первоначальная окраска экстракта быстро исчезала, оставалась лишь очень слабая окраска, обусловленная избытком  $CrO_3$  и продуктами его восстановления. После охлаждения анализируемого раствора до комнатной температуры к нему добавляют 2 мл универсальной смеси (рН 1,81) и титруют аликвоту анализируемой пробы 0,001-0,1 раствором М ТАА в зависимости от концентрации Pd(II) при разности потенциалов ( $\Delta E$ ), равной 0,75 В, а затем т.э. находят обычной экстраполяцией прямолинейных участков кривых титрования.

**Экстракция диметилглиоксиматного комплекса палладия(II) и последующее его титрование раствором ТАА:** аликвоту анализируемого раствора, содержащую около 200 мкг палладия(II), помещают в делительную воронку, подкисляют 0,2 М раствором НСl, добавляют 5 мл 0,1 М раствора ЭДТА и 2 мл 1% водного раствора диметилглиоксима, перемешивают и спустя 10 мин экстрагируют палладий(II) двумя порциями хлороформа по 5 мл каждая в течение 1 мин. Нагревают полученную смесь до начала кипения и разрушают избыток диметилглиоксимата (ДМГО) палладия(II) добавляя 30–40 капель насыщенного раствора перманганата калия, растворенного в уксусной кислоте, до желтобурого окрашивания. Затем добавляют 5 мл 2 М раствора хлорида лития в уксусной кислоте и продолжают нагревание в течение нескольких мин. до полного обесцвечивания анализируемого раствора. Охлажденную до комнатной температуры пробу, содержащую Pd(II), титруют амперометрически 0,01 М раствором ТАА по описанной выше методике.

**Экстракция мезитилового комплекса палладия(II) и последующее его титрование раствором тиоацетамида:** к аликвоте анализируемого раствора, содержащего 5-75 мкг палладия(II), добавляют 0,2 г оксида мезитила, затем едким калием и хлороводородной кислотой устанавливают рН 3,0-4,5, разбавляют исследуемый раствор до 50 мл и экстрагируют палладий(II) в течение 1 мин. После разделения фаз экстракт разрушают при нагревании пероксидом водорода, затем собирают в колбу на 25 мл, отбирают аликвоту анализируемого раствора (5-10 мл), создают оптимальные условия для проведения АТ палладия(II) раствором ТАА.

Таблица 5.3.

Результаты гибридного экстракционно-амперометрического титрования палладия(II) 0,1 М раствором тиоацетамида в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Экстрагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
ДТЗ	Pd(2,5)+Bi(18,0);	2,92±0,15	3	0,06	0,021
	Pd(6,5)+In(20,0)+Ni(8,0);	5,46 ±0,20	3	0,08	0,015
	Pd(18,5)+ Ir(25,0)+Bi(25,0)+ +Ru(20,0);	18,53±0,22	4	0,14	0,008
	Pd(8,5)+Mn(40,0)+Ni(15,0)+ +Bi(18,0)+Ru(26,0);	8,05±0,32	4	0,20	0,024
	Pd(10,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+ +Cu(30,0)+Bi(15,0)+Ir(15,0).	10,03±0,25	4	0,16	0,016
ДМГО	Pd(7,0)+Bi(18,0);	6,90±0,37	3	0,15	0,022
	Pd(5,5)+In(15,0)+Th(8,0);	4,86±0,19	3	0,10	0,020
	Pd(5,0)+Ni(20,0)+Th(10,0)+ +Re(22,0);	5.10±0.21	4	0.13	0.025
	Pd(12,5)+Mn(40,0)+Tl(20,0)+ +Bi(18,0)+Fe(20,0);	12,55±0,19	5	0,18	0,014
	Pd(4,0)+Th(5,0)+Co(30,0)+ +Cu(10,0)+Bi(15,0)+Ir(15,0).	4,01±0,13	4	0,08	0,019
Оксид мезитила	Pd(5,0)+Bi(18,0);	4,92±0,25	3	0,10	0,020
	Pd(5,5)+In(15,0)+Ni(8,0);	5,46 ±0,20	3	0,08	0,015
	Pd(13,5)+ Ir(25,0)+Bi(15,0)+ +Ru(20,0);	13,53±0,19	4	0,12	0,010
	Pd(3,5)+Mn(40,0)+Ni(15,0)+ +Bi(15,0)+Ru(20,0);	3,55±0,13	4	0,08	0,023
	Pd(14,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+ +Cu(30,0)+Bi(15,0)+Ir(15,0).	14,03±0,25	4	0,16	0,011

Результаты определения палладия(II) в различных искусственных смесях после его экстракционного разделения представлены в таблице 5.3., что свидетельствует о достаточно высокой правильности и воспроизводимости предлагаемой гибридной экстракционно-амперометрической методики [147].

Из данных таблицы 5.3. видно, что даже очень большие количества исследованных катионов не оказывают мешающего влияния, главным образом, те, которые часто встречаются с палладием в рудах, сплавах и других соединениях, а также можно заключить, что найденные количества палладия(II) соответствуют его введенным содержаниям и ни в одном случае не выходят за пределы доверительного интервала, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей в разработанных методиках.

### **5.2.3. Методика гибридного экстракционно-амперометрического определения золота(III) раствором тиацетамида**

**Экстракция золота(III) дитизоном и последующее его титрование раствором тиацетамида.** Нами разработан новый гибридный экспрессный экстракционно-амперометрический метод определения Au(III), сущность которого заключалась в четырехкратном его экстрагировании  $\text{CHCl}_3$  раствором дифенилтиокарбазона в кислой среде (0,5-1,0 М HCl), а также разрушении небольшого избытка экстракционного реагента и комплекса дитизоната Au сильным окислителем (хромовый ангидрид, перманганат калия, пероксид водорода) и последующем его AT раствором ТАА.

Дифенилтиокарбазон (дитизон)- является одним из самых чувствительных и наиболее широко применяемых в настоящее время реагентов для экстракции золота [148]. Он применяется в чистом виде, растворенном в смеси инертных неводных растворителей  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ .

Возможен и второй вариант: к аликвоте анализируемого раствора, содержащей 5–25 мкг золота(III), добавляют дитизон (ДТЗ), растворенный в смеси хлороформа и тетрахлорметана, неоднократно взбалтывают в делительной воронке в течение 10-25 мин. После разделения фаз экстракт, содержащий золото(III), разрушают дитизонат золота и избыток экстракционного реагента при небольшом нагревании с хромовым ангидридом или пероксидом

водорода, причем первоначальная окраска экстракта быстро исчезает (остается лишь очень слабая окраска, обуславливаемая избытком хромового ангидрида или продуктом его восстановления). После охлаждения анализируемого раствора до комнатной температуры к нему добавляют 2 мл универсального буфера Бриттона–Робинсона (рН 2,62) и титруют 0,001-0,1 М раствором ТАА, в зависимости от концентрации золота в анализируемой пробе, при разности потенциалов ( $\Delta E$ ), на индикаторных электродах, равной 0,75 В и экстраполяцией прямолинейных участков кривых титрования, устанавливают КТТ.

**Экстракция фенилтиомочевинного комплекса золота(III) и последующее его титрование раствором тиоацетамида:** к аликвоте анализируемого раствора, содержащей 5–20 мкг золота(III), добавляют 2 % этанольный раствор фенилтиомочевины (ФТМЧ), прибавляя 0,5-1,0 мл  $\text{CHCl}_3$  и неоднократно взбалтывают в делительной воронке в течение 1-5 мин. Экстракт в присутствии золота окрашен в желтый цвет. После разделения фаз экстракт разрушают при нагревании с хромовым ангидридом, причем первоначальная окраска экстракта быстро исчезает (остается лишь очень слабая окраска, обуславливаемая избытком хромового ангидрида или продуктами его восстановления). После охлаждения анализируемого раствора до комнатной температуры в колбу (25 мл) отбирают аликвоту исследуемой пробы (2-5 мл), добавляют 2 мл универсальный буфер Бриттона–Робинсона (рН 2,62) и титруют 0,001-0,1 М раствором ТАА в зависимости от концентрации золота в анализируемом растворе при разности потенциалов ( $\Delta E$ ), равной 0,75 В.

Как видно из данных таблицы (табл. 5.4), разработанные методики АТ золота(III) раствором ТАА в различных модельных бинарных, тройных и более сложных смесях после его экстракционного отделения отличаются сравнительно высокой точностью и весьма хорошей избирательностью.

Таблица 5.4.

Результаты гибридного экстракционно-амперометрического определения золота(III) раствором тиоацетамида в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях  
( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Экстрагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
ДТЗ	Au(4,0) + Mo (20,0);	4,09±0,13	4	0,08	0,019
	Au(10,5)+Te(12,5)+Mn(10,0);	10,46±0,18	5	0,17	0,016
	Au(10,0)+Cd(20,0)+Th(8,0)+Ni(10,0);	10,14±0,32	5	0,30	0,030
	Au(10,5) + Cd(5,0) + Al(5,0) + + Re(8,0) + Bi(1,45);	10,59±0,65	4	0,37	0,022
	Au(16,0) + Mo(8,0) + La(5,0) + +Bi(14,0)+Cd(5,0)+Rh(100,5);	15,89±1,09	4	0,63	0,030
	Au(4,5)+Ni(2,0)+Mo(4,0)+Fe(5,0)+ +Th(4,0)+Re(5,0) + Bi(1,0);	4,28±0,93	5	0,46	0,020
ФТМЧ	Au(4,0) + Mo (10,0);	4,09±0,21	4	0,12	0,029
	Au(6,0) + Te (2,5) + Mn (10,0);	6,06±0,54	5	0,27	0,032
	Au(10,0)+Cd(10,0)+Th(14,0)+Ni(1,13)	10,94±0,60	5	0,30	0,023
	Au(16,5)+Cd(5,0)+Al(5,0)+ +Re(8,0)+Bi(10,45);	10,59±0,65	4	0,37	0,022
	Au(10,0)+Mo(10,0)+La(5,0)+ + Bi(14,0)+Cd(5,0)+Rh(100,5);	10,89±1,09	4	0,63	0,030
	Au(4,5)+Ni(5,0)+Mo(8,0)+Fe(5,0)+ +Th(14,0)+Re(7,0) + Bi(12,0);	4,08 ± 0,93	5	0,46	0,020

### 5.3. Методики амперометрического определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиоацетамида в реальных природных объектах и промышленных материалах

Ввиду того, что платиновые металлы и золото в природных материалах обычно сопутствуют друг другу, возникла необходимость изучения уровня распространения платиновых металлов [149] и золота в природе для решения важных геохимических, народнохозяйственных и других проблем, а также установления форм нахождения благородных металлов в их основных промышленных источниках, что требует разработки методов их определения в большом числе разнообразных природных объектов: метеоритах, горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами.

На основании проведенных экспериментов по оптимизации условий титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в их индивидуальном состоянии, а также для получения оптимальных оценок селективности их титрования в бинарных, тройных и более сложных смесях были разработаны методики АТ ионов этих металлов раствором ТАА в различных промышленных матери-алах и природных объектах. Основной задачей анализа неорганических материалов с использованием разработанных методов является улучшение их метрологических характеристик, его правильности, селективности и воспроизводимости [150].

Определение Pt, Pd и Au в обогащенных шламах, сплавах, хвостах, спецсплавах, стандартных образцах, изделиях радио- и электронной техники, пигментах и др. материалах было реализовано следующим образом: необходимую навеску анализируемого материала (0,5 г) растворяют в смеси хлорной и азотной кислот (3:2). Для удаления оксидов азота анализируемый раствор трижды упаривают до влажных солей, добавляя концентрированную HCl, затем растворяют в горячей уксусной кислоте, охлаждают и доводят объем пробы до 100 мл хлороформом. После этого берут аликвоту анализируемого раствора и титруют стандартным раствором ТАА.

Возможен и другой способ пробоподготовки: точную навеску анализируемой пробы, отобранную в фарфоровую чашку, растворяют 5,0 мл "царской водки" (в тех случаях, когда имело место образование оксидов металлов, то сначала обрабатывают анализируемую пробу HCl с последующей добавкой HNO<sub>3</sub> до соотношения кислот, адекватного "царской водке"), добавляют по каплям насыщенный раствор нитрита натрия до прекращения выделения газа, упаривают до влажных солей, постепенно добавляя HCl до полного удаления оксидов азота, затем переводят ее в мерную колбу на 50 или 100 мл, после чего набирают аликвоту анализируемого раствора, 2,0 мл универсального буфера с соответствующим рН и приступают к реализации завершающего этапа-титрованию.

Результаты, полученные при анализе реальных природных объектов, содержащих платину, палладий и золото, приведены в таблицах 5.5.-5.8.

Таблица 5.5.

Результаты амперометрического титрования платины(IV) раствором тиоацетамида в стандартных образцах, шламах, хвостах, сплавах и концентратах ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Наименование анализируемого материала	Содержание Pt по паспорту, масс.%	Найдено Pt, масс.%	n	S	S <sub>r</sub>
Концентрат медный КМ-1	0,19	0,18±0,04	5	0,04	0,222
Концентрат медный КМ-1-87	0,90	0,88±0,27	4	0,17	0,193
Серебряно-золотой сплав ЛСП	0,31	0,30±0,04	5	0,04	0,133
Серебряно-золотой сплав ЛСП-4-82	2,11	2,12±1,22	3	0,49	0,231
Серебряно-золотой сплав ЛСП-5-82	1,26	1,28±0,40	4	0,25	0,195
Серебряно-золотой сплав ЛСП-6-82	0,83	0,84±0,27	4	0,17	0,202
Серебряно-золотой концентрат СЗК-01-33	0,56	0,58±0,12	5	0,10	0,172
Шлам медный ШМ-М	0,92	0,90±0,15	5	0,12	0,133
Шлам никелевый ШМ-Н	2,77	2,79±1,41	3	0,57	0,204

Таблица 5.6.

Результаты амперометрического титрования палладия(II) раствором тиоацетамида в стандартных образцах, шламах, хвостах, сплавах и концентратах ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Наименование анализируемого материала	Содержание Pd по паспорту, масс.%	Найдено Pd, масс.%	n	S	S <sub>r</sub>
Сталь легированная АС 45-Г2	0,36	0,38±0,09	5	0,08	0,212
Серебряно-золотой сплав ЛСП-1-82	0,56	0,56±0,07	5	0,06	0,107
Серебряно-золотой концентрат РСЗК-01-33	0,67	0,65±0,08	5	0,07	0,108
Шлам медный ШМ-М	2,77	2,78±0,17	5	0,16	0,056
Шлам никелевый ШМ-Н	1,67	1,63±0,12	5	0,11	0,067

Таблица 5.7

Результаты амперометрического титрования золота(III) раствором тиоацетамида в стандартных образцах, шламах, хвостах, сплавах и концентратах ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Наименование анализируемого материала	Содержание Au по паспорту, масс. %	Найдено Au, масс. %	n	S	S <sub>r</sub>
Концентрат медный КМ-1-87	0,40	0,41±0,03	5	0,0 2	0,04 9
Обогащенный шлам ПЗ-3	5,16	5,22±0,12	4	0,0 8	0,01 4
Серебряно-золотой концентрат РСЗК-01-33	0,67	0,66±0,06	5	0,0 5	0,07 6
Сплав СО-1	1,35	1,37±0,45	3	0,1 8	0,13 1
Ювелирное изделие ЮСК-30-95	0,71	0,72±0,16	4	0,1 0	0,13 9

Из данных таблиц видно, что Pt(IV), Pd(II) и Au(III) вполне реально можно оттитровать в рудах, сплавах, хвостах, шламах, припоях и других материалах, что позволяет предположить о применимости разработанных амперометрических методик определения этих металлов раствором ТАА к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, а также реальных промышленных материалов и природных объектов.

Определение Pt, Pd и Au в реальных объектах выполняли при оптимизированных ранее условиях анализа. Некоторые из полученных результатов анализа стандартных образцов, шламов, хвостов, сплавов и концентратов представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8.

Результаты амперометрического титрования тиоацетамидом платины(IV), палладия(II) и золота(III) в реальных объектах

( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )

Анализируемый материал	Содержание металлов по паспорту, масс. %	Найдено Me, масс. %	n	S	S <sub>r</sub>
Обогащенный шлам ПЗ-1	Pt(1,12)	1,10±0,10	4	0,060	0,054
	Pd(2,27)	2,29±0,12	5	0,096	0,042
	Au(1,81)	1,79±0,10	4	0,061	0,034
Концентрат никелевый КН-1	Pt(8,6)	8,55±0,14	4	0,094	0,011
	Pd(30,0)	31,09±0,30	4	0,186	0,006
	Au(0,84)	0,86±0,19	3	0,080	0,093
Жильная сульфидная медно-никелевая руда Ж-3	Pt(1,16)	1,13±0,14	4	0,089	0,079
	Pd(5,64)	5,82±0,13	5	0,122	0,021
	Au(0,12)	0,14±0,31	4	0,030	0,214
Ювелирное изделие ЮСК-30-95	Pt(0,17)	0,15±0,11	4	0,012	0,071
	Pd(0,78)	0,75±0,03	5	0,021	0,028
	Au(0,71)	0,69±0,95	4	0,060	0,087
Хвост обогащенный ХО-1-92	Pt(0,43)	0,46±0,050	4	0,04	0,045
	Pd(0,84)	0,88±0,06	4	0,07	0,145
	Au (0,07)	0,066±0,004	5	0,004	0,061
Сплав ПСП-1-82	Pt(0,37)	0,35±0,02	5	0,024	0,069
	Pd(0,26)	0,23±0,02	4	0,018	0,078
	Au(0,83)	0,84±0,05	5	0,039	0,046
Файнштейн ФШТ-30	Pt(19,0)	17,7±1,9	3	0,76	0,439
	Pd(101,01)	104±3,0	3	1,21	0,012
	Au(2,80)	2,72±0,75	4	0,47	0,170
Вкрапленные сульфидные медно-никелевые руды ВТ-1	Pt(2,55)	2,28±0,43	4	0,27	0,12
	Pd(6,40)	6,46±0,038	5	0,035	0,006
	Au(0,26)	0,28±0,025	4	0,016	0,056

Статистическая обработка полученных результатов проведена в соответствии с известными в литературе приемами и процедурами [151-154]. Из которых видно, что между аттестованными и найденными содержаниями платины, палладия и золота разработанными амперометрическими методиками при проверке по  $t_{0,95}$  статистикам значимых систематических расхождений не обнаружено, что свидетельствует о правильности и воспроизводимости полученных данных.

Таким образом, применение метода АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА позволяет достаточно быстро и весьма точно решать задачу определения этих элементов в самых разнообразных и сложных по составу материалах металлургического производства, хвостах, стандартных образцах, ювелирных изделиях, электронной технике и органических объектах, содержащих исследованные металлы. При содержаниях Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в микроколичествах АТ можно считать одним из перспективных методов определения названных металлов в неорганических и органических материалах, особенно когда нормируется их содержание. В этом отношении АТ может конкурировать с пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией, фотометрией и полярографией.

#### **5.4. Конкуренентоспособность разработанных амперометрических методик определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида**

Для установления конкурентоспособности предлагаемых методик определения благородных металлов раствором ТАА и с целью оценки степени надежности и достоверности полученных результатов были сравнены некоторые метрологические характеристики и аналитические параметры разработанных нами амперометрических методик с таковыми, полученными другими независимыми способами и разными исследователями [155-158].

В качестве примера в таблице 5.9. приведены результаты определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами различных органических реагентов и неорганических соединений оптическим, атомно-эмиссионным

Таблица 5.9

Оценка конкурентоспособности разработанных амперометрических методик определения платины, палладия и золота раствором тиоацетамида ( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )

Содержание металлов в анализируемой смеси, %	Метод определения, найдено Me, %				n	S	S <sub>r</sub>
	Амперометрическим *	Оптическим	Атомно-эмиссионной спектрометрией	Кондуктометрическим			
Pt(1,94)+Ni(69,52)+Cd(32,28)	1,906±0,032	1,899	1,78	0,209	5	0,035	0,018
Pt(3,98)+Bi(37,54)+Ni(31,01)+ +Cd(3,96)+Mn(27,09)	3,985±0,051	3,823	3,885	3,961	4	0,032	0,008
Pt(5,54)+Ru(28,54)+Cd(1,39)+ +Bi(50,32)+Re(0,963)+Ni(16,19)	5,569±0,069	5,601	5,520	5,571	5	0,064	0,011
Pd(0,194)+Bi(69,52)+Cd(32,28)	0,190±0,041	0,199	0,201	0,209	5	0,038	0,201
Pd(2,398)+Co(37,54)+Ni(31,01)+ +Cd(3,96)+Mn(27,09)	2,389±0,051	2,372	2,421	2,361	4	0,034	0,014
Pd(1,592)+Lu(28,54)+Cd(1,39)+ +Bi(50,32)+Ru(0,963)+Ni(16,19)	1,601±0,048	1,671	1,572	1,569	5	0,044	0,027
Au(0,252)+Zn(70,35)+Co(29,3)	0,250±0,098	0,241	0,254	0,243	4	0,062	0,248
Au(1,370)+Co(40,82)+Bi(10,24)+ +Fe(48,47)	1,369±0,075	1,358	1,360	1,364	5	0,071	0,052
Au(2,508)+Cd(60,38)+Ba(15,17)+ +Zn(11,32)+Bi(12,62)	2,507±0,100	2,503	2,604	2,497	4	0,063	0,025
Литература	155	156	157	158			

\*Разработанным методом

спектрометрическим и кондуктометрическим методами в разных по природе и составу реальных природных объектах и промышленных материалах.

Как видно из данных таблицы, предлагаемые нами амперометрические методики определения благородных металлов раствором ТАА по экспрессности, чувствительности, правильности и воспроизводимости, а также нижним границам определяемых содержаний металлов несколько не уступают существующим и широко применяемым методам, а по некоторым метрологическим параметрам даже превосходят широко используемые на практике производственных лабораторий различных производств методики.

\* \* \*

Из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что для достижения поставленной цели и решения намеченных задач проведено измерение электропроводности титруемых сред и определены рН растворов, изучено вольтамперометрическое поведение ТАА изученных металлов и их комплексов, показаны аналитические возможности используемого реагента, при этом установлены различные аспекты АТ ионов благородных металлов, как в индивидуальных, так и их модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, а также проведен анализ стандартных образцов, сплавов, хвостов, шламов, ювелирных изделий и материалов органического происхождения содержащих исследованные благородные металлы, при оптимизации условий титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА было установлено, что для эффективного повышения избирательности разработанных амперометрических методов можно успешно пользоваться варьированием не только кислотности исследуемой среды, фонового электролита и буферной смеси, но также и природы применяемых инертных и протолитических растворителей.

В этом аспекте особенно интересна и ценна разработка гибридных экстракционно-амперометрических методов определения благородных металлов раствором ТАА, отличающихся высокими селективностью и нижними границами определяемых содержаний металлов.

Как показали экспериментальные данные, выявленные при этом зависимости, закономерности и установленные корреляции при АТ благородных металлов раствором ТАА с помощью амперометрической установки вполне возможно, в то же время характерно еще и то обстоятельство, что разработанные амперометрические методики более экспрессны и чувствительны, а полученные при этом данные точны, достоверны и надежны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Важность благородных элементов и необходимость их в науке, технике, медицине, экологии и других областях народного хозяйства стали основой разработки новых актуальных, доступных, недорогих, импортзамещающих методик их определения с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.
2. Изучено вольтамперометрическое поведение тиацетамида и его металло-комплексов на платиновом микродисковом аноде и показана возможность его использования в качестве аналитического реагента на ионы Pt, Pd и Au, при этом установлено, что потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) окисления деполаризатора находится в области 0,50-1,0 В, в зависимости от природы и концентрации фоновых электродов и буферных смесей.
3. Показано, что электроокисление тиацетамида на платиновом дисковом микроаноме сопровождается отдачей одного электрона, с необратимым и диффузионным по природе предельным анодным током, находящемся в прямопропорциональной зависимости от концентрации реагента в области  $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, что послужило основой разработки методик амперометрических титрований Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором тиацетамида.
4. С целью оптимизации условий титрования исследовано влияние напряжения, подаваемого на платиновые индикаторные (рабочие) электроды, природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, посторонних мешающих катионов, анионов и комплексообразующих соединений на вид электрохимических кривых и результаты амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) стандартным раствором тиацетамида.
5. На основе применения тиацетамида в качестве специфического аналитического реагента на ионы некоторых благородных элементов и неадекватности влияния природы и концентрации используемых фоновых электролитов и буферных смесей достигнуты высокая селективность и точность методик амперометрических титрований Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА, подтвержденное анализом модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, а также стандартных

образцов, сплавов, хвостов, шламов, ювелирных изделий, продуктов радио- и электронной техники с  $C_H$  на уровне  $n \cdot 10^{-2}$  -  $n \cdot 10^{-5}$  %.

6. Оценка конкурентоспособность разработанных амперометрических методик определения исследованных благородных металлов раствором ТАА при анализе различных природных объектов и промышленных материалов.

Некоторые из разработанных нами методик и полученных результатов испытаны и предложены к внедрению в практику анализа лабораторий различных производств г. Ташкента и других регионов Республики Узбекистан, а также в учебный процесс кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета НУУз им. Мирзо Улугбека, кафедры химии-экологии и методики ее обучения факультета Природоведения ДГПИ им. А.Кадырий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чулкина Л.С., Синякова С.И., Заринский В.А. Использование плёночной вольтамперометрии для определения микроколичеств платины.// Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. №6. С. 1221-1223.
2. Гавва Н.Ф., Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое определение платины(IV) в сульфатных растворах с использованием тиомочевины.// Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 9. С. 1780-1783.
3. Гавва Н.Ф., Захаров В.А., Сонгина О.А. Амперометрическое определение платины(IV) и платины(II) с помощью тиомочевины.// Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1334-1337.
4. Захаров В.А., Гавва Н.Ф., Сонгина О.А. Иодометрическое определение платины(IV) амперометрическим методом.// Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. №4. С. 746-750.
5. Заринский В.А., Чулкина Л.С. Инверсионный вольтамперометрический метод определения платины в производственных растворах.// Заводск. лаборатория. 1977. №2. С. 148-150.
6. Захаров В.А., Бектурова Г.Б., Сонгина О.А. Амперометрическое определение платины(II) броматом калия.//Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 4. С. 755-757.
7. Дакашев А.Д. Потенциометрическое титрование платины(IV) таллием(I).// Заводск. лаборатория. 1985. Т. 11. №6. С. 1132-1134.
8. Демкин А.М., Кабанова О.Л. Кулонометрическое определение при контролируемом потенциале миллиграммовых количеств Pt(II) и Pt (IV).// Заводск. лаборатория. 1986. Т. 41. №1. С. 111-115.
9. Демкин А.М. Кулонометрическое определение Pt и Fe при контролируемом потенциале. // Заводск. лаборатория. 1986. Т. 41 №8. С. 1473-1475.
10. Демкин А.М., Голубова Е.А., Кабанова О.Л., Волкова Г.В., Пономарева Г.С. Определение платины методом вольтамперометрии с медленной разверткой потенциала на платиновом электроде с большой поверхностью.// Заводск. лаборатория. 1989. Т. 44. №5 С. 893-898.
11. Майстренко В.Н., Кузина Л.Г, Амирханова Ф.А., Муринов Ю.И. Вольтамперометрическое определение платины(IV) и иридия(IV) после экстракционного концентрирования на угольном пастовом электроде.// Заводск. лаборатория. 1989. Т. 44. №9. С. 1658-1661.
12. Машкина С.В., Будников Г.К., Бейлина Т.В., Улахович Н.А. Извлечение платины и палладия легкоплавкими экстрагентами для вольтамперометрического определения в медно-никелевых рудах.// Заводск. лаборатория. 1989. №10. С. 4-6.
13. Майстренко В.Н., Амирханова Ф.А., Кузина Л.Г, Резник Л.Б., Муринов Ю.И. Кулонометрическое титрование иридия(IV) и платины(IV) в аминосульфидных экстрактах.// Заводск. лаборатория. 1990. Т. 45. №1. С.131-135.
14. Машкина С.В., Улахович Н.А., Будников Г.К., Стурис А.П., Ашакс Я.В., Янсон Г.Э. Влияние среды на кинетику электровосстановления и вольтамперометрическое определение хелатов платины и палладия.// Заводск. лаборатория. 1991. Т. 46. №4. С. 770-771.

15. Демкин А.М. Электрохимическое поведение и кулонометрическое определение платины в присутствии золота и серебра.// Заводск. лаборатория. 1991. Т. 46. №8. С. 1563-1567.
16. Коваленко Н.Л., Гризан Н.В. Кулонометрическое определение Pt(II) в соединениях Pt(IV).// Заводск. лаборатория. 1991. Т. 46. №8. С. 1568-1572.
17. Каримов А.Н., Захаров В.А., Плескач Л.И., Бекмухаметова Ф.С., Шарипова Н.С. Электрохимическое концентрирование платины на различных электродах в ультрозвуковом поле.// Заводск. лаборатория. 1991. Т. 46. №10. С. 1938-1942.
18. Бардин М.Б., Ляликов Ю. С. Амперометрическое титрование палладия при помощи некоторых органических реактивов с применением вращающегося платинового электрода.// Журн. аналит. химии. 1957. Т. 12. № 3. С. 390-394.
19. Ивонина О.М. Амперометрическое титрование палладия 1,2-циклогександиондиоксимом.// Журн. аналит. химии. 1964. Т.19 №3. С. 644-645.
20. Бардин М.Б., Баландина Н.С., Тодорова Г.И. Амперометрическое определение палладия при помощи тиомочевины с применением вращающегося платинового электрода.// Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 10. С. 1228-1232.
21. Сонгина О.А., Оспанов Х.К., Рождественская З.В., Гутермахер Т.К. Амперометрическое титрование серебра и палладия раствором унитола.// Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 8. С. 1170-1173.
22. Рао А.Л.Дж., Пури Б.К. Амперометрическое титрование палладия при помощи пиридина и 2,2'-дипиридила.// Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26 № 1. С. 183-185.
23. Аришкевич А.М., Пицык О.И., Заморская Т.В., Усатенко Ю.И. Ускоренное амперометрическое определение палладия в ваннах палладирования.// Заводск. лаборатория. 1970. №3. С. 265 – 267.
24. Супрунович В.И., Величков В.В., Усатенко Ю.И. Дифференцированное определение палладия и повышение эффективности химического состава материалов. М.; Химия. 1972. С. 123 – 125.
25. Захаров В.А., Сонгина О.А., Айтхожаева Т.А. Амперометрическое титрование палладия(II) ферроцианидом калия.// Журн аналит. химии. 1974. Т. 29. № 6. С. 1130-1133.
26. Захаров В.А., Айтхожаева Т.А. Амперометрическое определение Pd роданидом калия// Заводск. лаборатория. 1975. Т. 41. №2. С.164–165.
27. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Костылев В.С., Надольский М.Я. Применение диэтилдитиокарбамина натрия для амперометрического титрования палладия(II) с двумя индикаторными электродами в неводных средах.// Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 5. С. 929-934.
28. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Костылев В.С. Применение рубановодородной кислоты для амперометрического титрования Pd(II) с двумя индикаторными электродами в неводной среде.// Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 9. С. 1791-1794.
29. Шевченко Ю.И. Тиоксин в анализе некоторых благородных металлов// Автореферат дисс. канд. хим. наук. Днепропетровск, 1980. С. 16–20.

30. Геворгян А.М., Хадеев В.А., Костылев В.С., Тавадян А.А. Титрование Pd(II) в ледяной уксусной кислоте // Докл. АН УзССР. 1982. №8. С. 42-43.
31. Рао А.Л.Дж., Гупта Уша., Сингх Махан. Полярографическое определение таллия, никеля, палладия, индия и других металлов на различных фоновых электролитах. 1983. Т. 38. №2. С. 227-232.
32. Захаров В.А., Заботин П.И., Друзь С.В., Акулов Г.В. Амперометрическое определение палладия в катализаторах // Заводск. лаборатория. 1985. Т. 51. №8. С. 2 – 4.
33. Артемьева Е.Б., Надежина Л.С., Филановский Б.К. Определение Pd методом инверсионной вольтамперометрии с применением электрода из стеклоуглерода в присутствии ртути // Заводск. лаборатория. 1987. Т.42. №11. С.2010 –2012.
34. Рахманько Е.М., Старобинец Г.А., Седнев Ю.М., Гулевич А.А. Потенциометрическое определение палладия в электролитах. НИИ физико – химических проблем БГУ. Минск. // Заводск. лаборатория. 1988. №8. С.12-14.
35. Широкова В.И., Кабанова О.Л. Вольтамперометрия азидокомплексов палладия(IV) на стеклоуглеродном электроде // Заводск. лаборатория. 1989. Т. 44. №6. С.1074-1079.
36. Васильев В.А., Гурьев И.А. Потенциометрическое определение Pd в электролитах с помощью жидкостного ионо–селективного электрода. // Заводск. лаборатория. 1989. №10. С.8-9.
37. Врублёвская Т.Я., Лыс О.Я., Дорошенко И.Н., Копач Н.В. Потенциометрическое определение серебра и палладия в сложных органометаллических композициях. // Заводск. лаборатория. 1990. Т.45. №5. С.1023-1026.
38. Широкова В.И., Кабанова О.Л. Вольтамперометрия и кулонометрия азидокомплексов Pd(IV) с медленной разверткой потенциала с применением стеклоуглеродного электрода-тигля. // Заводск. лаборатория. 1990. Т.45. №9. С. 1807-1813.
39. Широкова В.И., Кабанова О.Л. Кулонометрия палладия при контролируемом потенциале с использованием стеклоуглеродного электрода-тигля. // Заводск. лаборатория. 1990. Т. 45. №11. С. 2197- 2203.
40. Закиева Д.З., Улахович Н.А., Галяметдинов Ю.Г., Будников Г.К. Избирательное определение палладия(II) с помощью угольно-пастового электрода, модифицированного жидкокристаллическими азометинами. // Заводск. лаборатория. 1991. Т. 46. №10. С. 2093-2095.
41. Брайнина Х.З., Цымбал М.В., Темердашев З.А. Вольтамперометрическое определение Pd(II) на модифицированном разными способами графитовом электроде. // Заводск. лаборатория. 1992. Т. 3. №10. С. 11-13.
42. Супрунович В.И., Величков В.В., Шевченко Ю.И., Песчанская И.В., Шамсеева Н.А. Каталитические действия некоторых многовалентных элементов, используемые для АТ с помощью 8-меркаптохинолина // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. №6. С. 1080 – 1083.
43. Рейшахрит Л.С., Сухобокова Н.С. Амперометрическое титрование золота гидрохиноном. // Журн. аналит. химии. 1957. Т. 12. № 1. С. 146-148.

44. Усатенко Ю.И., Сухоручкина А.С. 2,4-дитиобиурет и 1-фенил-2,4-дитиобиурет – новые реагенты для амперометрического титрования.// Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18. № 12. С. 1447-1451.
45. Пащенко А.И., Сонгина О.А. О полярографическом поведении и об амперометрическом определении золота на вращающемся платиновом проводном электроде.// Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 3. С. 303-306.
46. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Арутюнян А.А. Висмутолы как аналитические реагенты.// Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 6. С. 1256-1259
47. Чуйко Т.В., Аришкевич А.М., Тулюпа Ф.М. Амперометрическое определение золота(III) 3-этил-2,6-димеркапто-1,4-тиопираном.// Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 4. С. 671-674.
48. Супрунович В.И., Шевченко Ю.И. Исследование взаимодействия золота(III) с 8-меркаптохинолином в уксуснокислых средах.// Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 9. С. 1738-1743.
49. Баровский Е.С., Рахманько Е.М., Старобинец Г.А. Потенциометрическое определение золота в электролитах с применением ионоселективных электродов.// Журн. аналит. химии. 1985. Т. 11. № 8. С. 1433-1437.
50. Бедрик Л.Д., Оганесян Л. Б. Кулонометрическое определение золота при контролируемом потенциале в золото–платиновых сплавах.// Журн. аналит. химии. 1985. Т. 11. № 9. С.1-2.
51. Майстренко В.Н., Амирханова Ф.А., Кузина Л. Г., Резник Л. Б., Муринов Ю.И. Потенциостатическое кулонометрическое определение золота в сульфидных экстрактах.//Журн. аналит. химии.1988. Т. 43. № 5. С. 823-826.
52. Супрунович В.И., Шевченко Ю.И., Богданов В.А., Барер О.А., Якович В.В. Использование комплексообразования в системе золото-тиокарбамид-8-меркаптохинолин для титриметрического определения золота в белых сплавах. // Журн. аналит. химии. 1990 Т. 45. № 2. С. 361-366.
53. Маркова И.В. Потенциостатическая кулонометрия золота на электродах из стеклоуглерода и углеродной ткани. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 8. С. 1557-1561.
54. Маркова И.В. Определение золота методом кулонометрии при контролируемом потенциале в присутствии Cu, Ag, Pt, Pd. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 513-517.
55. Демкин А.М. Определение золота, серебра и меди в сплавах на основе золота с применением потенциостатической кулонометрии. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 6. С. 649-656.
56. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии./ М.; Химия. 1982. 264 с.
57. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия./ М.: Высш. шк.1984. 519 с.
58. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия./ М.; Высш. шк. 1988. 496 с.
59. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А. Амперометрическое титрование металло-ионов в неводных растворах. 1. Титрование комплексоном III в среде безводной уксусной кислоты// Деп. в ВИНТИ №5631-73. от 12.03.73.

60. Будницкая Е.А., Лейкис Д.И., Севастьянов Э.С., Шурпач А.И. Установление количества электричества для определения числа электронов при электролизе органических соединений. *Электрохимия*. 1996. №2. С.501-509.
61. Виноградова Е.Н., Галлай З.А., Финогенова З.М. Методы полярографического и амперометрического анализа./ М.; Изд-во МГУ. 1963. 299 с.
62. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа./ М.; Высш. шк. 1975. 295 с.
63. Кальтгофф И.М., Лингейн Дж. Дж. Полярография./ М.-Л.; Государственное научно-техническое изд-во химической литературы. 1948. 507 с.
64. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.; Химия. 1979. 204 с.
65. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А. Биамперометрическое титрование индия и меди комплексом III в неводной среде// Заводск. лаборатория. 1976. Т. 42. №6. С. 646–648.
66. Анисимов С.М., Шулаков П.Г., Фирсова И.Н., Мартынова Г.И. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра./ М.; Metallurgizdat. 1960. 253 с.
67. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе./ М.; Металлургия. 1977. 400 с.
68. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.Ш., Бельский И.К. Аналитическая химия платиновых металлов./ М.; Наука. 1972. 613 с.
69. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов./ 1-я кн., М.; Мир. 1969. 400 с.
70. Верховский В.Н., Смирнов А.Д. Техника химического эксперимента./ М.; Просвещение. 1975. 383 с.
71. Рао А.Л.Дж., Пури Б.К. Амперометрическое титрование палладия(II) при помощи пиридина./ *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28. №1. С. 183 – 185.
72. Пилипенко А.Т., Середа И.П. Амперометрическое определение палладия йодидом калия./ *Укр. хим. журн*. 1961. Т. 27. №2. С. 257 – 260.
73. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А., Иволина О.М., Прокофьева И.В., Федоренко А.Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота./ М.; Наука. 1965. 312 с.
74. Пшеницын Н.К., Юзько М.И., Сальская Л.Г. Анализ благородных металлов./ Изд-во АН СССР. 1959. 314 с.
75. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах./ М.; Химия. 1965. 310 с.
76. Петрянов-Соколов И.В., Станцо В.В., Черненко М.Б. Популярная библиотека химических элементов./ М.; Наука. Ч.2. 1983. 575 с.
77. Авилов В.М., Косова В.В. Анализ благородных металлов./ М.; АН СССР. 1959. 156 с.
78. Stock J.T. *Amperometric titration*./ New York. 1971. 730 p.
79. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мухамеджанова Д.В. Вольтамперометрическое поведение диэтилдитиокарбамината натрия на

- платиновом аноде в среде диметилформамида// Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №10. С. 2026 – 2028.
80. Геворгян А.М. Амперометрическое титрование ионов металлов различными хелатообразующими реагентами. Дисс. ... д-ра химич. наук. Ташкент. 1990. 427 с.
81. Денеш И. Титрование в неводных средах./ М.: Мир. 1971. 413 с.
82. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии./ М.: Химия. 1983. 235 с.
83. Геворгян А.М., Костылёв В.С., Новгородова Н.Ю. Вольтамперное поведение рубеанаводородной кислоты на платиновом дисковом микроаноде в диметилформамиде. Тезисы докл. III Всесоюзного совещания по «Полярографии». Днепропетровск. 1984. Т. 2. С. 36-37.
84. Геворгян А.М., Хадеев В.А., Талипов Ш.Т., Костылев В.С. Анодные вольтамперные кривые окисления тионалида на платиновом микроаноде в пропаноле// Узб. хим. журн. 1981. №3. С. 22 – 24.
85. Геворгян А.М., Шнайдер Н.В., Цагараев Э.Т., Тавадян А.С. Определение числа электронов при электроокислении ЭДТА в неводных средах// Докл. АН УзССР. 1984. №10. С. 37 – 38.
86. Muller W., Sieverts A. Gervichtsanalytische, colorimetrische und spectralanalytische Verfahren zur Bestimmung von Cadmium, Cupfer, Eizen und Blei in Zink// Spectrochim. Acta. 1983. V. 1. №4. P. 332 – 351.
87. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мирзоян И.И. Вольтамперные кривые окисления тионалида на платиновом микроаноде в ледяной уксусной кислоте// Депонир. в ВИНТИ № 4616-81 от 24.09.81. С. 1 – 3.
88. Иванчев Г. Дитизон и его применение. / М.; Иностранная литература. 1961. 540 с.
89. Рекомендации по терминологии и номенклатуре метрологических характеристик анализа вещества.// Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. №6. С. 1080 – 1083.
90. Зелигер Г.Я. О двух ошибочных рекомендациях по обработке экспериментальных данных.// Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №6. С. 1219–1221.
91. Алексеев Р.Н., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа./ М.: Атомиздат. 1972. 185 с.
92. Каплан Б.Я., Филимонова Л.Н. Особенности метрологии аналитического контроля производства редких металлов и полупроводниковых материалов.// Заводск. лаборатория. 1987. Т. 53. №6. С. 14-16.
93. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества./ М.: Физматгиз. 1960. 430 с.
94. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии./ М.; Мир. 1960. 247 с.
95. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента.// М.; Наука. 1971. 192 с.
96. Бланк А.Б. О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения.// Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. №1. С. 5–9.
97. Егер Э., Залкинд А. Методы измерения в электрохимии. М.; Мир. 1977. 575 с.

98. Бокрис Д.Ж. Некоторые проблемы современной электрохимии. М.; ИЛ. 1958. 316 с.
99. Конвей Б. Современные аспекты электрохимии. М.; Мир. 1967. 415 с.
100. Парсонс Р. Некоторые проблемы современной электроаналитической химии. М.; ИЛ. 1978. 294 с.
101. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.; Химия. 1987. 314 с.
102. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.; Высшая школа. 1975. 346 с.
103. Гилвади Е., Конуэй Е. Современные аспекты электрохимии. М.; Мир. 1997. 291 с.
104. Фрумкин А.Н., Григорьев Н.Б., Багоцкая И.А. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.; Мир. 1965. 234 с.
105. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.; Наука. 1968. 326 с.
106. Баркер Дж., Нурнберг Х., Кольцан Ж. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.; Мир. 1998. 412 с.
107. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. / М.; Мир. 1965. 559 с.
108. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.; Физматгиз. 1959. 375 с.
109. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.; Мир. 1967. 380 с.
110. Плесков Ю.В., Филипповский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.; Наука. 1982. 286 с.
111. Баркер Дж., Гарднер А. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.; Мир. 1965. 324 с.
112. Лазаренко-Маневич Р.М. Итоги науки. Электрохимия. М.; Наука. 1992. 57 с.
113. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.; МГУ. 1972. 238 с.
114. Майрановский С.Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.; Наука. 1966. 287 с.
115. Бенсон С.В. Основы химической кинетики. М.; Мир. 1994. 328 с.
116. Гроот С.Р. Термодинамика необратимых процессов. М.; Наука. 1986. 276 с.
117. Гохштейн Я.П. Использование вращающегося твердого электрода. М.; Наука. 1987. 239 с.
118. Занько А.М., Геллер Б.А., Манусова Ф.А. Закономерности, выявленные при количественной полярографии и вольтамперометрии между концентрацией определяемого компонента и диффузионным током. М.; Наука. 1977. 298 с.
119. Лайтинен Г.А., Кальтгофф И.М. Использование вращающегося твердого электрода в электрохимии. М.; Наука. 1979. 315 с.
120. Скобец Е.М., Кавецкий Н.С. Использование электродных процессов при определении адсорбционного кислорода на поверхности электрода. М.; Химия. 1987. 334 с.
121. Стромберг А.Г., Маркачева Т.М. Обработка поверхности электродов для получения правильных и воспроизводимых результатов. М.; Химия. 1984. 224 с.

- 122.Стромберг А.Г. Определение потенциалов выделения кислорода и водорода с помощью переменной поляризации электрода. М.; Химия. 1986. 285 с.
- 123.Левич В.Г. Определение предельных токов с помощью вращающегося дискового электрода. М.; Мир. 1968. 198 с.
- 124.Левич В.Г.Использование уравнения гидродинамики при определении некоторых физико-химических параметров.М.; Мир. 1963. 205 с.
- 125.Адамс А.Б. Использование карбидных электродов в электрохимии. М.; Мир. 1989. 278 с.
- 126.Кальвода Р., Смолер И. Использование карбидо-танталовых электродов при определении экотаксикантов в объектах окружающей среды. М.; Мир. 1988. 289 с.
- 127.Терещенко П.Н. Применение графитовых электродов при анализе объектов окружающей среды. М.; Наука. 1991. 312 с.
- 128.Майрановский С.Г., Нейман М.Б. Создание угольно-пастовых электродов и их использование в электрохимии. М.; Химия. 1987. 281 с.
- 129.Нернст А.Г. Уравнение Нернста и его физико-химические возможности. М.; Мир. 1971. 286 с.
- 130.Эйкен А.В. Зависимость толщины слоя жидкости от изменения скорости движения раствора. М.; Мир. 1969. 306 с.
- 131.Левич.В.Г. Количественная теория диффузии в движущейся жидкости. М.; Мир. 1965. 269 с.
- 132.Фрумкин А.Н. Изменение скорости диффузии в зависимости от граничного слоя. М.; Наука. 1976. 314 с.
- 133.Феоктистов А.Г., Жданов С.И. Использование дискового электрода при определении разряда катиона на его поверхности. М.; Химия. 1986. 282 с.
- 134.Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.-М.:Химия.1979. С. 230-236
- 135.Фишер А.К., Шлейхер А.Н. Электрохимический анализ. М.; Химия. 1977. 315 с.
- 136.Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Алламбергенов Б.А. Амперометрическое титрование платины, палладия и золота раствором тиоацетамида.// Фарм. журн. 2010. № 2. С. 31-33.
- 137.Петрянов-Соколов И.В. Популярная библиотека химических элементов. М.; Наука. 1983. 570 с.
- 138.Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А., Иволина О.М., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Федорова А.Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.; Наука. 1965. 312 с.
- 139.Яцимирский К.Б. Анализ благородных металлов.Тез. докл. на 6-м Всесоюзном совещании по анализу благородных металлов. М.; Наука. 1983. 240 с.
- 140.Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. М.; Наука.1983. 293 с.
- 141.Анисимов С.М., Гомитов К.Л., Карбская О.В. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М.; Наука.1980. 171 с .
- 142.Бардин М.Б., Шапиро В.Н. Анализ металлов платиновой группы и золота. Материалы второго совещания по полярографии платиновых элементов. Казань.1982. С. 9-11.

143. Бардин М.В., Ляликов В.Н., Темялко В.С. Анализ благородных металлов. М., АН СССР. 1979. С. 81-83.
144. Пшеницын Н.К., Юзько М.И. Анализ благородных металлов. М.; АН СССР. 1979. С. 37-39.
145. Пшеницын Н.К., Сальская Л.Г. Методы анализа платиновых металлов. М., Наука. 1974. С. 3-5.
146. Юфа Т.П., Ченцова М.А. Анализ благородных металлов. М.; Наука. 1979. С. 171-175.
147. Фирсова И.Н., Рысева Т.В. Анализ благородных металлов. М.; Наука. 1985. 206 с.
148. Фирсова И.Н., Рысева Т.В., Савчукова М.Г., Потылица И.Г. Анализ благородных металлов. М.; Наука. 1985. 199 с.
149. Сильниченко В.Г., Долинина О.Е. Экстракция платиновых металлов в гидрометаллургии. М.; Наука. 1987. 310 с.
150. Сеницын Н.М. Экстракционное отделение металлов платиновой группы и золота. М.; Наука. 1991. 314 с.
151. Бланк А.Б. Некоторые аспекты определения предела обнаружения в электрохимических методах исследования. // Журн. аналит. химии. М.; 1962. Т.17. № 8. С. 1040-1048.
152. Хикс С.К. Основные принципы планирования эксперимента. М.; Мир. 1968. 296 с.
153. Кольтгоф И.М., Стангер В.А. Объемный анализ. Определение благородных металлов. М.; Мир. 1972. 314 с.
154. Фишер Р.А. Статистические методы для исследователей, занимающихся определением благородных элементов. М.; Мир. 1988. 287 с.
- Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов./ 2-я кн., М.; Мир. 1969. 399 с.
156. Авилов В.М., Косова В.В. Анализ благородных металлов./М.: АН СССР. 1969. 156 с.
157. Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб.// Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 6. С. 611-619.
158. Басова Е.М., Бондарева Л.Г., Иванов В.М. Определение палладия в платиновых концентратах ионо-парной ВЭЖК.// Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1712-1720.

