

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

На правах рукописи

УДК 543.25:542.92:541.13:541.8

ЯХШИЕВА ЗУХРА ЗИЯТОВНА

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА
ТИОАЦЕТАМИДОМ**

02.00.02 – Аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Т а ш к е н т - 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии
химического факультета Национального университета Узбекистана
имени Мирзо Улугбека

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Геворгян Арцвик Мехакевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кабулов Баходир Джаббарович
кандидат химических наук, доцент
Смаглюк Надежда Григорьевна

Ведущая организация: Институт общей и неорганической
химии АН РУз.

Защита состоится 12 октября 2011 года в 14⁰⁰ часов на
заседании Объединенного специализированного совета Д 067.02.09 при
Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу:
100174, г. Ташкент, Вузгородок, химический факультет, аудитория 225.
Телефон: (998-71) 214-52-36, факс: (+998-71) 246-53-21, 246-02-24.
e-mail: rector@nuuz.uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального
университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу:
100174, г. Ташкент, Вузгородок

Автореферат разослан 10 сентября 2011 года

**Ученый секретарь Объединенного
специализированного совета**
кандидат химических наук

С. Рахмонов

А.Х. Хаитбоев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Важность платиновых металлов и золота в науке, технике, промышленности и народном хозяйстве огромна, поскольку они обладают уникальными свойствами и оригинальными характеристиками.

Металлы платиновой группы и золото используют в качестве катализаторов в химической промышленности, автомобилестроении, электротехнике, стоматологии, производстве ювелирных изделий, стекольной промышленности и производстве важных для техники и народного хозяйства микроприборов.

Кислотоустойчивость, термостойкость, коррозионная устойчивость и другие свойства сделали платиноиды и благородные элементы незаменимыми в производстве лабораторных оборудований, изготовлении контактов различных высокоточных радио- и электронных приборов, в производстве искусственных и синтетических волокон, в медицине для терапии злокачественных опухолей и химиотерапии новообразований, а в зубопротезной технике используются для изготовления протезов и зубных коронок.

Ввиду небольшого содержания Pt, Pd, Au и их сплавов в природе их применяют только в тех случаях, когда они незаменимы другими металлами и соединениями, поэтому необходимо детальное изучение распространения этих элементов в природе, для решения важных геохимических проблем и установления форм их нахождения в промышленных источниках, что требует разработки новых методов их определения в горных породах, рудах силикатной природы, сульфидных медно-никелевых рудах и других минералах.

С другой стороны 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, экологии, 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 широкое применение в быту, технике, экологии и различных областях народного хозяйства, особенно в медицине, бытовой химии и парфюмерии.

Из существующих тиаомидов наиболее универсальным, доступным, дешевым и быстро взаимодействующим почти со всеми металлами сероводородной группы и сернистого аммония является тиаоацетамид (ТАА). Поэтому нами было исследовано и показана возможность его использования в качестве селективного и подходящего аналитического реагента на ионы металлов платиновой группы и золота.

Учитывая все преимущества и достоинства платины, палладия, золота и их соединений, а также важность этих металлов в народном хозяйстве возникла необходимость в разработке новых методик с целью 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, электрохимических, медицинских, социальных, экологических, технических, народнохозяйственных и других задач.

Таким образом, разработка методик АТ Pt, Pd и Au в водных средах и экстрактах с применением в качестве специфичного и селективного титранта - ТАА является актуальной задачей современной аналитической химии, решение которой составило предмет настоящей диссертационной работы.

Степень изученности проблемы. В настоящее время существуют довольно много методик определения благородных металлов в различных по природе средах: оптические, физические, физико-химические, химические и другие. Но существующие 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 малодоступны, электрохимические же – точны, чувствительны и экспрессны при выполнении сложных по природе анализов.

Используемые в химическом анализе органические и неорганические реагенты для определения благородных металлов малоселективны, не доступны, дороги и не всегда оправдывают ожидаемые специфичные комплексобразующие и аналитические возможности, а также мало надежны.

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

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертация 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 твердых 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 и является результатом научных исследований автора, проводившихся в период 2009-2011 гг.

Цель исследования. Целью работы явилось установление возможности и подбор оптимальных условий АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА с двумя платиновыми индикаторными электродами в водных средах и экстрактах по току анодного окисления реагента и катодного восстановления ионов титруемых металлов. Улучшение метрологических характеристик (воспроизводимость, правильность, расширение диапазона определяемых содержаний металлов, 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 в качестве специфичного аналитического титранта для контроля состава природных объектов и промышленных материалов.

Задачи исследования. В соответствии с поставленными проблемами, намеченной целью проведенных исследований и достигнутыми при этом результатами, автор на защиту выносит следующие задачи:

- интерпретацию результатов вольтамперометрического поведения ТАА и его металлокомплексов с Pt(IV), Pd(II) и Au(III) на платиновом дисковом микроаноме на различных по природе и концентрации фоновых электролитах и буферных смесях в водной среде и экстрактах;

- результаты установления природы анодных токов и определения 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 Pt(IV), Pd(II) и Au(III);

- данные изучения влияния различных факторов на форму кривых, условия и результаты АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА;

- вариант экстракционного отделения определяемых металлов от основной матрицы, посторонних сопутствующих элементов, разрушением при небольшом нагревании комплексов металлов и незначительного 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 разработанного амперометрического метода;

- комплекс точных и селективных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА для анализа руд, шламов, сплавов, ювелирных изделий, продуктов радио- и электронной техники.

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

Предметами же исследования были выбраны ТАА, представители благородных металлов: Pt(IV), Pd(II) и Au(III), а также их соединения.

Методы исследований. В качестве методов исследований были выбраны амперометрия (с одним и двумя индикаторными электродами), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия и методики вычисления полученных экспериментальных данных, а также алгоритмов счета параметров.

Гипотеза исследования. Априори, гипотетически не проводя экспериментов на основе оптимизированных условий и выполненных исследований вполне реально можно предсказать возможность АТ всех

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 микроаноме с целью их использования для проведения амперометрических исследований, поскольку как нами было установлено, все они должны окисляться по одному и тому же механизму электрохимической схемы, как и ТАА являющихся основными критериями проведения амперометрического определения благородных металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- выбор природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, оптимизация условий электролиза ТАА на платиновом микроаноме, его металлокомплексов и разработка методик АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III);
- результаты исследования электрохимического поведения титранта, Pt(IV), Pd(II) и Au(III) на платиновом дисковом микроэлектроде, послужившие основой разработки методик их АТ в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих реальные объекты;
- данные изучения влияния природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, на основе этих факторов оптимизация условий определения АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА;
- результаты определения АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в индивидуальных растворах, их модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, варианты селективного гибридного экстракционно-амперометрического определения исследованных благородных металлов;
- данные выявления корреляционной связи между предельным анодным или катодным током и полезным аналитическим сигналом;
- результаты установления конкурентоспособности разработанных методик АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА сравнением выявленных при этом данных с таковыми, полученными другими независимыми методами и исследователями, а также анализом стандартных образцов, соответствующих проб навесок и способом «введено-найдено».

Научная новизна. Исследовано вольтамперометрическое поведение при электроокислении ТАА и его металлокомплексов с Pt(IV), Pd(II) и Au(III) на вращающемся платиновом микродисковом аноде на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях с идентификацией природы регистрируемых анодных токов и установлением числа электронов, участвующих в электроокислении одной молекулы деполаризатора, для установления возможности последующего его использования в качестве специфичного и подходящего аналитического титранта на ионы исследованных благородных металлов.

Для оптимизации условий АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА изучено влияние напряжения, подаваемого на индикаторные электроды, природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, неводных растворителей, посторонних сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений, а также других факторов на форму кривых, условия и результаты титрования. Различными химическими и электрохимическими методами установлено строение полученных комплексов и соотношение в них компонентов: Металл:Реагент=1:4—для Pt, 1:2—Pd и 1:3—Au, находящиеся в строгом соответствии с литературными данными.

Оптимизированы условия АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА в их индивидуальных растворах, бинарных, тройных и более сложных сочетаниях, что в значительной степени способствовало упрощению и ускорению анализа ряда реальных природных объектов и промышленных материалов с улучшенными метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Использованием водных сред, экстрактов и селективного аналитического титранта ТАА показана возможность определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) с высокими метрологическими характеристиками в различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях (ацетаты калия и натрия; нитрат, хлорид и перхлорат лития, универсальный буфер Бриттона-Робинсона, калий фталевокислый и др.).

Разработанные амперометрические методики позволили практически реализовать определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в неорганических материалах (руды, сплавы, шламы, хвосты, ювелирные изделия, стандартные образцы и другие) с нижней границей определяемых содержаний (Сн), 5 для Pd, 8 - Pt и 10 - Au мкг в 10 мл анализируемого раствора, характеризующиеся высокой точностью, селективностью и экспрессностью выполнения. Изложенный в диссертационной работе материал позволил осуществить выбор рационального пути анализа проб на определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в изделиях радио- и электронной техники, стоматологии, различных по составу природных объектах и промышленных материалах.

Разработанные амперометрические методики апробированы, испытаны и предложены к внедрению в практику анализа лабораторий Алмалыкского горно-металлургического комбината и Дехканабадского калийного завода, а также в учебный процесс бакалавров и магистрантов кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета НУУз имени Мирзо Улугбека, кафедры химии и химической технологии Навоинского государственного горного института, кафедры аналитической химии СамГУ имени Алишера Навои, кафедры химии-экологии и методики ее преподавания ДжГПИ имени Абдуллы Кадирий.

Реализация результатов. Установленные теоретические предпосылки, выявленные зависимости и полученные экспериментальные данные реализованы при анализе сложных по составу промышленных материалов и

природных объектов. Завершающей стадией которых, стало практическое использование разработанных методик АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в анализе объектов окружающей среды и промышленных материалов г. Ташкента и других городов Республики Узбекистан.

Апробация работы. Результаты исследований, включенные в диссертацию, апробированы и доложены на различных Региональных и Международных научных конференциях и совещаниях, в том числе на: Республиканской научно-практической конференции «Кимёнинг долзарб муаммолари» (Самарканд, 2009 г.); III юбилейной Республиканской научно-практической конференции, посвященной 80-летию академика А.Г.Ганиева «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» (Термиз, 2010 г.); научно-практической конференции «Интеграция образования, науки и производства в фармации» (Ташкент, 2010 г.); ежегодных профессорско-преподавательских конференциях НУУз имени Мирзо Улугбека (Ташкент, 2008-2011 гг.)

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 15 работ (1 методическая разработка, 8 статей и 6 тезисов докладов) в Международных и Региональных научно-технических изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 139 страницах компьютерного текста, включает 7 рисунков и 21 таблицу; основной текст диссертации занимает 123 страниц. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, библиографического списка, насчитывающего 134 названия работ отечественных и зарубежных ученых, а также приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Электрохимическое окисление ТАА и его металлокомплексов с Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в различных по природе средах. На основании полученных поляризационных кривых окисления ТАА, снятых при различных температурах исследуемого раствора и числах оборотов платинового дискового микроэлектрода во всех изученных буферных смесях и фоновых электролитах, установлена диффузионная природа предельного тока электроокисления реагента и катодного восстановления ионов титруемых металлов, 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 микроэлектроде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона.

На основании проведенных исследований установлено, что при электроокислении одной молекулы ТАА на платиновом микродисковом аноде в зависимости от кислотности и основности буферных смесей и фоновых электролитов потенциал полуволны ($E_{1/2}$) окисления реагента при переходе от менее к более кислым средам смещается в область более положительных значений потенциалов.

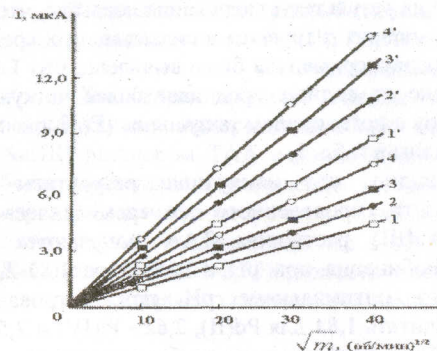


Рис.1. Зависимость предельного тока окисления ТАА от числа оборотов дискового электрода ($\sqrt{\omega}$ (об/мин)^{1/2}).

Концентрация фона, моль/л:
1,1'-рН 9,00; 2,2'-рН 6,15;
3,3'-рН 3,83; 4,4'-рН 1,81.

Концентрация ТАА, моль/л:
1, 2, 3, 4 - $1 \cdot 10^{-4}$ М;
1', 2', 3', 4' - $2 \cdot 10^{-4}$ М.

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 концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Влияние природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей на форму кривых и результаты определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III)

Исследование влияния различных по природе фоновых электролитов

Таблица 1

Результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) $0,1$ М раствором ТАА на $0,04$ М универсальном буфере Бриттона-Робинсона (объем фона - $2,0$ мл; $\Delta E = 0,75$ В; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Введено металла, 10 мкг	рН среды	Найдено металла, мкг	n	S	S _r
Pt(IV)	1,81	$10,09 \pm 0,17$	4	0,11	0,011
	2,62	$10,01 \pm 0,09$	5	0,09	0,009
	4,80	$9,98 \pm 0,13$	5	0,12	0,012
	6,86	$10,10 \pm 0,22$	4	0,14	0,014
	12,50	$9,94 \pm 0,27$	4	0,17	0,017
Pd(II)	1,81	$10,02 \pm 0,05$	5	0,05	0,005
	2,62	$9,87 \pm 0,09$	4	0,06	0,006
	4,80	$10,28 \pm 0,13$	5	0,08	0,008
	6,86	$9,92 \pm 0,08$	4	0,07	0,007
	12,50	$10,14 \pm 0,09$	5	0,09	0,009
Au(III)	1,81	$10,60 \pm 0,17$	5	0,16	0,015
	2,52	$10,08 \pm 0,15$	5	0,14	0,014
	4,80	$9,90 \pm 0,32$	4	0,20	0,020
	6,86	$10,17 \pm 0,37$	4	0,23	0,023
	12,50	$9,98 \pm 0,23$	5	0,21	0,021

и буферных смесей с pH 1,81-12,50 на результаты титрования показало, что Pt(IV), Pd(II) и Au(III) достаточно хорошо титруются в сильноокислых средах (pH 1,81-2,62). В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что ТАА, растворенный в C₂H₅ОН в отличие от водных сред дает более четкую и хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны (E_{1/2}), равным 0,75 В, результаты которых приведены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что наилучшие результаты по воспроизводимости и правильности проведенного амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА получаются на универсальном буфере Бриттона-Робинсона при pH в диапазоне 1,81-2,62, поэтому можно заключить, что оптимальным pH при титровании исследованных металлов следует считать 1,81 для Pd(II), 2,62 - Pt(IV) и 2,52 - Au(III), следовательно, все дальнейшие исследования необходимо проводить в этой буферной смеси при установленных оптимизированных pH среды. Серии опытов, поставленных с целью выяснения характера влияния этого фактора на условия АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА, проводили при их концентрациях, равных 0,2 М, в объеме титруемого раствора, равном 10,0 мл, при температуре исследуемого раствора 20±6 °С.

Влияние напряжения на форму кривых и результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА

С целью установления разности потенциалов (ΔE) на индикаторных электродах было изучено влияние напряжения, подаваемого на платиновые рабочие электроды. Для каждого значения потенциала титрование повторяли не менее четырех, пяти раз (рис. 2).

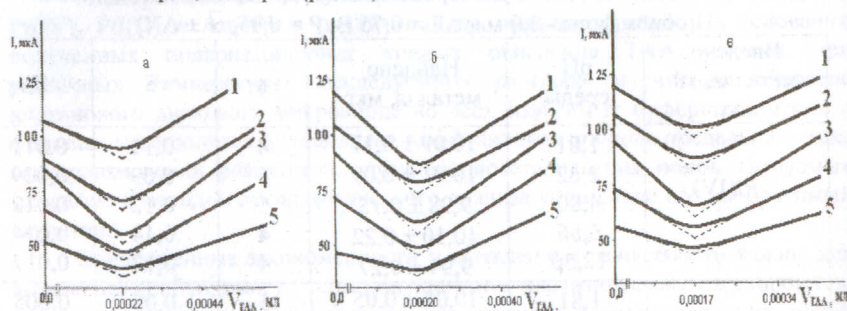


Рис.2. Влияние величины напряжения на форму кривых АТ:
а) Pt(IV), б) Pd(II) и в) Au(III) раствором ТАА
Напряжение, (В): 1- 0,25; 2- 0,50; 3- 0,75; 4- 1,00; 5- 1,25.

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 соответственно воспроизводимости и правильности получаемых экспериментальных результатов.

Оценка точности разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА 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 0,04 М универсального буфера Бриттона-Робинсона (pH 1,81-2,62), разность потенциалов на электродах ΔE=0,75 В.

Некоторые из полученных нами данных приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования различных количеств Pt(IV), Pd(II) и Au(III) 0,1 М раствором ТАА в оптимизированных условиях (ΔE = 0,75 В; P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Природа металла	Введено металла, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	S _r
Pt(IV)	5,0	5,18 ± 0,23	5	0,21	0,044
	10,0	10,25 ± 0,64	4	0,40	0,039
	15,0	14,89 ± 0,38	4	0,24	0,016
	20,0	20,15 ± 0,32	5	0,30	0,015
	25,0	24,91 ± 0,29	5	0,27	0,011
Pd(II)	5,0	5,07 ± 0,22	4	0,14	0,046
	10,0	9,87 ± 0,46	5	0,43	0,044
	15,0	15,52 ± 0,68	5	0,63	0,041
	20,0	19,88 ± 0,55	5	0,51	0,026
	25,0	25,38 ± 0,68	4	0,43	0,017
Au(III)	5,0	5,29 ± 0,57	5	0,53	0,100
	10,0	9,94 ± 0,47	4	0,30	0,030
	15,0	15,36 ± 0,56	4	0,35	0,023
	20,0	19,82 ± 0,63	4	0,39	0,020
	25,0	24,96 ± 0,46	5	0,42	0,017

Как видно из данных таблицы, найденные количества Pt(IV), Pd(II) и Au(III) соответствуют их введенным содержаниям и ни в одном случае не выходят за пределы доверительного интервала, что еще раз подтверждает высокую точность разработанных амперометрических методик определения исследованных благородных элементов с относительным стандартным отклонением, не превышающим 0,044-для Pt(IV), 0,046-Pd(II) и 0,100-Au(III).

Влияние посторонних сопутствующих катионов на форму кривых и результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА

При изучении влияния посторонних сопутствующих катионов и мешающих анионов были выбраны ионы других благородных металлов,

кобальта, никеля, висмута 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, что катионы, не образующие комплексные соединения с ТАА или образующие с ним малопрочные комплексы, в достаточно больших содержаниях заведомо не будут мешать титрованию исследованных благородных металлов.

Установлено, что определению Pt(IV) не оказывают мешающего влияния (мкг): 1,7-Tl, 8-Ir, 5,8-Fe, 10-Ni, 10,5-Co, 5,5-Os, 3,0-Rh; определению Pd(II): 20-Ni, 10-Fe, 6,5-Mn, 10,2-Co, 5,7-Cd, 4-Re, 6-Ag; а определению Au(III): 10-Ni, 20-Fe, 7,3-Mn, 10-Co, 5,5-Cd, 4-Tl, 2,8-Re и 7,5-Ag. С целью оценки степени селективности предлагаемых методик амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(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 и сложных искусственных смесях. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) 0,1 М раствором ТАА в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях

($\Delta E = 0,75$ В; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta x$)

№ п/п	Состав анализируемой смеси и концентрация в ней компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
1	Pt(7,2)+Ni(18,6);	$7,19 \pm 0,27$	4	0,17	0,024
	Pt(10,0)+Bi(20,0)+Zn(45,0);	$9,68 \pm 0,14$	5	0,13	0,013
	Pt(15,5)+In(12,0)+Tl(7,0)+Co(36,0);	$15,2 \pm 0,33$	4	0,21	0,014
	Pt(20,5)+Fe(34,0)+Cr(60,0)+Th(5,0)+Bi(18,0);	$19,87 \pm 0,51$	5	0,47	0,024
	Pt(28,0)+Bi(20,0)+Co(60,0)+Cu(35,0)+Th(5,0)+Tl(38,0);	$28,01 \pm 0,56$	4	0,35	0,012
2	Pd(7,0)+Bi(18,0);	$6,92 \pm 0,16$	5	0,15	0,022
	Pd(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	$3,46 \pm 0,09$	5	0,08	0,023
	Pd(2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	$2,55 \pm 0,11$	5	0,10	0,039
	Pd(24,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+Cu(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	$24,03 \pm 0,42$	4	0,26	0,011
3	Au(2,4)+Ni(16,0);	$2,45 \pm 0,10$	5	0,09	0,036
	Au(8,4)+Zn(50,0)+Bi(20,0);	$8,28 \pm 0,25$	4	0,16	0,019
	Au(3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	$3,54 \pm 0,09$	5	0,08	0,023
	Au(26,5)+Rn(60,0)+Th(5,0)+Fe(40,0)+Bi(15,0);	$26,2 \pm 0,28$	5	0,26	0,010
	Au(20,0)+Rn(40,0)+Cd(50,0)+Cu(30,0)+Th(15,0)+Bi(10,0);	$19,87 \pm 0,29$	4	0,18	0,009

Из данных таблицы видно, что даже очень большие количества используемых посторонних катионов не оказывают сильного мешающего влияния, главным образом, таких, довольно часто встречающихся с исследуемыми металлами в рудах, сплавах и других природных материалах и минералах, что позволяет предположить о возможности применения разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей. Разработанные амперометрические методики определения исследованных благородных металлов раствором ТАА отличаются высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами и их вполне можно использовать к анализу реальных промышленных материалов; руд, сплавов, минералов, хвостов и других природных объектов.

Методики амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА в реальных природных объектах и промышленных материалах

Ввиду того, что платиновые металлы и Au в природных материалах обычно, как правило, сопутствуют друг другу, возникла необходимость изучения уровня их распространения в природе с целью решения важных геохимических, народнохозяйственных, технических и других задач. Установление форм нахождения благородных металлов в их основных промышленных источниках, также является актуальной задачей, требующей разработки методов их определения в разнообразных природных объектах и других материалах: горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с основными их породами.

На основании проведенных экспериментов по оптимизации условий титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в их индивидуальном состоянии и для получения оптимальных оценок селективности их титрования в бинарных, тройных и более сложных смесях разработаны методики АТ ионов этих металлов раствором ТАА в различных промышленных материалах и природных объектах. Основной и определяющей задачей анализа неорганических материалов с использованием разработанных электрохимических методов является улучшение их метрологических характеристик и аналитических параметров: правильности, селективности, воспроизводимости и расширения диапазона их определяемых концентраций.

Определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в обогащенных шламах, сплавах, хвостах, спецсплавах, стандартных образцах, изделиях радио- и электронной техники, пигментах и других материалах было реализовано следующим образом: необходимую навеску анализируемого материала (0,5 г) растворяют в смеси HCl и HNO₃ (3:1). Для удаления оксидов азота анализируемый раствор трижды упаривают до влажных солей, добавляя концентрированную HCl, затем растворяют в горячей CH₃COOH, охлаждают и доводят объем пробы CCl₄ до 100 мл. После этого берут аликвоту анализируемого раствора,

создают оптимальные условия титрования и определяют исследуемый металл стандартным раствором ТАА.

Возможен и другой способ пробоотбора и пробоподготовки: точную навеску анализируемой пробы, отобранную в фарфоровую чашку, растворяют в 5,0 мл "царской водки". В тех случаях, когда происходило образование оксидов металлов, то сначала обрабатывают анализируемую пробу HCl с последующей добавкой HNO₃ до соотношения кислот, адекватного "царской водке". Затем по каплям добавляют насыщенный раствор нитрита натрия до прекращения выделения газа, упаривают смесь до влажных солей, постепенно добавляя HCl до полного удаления оксидов азота. После этого анализируемую смесь переносят в мерную колбу на 50 или 100 мл, набирают аликвоту анализируемого раствора (2,0 мл), универсального буфера или фоновое электролита, устанавливают необходимый pH среды и оптимальную разность потенциалов на индикаторных электродах (ΔE), затем приступают к реализации завершающего этапа анализа-титрованию. Результаты, полученные при анализе реальных природных объектов, содержащих Pt(IV), Pd(II) и Au(III), приведены в табл. 4-6.

Таблица 4

Результаты амперометрического титрования Pt(IV) раствором ТАА 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 _r
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
Концентрат серебряно-золотой СЗК-01-33	0,56	0,58 ± 0,12	5	0,10	0,172
Сплав серебряно-золотой ЛСП	0,31	0,30 ± 0,04	5	0,04	0,133
Сплав серебряно-золотой ЛСП-4-82	2,11	2,12 ± 0,53	5	0,49	0,231
Сплав серебряно-золотой ЛСП-5-82	1,26	1,28 ± 0,40	4	0,25	0,195
Сплав серебряно-золотой ЛСП-6-82	0,83	0,84 ± 0,27	4	0,17	0,202
Шлам медный ШМ-М	0,92	0,90 ± 0,15	5	0,12	0,133
Шлам никелевый ШМ-Н	2,77	2,79 ± 1,91	4	0,57	0,204

Таблица 5

Результаты амперометрического титрования Pd(II) раствором ТАА 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 _r
Сталь легированная АС 45-Г2	0,36	0,38 ± 0,09	5	0,08	0,212
Сплав серебряно-золотой ЛСП-1-82	0,56	0,59 ± 0,07	4	0,06	0,107
Концентрат серебряно-золотой РСЗК-01-33	0,67	0,65 ± 0,08	5	0,07	0,108
Шлам медный ШМ-М	2,77	2,78 ± 0,17	4	0,16	0,056
Шлам никелевый ШМ-Н	1,67	1,63 ± 0,12	5	0,11	0,067

Таблица 6

Результаты амперометрического титрования Au(III) раствором ТАА 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 _r
Сталь легированная АС 45-Г2	0,36	0,38 ± 0,09	5	0,08	0,212
Сплав серебряно-золотой ЛСП-1-82	0,56	0,59 ± 0,07	4	0,06	0,107
Концентрат серебряно-золотой РСЗК-01-33	0,67	0,65 ± 0,08	5	0,07	0,108
Шлам медный ШМ-М	2,77	2,78 ± 0,17	4	0,16	0,056
Шлам никелевый ШМ-Н	1,67	1,63 ± 0,12	5	0,11	0,067

Из данных таблиц видно, что амперометрическое определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА практически возможно и реально, поскольку вполне быстро и точно можно оттитровать исследованные благородные металлы в рудах, сплавах, хвостах, шламах, припоях и других материалах.

Аналитическое применение разработанных гибридных экстракционно-амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА

Более сложной проблемой является отделение и концентрирование следов элементов, когда матрица не может быть отделена известными

способами и приемами, особенно, если она и определяемые элементы – обладают близкими химическими и физическими свойствами.

Поэтому, совершенствование существующих и разработка новых более эффективных методов определения платиновых металлов и золота с улучшенными метрологическими характеристиками и эксплуатационными параметрами является актуальной задачей современной аналитической химии.

В работе рассмотрены новые гибридные-экстракционные варианты АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) после их экстракционного отделения от сопутствующих элементов специфичными для каждого металла реагентами в виде диэтилдитиокарбаминатов, дитизонатов, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолятов, глиоксиматов и других комплексов, суть которых состоит в следующем: после проведения экстракционного отделения компонента к аликвотной части экстракта добавляют небольшое количество раствора подходящего сильного окислителя (CrO_3 , KMnO_4 , H_2O_2) 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 или фоновый электролит создают оптимальные условия и режимы работы установки и проводят титрование Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА.

Экстракция диэтилдитиокарбаматного комплекса платины(IV) и последующее его титрование раствором тиацетамида. Рассмотрен новый вариант гибридного экстракционно-амперометрического определения Pt(IV), двукратно экстрагированной хлороформом в виде ее диэтилдитиокарбаматного комплекса, состоящий в следующем: в делительную воронку вносят около 5 мл раствора, содержащего 200 мкг платины, не содержащего органических веществ и окислителей. Добавляют 5 мл концентрированной HCl и 4 мл 2,0 % -ного раствора KI . Образующуюся смесь комплексного иодида платины, имеющую розовато-коричневую окраску, встряхивают в течение 5 мин. Затем добавляют 2 мл 1,0 % -ного водного раствора ДДТКNa и дают постоять в течение 5 мин, после этого неоднократно встряхивают полученную смесь в делительной воронке.

Экстрагируют смесь комплекса кремового цвета двумя порциями хлороформа по 5 мл. Повторяют все операции восстановления и экстракции с 2 мл 2 % -ного раствора KI , 2 мл 1,0 % -ного раствора ДДТКNa и двумя порциями хлороформа по 5 мл. Экстракты хлороформа объединяют, сливают в мерную колбу на 25 мл и добавляют 10 мл дымящей HNO_3 и выпаривают экстракт. Если раствор при этом становится не бледно-желтым, а темнеет, то обработку дымящей HNO_3 повторяют несколько раз. После этого аликвотную часть экстракта (0,5 М из колбочки на 25,0 мл) помещают в стаканчик для титрования, добавляют несколько капель 10,0 М раствора H_2O_2 , чтобы общее количество окислителя явно превышало стехиометрическое, но не более, чем в 5 раз и осторожно нагревают до обесцвечивания анализируемого раствора. После охлаждения испытуемого раствора до комнатной температуры к нему

добавляют 2 мл универсального буфера Бриттона-Робинсона (рН 2,62) или фонового электролита и титруют Pt(IV) 0,001–0,1 М раствором ТАА при разности потенциалов на электродах (ΔE), равной 0,75 В. Т.э. находят графическим приемом, то есть экстраполяцией прямолинейных участков кривой титрования до их взаимного пересечения. Результаты определения Pt(IV) раствором ТАА в различных искусственных смесях, после их экстракционного разделения представлены в табл. 7.

Таблица 7

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

Экстрагирующий реагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено Pt(IV), мкг	n	S	Sr
ДДТКNa	Pt(7,5)+Ni(10,0);	$7,60 \pm 0,17$	4	0,11	0,014
	Pt(15,0)+Bi(26,0)+Zn(40,0);	$14,98 \pm 0,17$	5	0,16	0,011
	Pt(10,5)+In(22,0)+Tl(17,0)+Co(40,0);	$10,31 \pm 0,34$	4	0,21	0,021
	Pt(16,5)+Fe(24,0)+Cr(40,0)+Th(15,0)+Bi(8,6);	$16,37 \pm 0,51$	5	0,47	0,029
	Pt(20,0)+Bi(20,0)+Co(40,0)+Cu(15,0)+Th(5,0)+Tl(28,0);	$20,21 \pm 0,56$	4	0,35	0,017

Экстракция диметилглиоксиматного комплекса палладия(II) и последующее его титрование раствором ТАА. Аликвоту анализируемого раствора, содержащую около 200 мкг Pd(II), помещают в делительную воронку, подкисляют 0,2 М раствором HCl , добавляют 5 мл 0,1 М раствора ЭДТА и 2 мл 1,0 % -ного водного раствора диметилглиоксима (ДМГО), перемешивают и спустя 10 мин после неоднократного встряхивания в делительной воронке (для ускорения реакции), экстрагируют диметилглиоксимат палладия двумя порциями хлороформа по 4-5 мл в течение 1,0 мин, затем сливают нижний слой в стакан на 50 мл.

Таблица 8

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

Экстрагирующий реагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено Pd(II), мкг	n	S	Sr
ДМГО	Pd(7,0)+Bi(18,0);	$6,90 \pm 0,24$	4	0,15	0,022
	Pd(5,0)+In(15,0)+Th(8,0);	$4,98 \pm 0,11$	5	0,10	0,020
	Pd(5,0)+Ni(20,0)+Th(10,0)+Re(22,0);	$5,10 \pm 0,21$	4	0,13	0,025
	Pd(12,5)+Mn(40,0)+Tl(20,0)+Bi(18,0)+Fe(20,0);	$12,55 \pm 0,19$	5	0,18	0,014
	Pd(4,0)+Th(5,0)+Co(30,0)+Cu(10,0)+Bi(15,0)+Ir(15,0).	$4,01 \pm 0,13$	4	0,08	0,019

Нагревают полученную смесь до начала кипения и разрушают избыток диметилглиоксимата Pd(II), добавляя 30–40 капель насыщенного раствора KMnO_4 , растворенного в CH_3COOH , до желто-бурого окрашивания. Затем добавляют 5 мл 2 М раствора LiCl в CH_3COOH и продолжают нагревание в течение нескольких мин. до полного обесцвечивания анализируемой пробы, свидетельствующего о восстановлении неустойчивого коллоидного диоксида Pd(IV) до Pd(II). Охлажденную до комнатной температуры пробу, содержащую Pd(II), титруют амперометрически 0,1 М раствором ТАА по оптимизированной и описанной выше методике (Табл.8).

Экстракция комплекса изопропилового эфира золота(III) и последующее его титрование раствором тиацетамида. К аликвоте анализируемого раствора, содержащей около 0,1 мг Au(III) в 10 мл, добавляют 5 мл концентрированной HBr и проводят экстракцию двумя порциями изопропилового эфира (по 15 мл). Эфирные вытяжки объединяют, промывают 5 мл 4 М HBr, затем рекстрагируют золото водой, встряхивая эфирную вытяжку несколькими порциями H_2O (20+10+10 мл).

С целью полного удаления эфира из смеси водные вытяжки объединяют, добавляют 1,0 мл концентрированной HBr и экстракт изопропилового эфира выпаривают досуха на водяной бане. Добавляют несколько миллилитров царской водки, выпаривают, затем добавляют 2 мл 2 %-ного раствора NaCl и несколько капель концентрированной HCl и снова выпаривают. Для удаления оксидов азота анализируемую пробу обрабатывают HCl и повторяют выпаривание неоднократно. К остатку добавляют 1 каплю HCl и 10 мл воды. Полученный таким образом раствор и промывные воды переносят в мерную колбу, объемом 250 мл, добавляют 5 мл HBr и полученную смесь доводят до метки водой.

Таблица 9

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

Экстрагирующий реагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено Au(III), мкг	n	S	Sr
Изопропиловый эфир	Au(4,0) + Mo (10,0);	$4,09 \pm 0,21$	4	0,12	0,029
	Au(6,0) + Te (2,5) + Mn (10,0);	$6,06 \pm 0,54$	5	0,27	0,032
	Au(10,0)+Cd(10,0)+Th(14,0) + Ni(1,13);	$10,24 \pm 0,60$	5	0,30	0,023
	Au(16,5)+Cd(5,0)+Al(5,0)+Re(8,0)+Bi(10,45);	$16,39 \pm 0,65$	4	0,37	0,022
	Au(10,0)+Mo(10,0)+La(5,0)+Bi(14,0)+Cd(5,0)+Rh(100,5);	$9,89 \pm 1,09$	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).	$4,39 \pm 0,93$	5	0,46	0,020

Экстракция протекает более интенсивно из растворов $\text{H[AuBr}_4]$ при оптимальной концентрации HBr (2,5–3,0 М) в водной фазе и применяемым в качестве экстрагента изопропилового эфира. При равных объемах эфира и водной фазы однократная экстракция позволяет извлечь даже до 98–100 % золота из раствора, содержащего 0,1 мг в 10 мл испытуемого раствора. После этого отбирают аликвоту исследуемой пробы (2–5 мл), добавляют 2 мл универсального буфера Бриттона–Робинсона (рН 2,52) и титруют 0,001–0,1 М раствором ТАА в зависимости от концентрации Au(III) в анализируемой пробе при разности потенциалов на индикаторных электродах (ΔE), равной 0,75 В. Некоторые из полученных данных, приведены в табл. 9.

Таким образом, применение метода АТ в сочетании с гибридным экстракционно-амперометрическим определением Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА позволяет достаточно быстро и весьма точно решать задачу определения исследованных благородных элементов в самых разнообразных и сложных по составу материалах металлургических производств, хвостах, стандартных образцах, ювелирных изделиях, электронной технике и других объектах.

При содержаниях Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в микро- и следовых количествах АТ можно считать одним из перспективных методов их определения в неорганических материалах, особенно в тех случаях, когда нормируются их содержания.

Установление конкурентоспособности разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА

Для выявления 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.

В качестве примера в таблице 10 приведены результаты определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами различных органических и неорганических реагентов оптическими, атомно-эмиссионными спектрометрическими и кондуктометрическими 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 нижними границами определяемых содержаний несколько не уступают существующим и широко применяемым методам, а по некоторым метрологическим параметрам даже превосходят широко используемые на практике производственных лабораторий другие методики.

Таблица 10

Оценка конкурентоспособности разработанных амперометрических методик определения платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором ТАА при сравнении с таковыми, полученными другими независимыми и широко применяемыми методами ($P=0,95$; $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$)

Аналитические параметры методик	Определяемые металлы	Амперометрическим *)	Фотометрическим	Атомно-эмиссионной спектроскопией	Кондуктометрическим
Фоновый электролит	Pt	У.б.**) рН 2,62	А. б***) рН 4,5	0,1 М HCl	0,2 М H ₃ BO ₃
	Pd	У.б. рН 1,81	А.б. рН 5,3	0,1 М HCl	0,2 М H ₃ BO ₃
	Au	У.б. рН 2,62	А.б. рН 6,2	0,1 М HCl	0,2 М H ₃ BO ₃
Нижняя граница определяемых содержаний, мкг/мл	Pt	8,0	15	5	100
	Pd	5,0	20	6	150
	Au	10,0	30	8	180
Предел обнаружения (чувствительность), мкг/мл	Pt	6,0	10,0	3,0	80
	Pd	3,0	15,0	4,0	130
	Au	8,0	24,0	6,0	155
Относительное стандартное отклонение (S_r)	Pt	0,038	0,047	0,053	0,085
	Pd	0,042	0,059	0,065	0,100
	Au	0,100	0,108	0,073	0,098
Экспрессность, мин	Pt	20	40	50	10
	Pd	20	40	50	10
	Au	20	40	50	10
Объем анализируемого раствора, мл	Pt	10	25	30	20
	Pd	10	25	30	20
	Au	10	25	30	20
Литература		[124]	[125]	[126]	[127]

*) Разработанный метод;

**) Универсальный буфер (У.б.);

***) Ацетатный буфер (А.б.).

1. Показана возможность и оптимизированы условия электролиза Pt(IV), Pd(II) и Au(III) и на этой основе разработаны амперометрические методики их определения стандартным раствором ТАА на различных по кислотно-основным свойствам средах. Показано влияние природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, напряжения, подаваемого на индикаторные электроды на форму кривых, условия, полезный аналитический сигнал и результаты титрования.
2. Установлено, что при электроокислении одной молекулы ТАА на платиновом микродисковом аноде в зависимости от природы фонового электролита и буферной смеси потенциал полуволны ($E_{1/2}$) его окисления смещается в область более положительных значений при переходе от менее к более кислым фоновым электролитам и буферным смесям. Показано, что прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией используемого реагента для всех изученных буферных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций $1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$ М. Полученные кривые окисления ТАА, снятые при различных температурах исследуемого раствора и числах оборотов платинового дискового микроанода в изученных средах, подтвердили пригодность этого реагента, используемого в качестве аналитического титранта, а методом логарифмического анализа выявлен необратимый характер предельного анодного тока окисления деполяризатора.
3. Показана диффузионная природа электродных процессов и выявлен механизм их действия, необходимые для разработки амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III). Изучено влияние на форму кривых и результаты определения благородных металлов раствором ТАА на различных по природе и концентрации посторонних сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений.
4. Разработаны амперометрические методики определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА в их индивидуальных растворах, бинарных, тройных и более сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы с нижними границами определяемых концентраций на уровне микрограммовых и следовых количеств (Pt-8, Pd-5 и Au-10 мкг в 10 мл анализируемой пробы), позволившие проводить анализ стандартных образцов, сплавов, руд, хвостов, минералов и других сложных по природе объектов и промышленных материалов.
5. Разработаны гибридные экстракционно – амперометрические методики определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА и рекомендованы новые схемы, пути и подходы для анализа промышленных материалов и природных объектов различных производств, предприятий и учреждений г. Ташкента и других городов Республики Узбекистан.

6. Показана конкурентоспособность разработанных амперометрических методик определения $Pt(IV)$, $Pd(II)$ и $Au(III)$ раствором ТАА, с последующим установлением степени и коэффициента корреляции сравнением полученных нами экспериментальных данных с таковыми, выявленными другими независимыми и широко применяемыми в практике анализа химическими, физико-химическими, другими методами и исследователями.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Амперометрическое определение золота(III) раствором тиацетамида. Вест. ТашГТУ. 2009. № 3-4. С. 248-251.
2. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Киреев Г.В. Комплексонометрическая амперометрия при определении благородных металлов в объектах окружающей среды. Тез. докл. Респ. научно-прак. конф. «Кимёнинг долзарб муаммолари» Самарканд. 2009. Б.65-66.
3. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Алламбергенов Б.А. Амперометрическое титрование платины, палладия и золота раствором тиацетамида. Фармац.журн.2010. №2. С.32-35.
4. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Зияев А.Л. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение платины и палладия тиацетамидом. Кимё факультети профессор ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий амалий конференцияси материаллари. Тошкент. 24-25 май. 2010. Б. 37-39.
5. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Алламбергенов Б.А. Некоторые аспекты применимости амперометрического титрования благородных металлов тиацетамидом. Академик А.Ф.Ганиевнинг 80 йиллигига бағишланган "Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари" III-Республика илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалари тўплами. Термиз. 21-23 апрел. 2010. Б. 143-144.
6. Яхшиева З.З., Киреев Г.В., Алламбергенов Б.А. Прикладные аспекты амперометрии при определении платины раствором тиацетамида. Вестник НУУз. 2010. № 4. С. 131-134.
7. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Оптимизация условий амперометрического определения некоторых благородных металлов раствором тиацетамида. Хим. пром. Санк-Петербург. 2010. Т. 87. № 2. С. 85-88.
8. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Амперометрическое титрование палладия тиацетамидом. Узбек. химич. журн. 2010. № 4. С. 59-61.
9. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Жураева Л.К. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение платины раствором тиацетамида. Тез. докл. науч. практ. конф. «Интеграция образования, науки и производства в фармации», посвященной Году гармонично развитого поколения. Ташкент. 19-20 октября. 2010. С. 67-68.
10. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Жураева Л.К. Применение тиацетамида для амперометрического титрования платины, палладия и золота. Тез. докл. науч. практ. конф. «Интеграция образования, науки и производства в фармации»,

посвященной Году гармонично развитого поколения. Ташкент. 19-20 октября. 2010. С. 81.

11. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Амперометрическое определение $Pt(IV)$, $Pd(II)$ и $Au(III)$ раствором тиацетамида в реальных природных объектах и промышленных материалах. Журн. эколог. вестн. 2010. № 4. С. 32-34.
12. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Султонов М.М., Даминов Г.Н. Тиацетамид – аналитический реагент на благородные металлы. Джизак-2010. 122 с.
13. Геворгян А.М., Мирзаев М.М., Султонов А.А. К вопросу об использовании тиацетамида в амперометрическом определении некоторых благородных металлов. Тез. докл. конф. «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в республике Каракалпакстан», посвященной 20-летию независимости Республики Узбекистан. Нукус. 16-17 марта. 2011. С. 100-101.
14. Яхшиева З.З., Геворгян А.М. Определение коэффициента корреляции при амперометрическом определении платины(IV), палладия(II) и золота(III) раствором тиацетамида. Химия и химическая технология. Ташкент. 2011. № 1. С. 55-56.
15. Яхшиева З.З., Геворгян А.М. Оптимизация условий амперометрического титрования золота раствором тиацетамида. Химия и химическая технология. Ташкент. 2011. №2. С. 66-68.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор 3.3. Яхшиевнинг
02.00.02 – Аналитик кимё ихтисослиги бўйича “Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни
тиоацетамид билан амперометрик аниқлаш” мавзусидаги диссертациясининг
РЕЗЮМЕ СИ

Таянч сўзлар: танловчанлик, амперометрия, электр ўтказувчанлик, ҳаққонийлик, такрорланувчанлик, тезкорлик, титрлаш, диффузион, кинетик ва аралаш анод ҳамда катод токи.

Тадқиқот объектлари: турли хил минераллар, руда, саноат материаллари чиқиндилари, стандарт намуналар ва бошқалар.

Ишнинг мақсади: Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни ТАА эритмасида кислота – асосли ҳоссалари турлича фон электролитлар ва буфер аралашмаларда амперометрик аниқлаш усулини ишлаб чиқиш. Ишлаб чиқилган электрохимёвий усулни реал табиий объектлар ва саноат материаллари аниқлашда қўллаш.

Тадқиқот усуллари: потенциометрик кулонометрия, кимёвий анализ, кондуктометрия, полярография, вольтамперометрия, амперометрик титрлаш ва олинган натижаларни ҳисоблаш усули.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: табиати ва концентрацияси турлича буфер эритма ва фон электролитларда платина микродискли анодда ТАА ва унинг металлокомплексларини вольтамперометрик ўзгариши ўрганилган. Деполаризаторнинг бир молекуласи оксидланишидаги электро-донорлик сони ва чегаравий анод тоқларнинг табиати аниқланган ҳамда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни ТАА эритмасида аниқлаш шароити оптимallasштирилган. Олинган натижалар асосида ишлаб чиқилган электрохимёвий усулнинг реал объектлар ва саноат материаллари аниқлашда қўллаш имконияти кўрсатилган.

Амалий аҳамияти: табиати ва концентрацияси турли хил фон электролитлар ва буфер аралашмаларни, ҳамда сезгирлиги юқори реагент – ТАА қўллаш орқали бинар, учламчи ва реал табиий объектларни ва саноат материалларини ифодаловчи янада мураккаб модел аралашмаларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ни амперометрик титрлаш имконияти кўрсатилган.

Олинган натижалар турли таркибли шламлار, чиқиндилар, стандарт намуналари ва қотишмалар, заргарлик маҳсулотлари ва бошқа материалларни анализ қилишнинг рационал йўлини танлаш имконини беради.

Тадқиқ этиш даражаси ва ихтисодий самарадорлиги: Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ни ТАА эритмасида олинган электрохимёвий титрлаш натижалари Олмалиқ тоғ-кон корхонаси ва Қашқадарё вилояти Дехқонобод калий заводи лабораторияларида, ҳамда Мирзо Улуғбек номидаги ЎЗМУ кимё факультети нооганик ва аналитик кимё кафедраси, Навои Давлат кончилиқ институти кимё ва кимёвий технология кафедраси, Алишер Навои номидаги Самарқанд Давлат педагогика университети аналитик кимё кафедрасида, Абдулло Қодирий номидаги Жиззах Давлат педагогика институти кимё-экология ва уни ўқитиш услубияти кафедрасида бакалавр ва магистрларни ўқитиш жараёнида амалда қўлланилган.

Қўлланиш соҳалари: аналитик ва физик кимё, электрохимё, атроф муҳит муҳофазаси объектлари, тиббиёт, саноат материаллари ва табиий объектлар таркиби назорати.

РЕЗЮМЕ

диссертации Яхшиевой 3.3. на тему: «Амперометрическое определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) тиацетамидом», на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Ключевые слова: избирательность, амперометрия, электропроводность, правильность, воспроизводимость, экспрессность, титрование, диффузионные, кинетические и смешанные анодные и катодные токи.

Объекты исследования: различные типы минералов, руд, пород, хвостов промышленных материалов, стандартные образцы и др.

Цель работы: разработка методик амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами. Практическая реализация разработанных электрохимических методик в анализе реальных природных объектов и промышленных материалов.

Методы исследования: потенциостатическая кулонометрия, химический анализ, кондуктометрия, полярография, вольтамперометрия, амперометрическое титрование и методы вычисления полученных результатов.

Полученные результаты и их новизна: изучено вольтамперометрическое поведение ТАА и его металлокомплексов на платиновом микродисковом аноде в различных по природе и концентрации буферных растворах и фоновых электролитах. Установлены природа предельных анодных токов и число электронодонорства при окислении одной молекулы деполаризатора и оптимизированы условия определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА. На основе полученных данных показана возможность применения разработанных электрохимических методик к анализу реальных природных объектов и промышленных материалов.

Практическая значимость: использованием различных по природе и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, а также высокочувствительного реагента – ТАА показана возможность амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы.

Полученные результаты позволили практически реализовать выбор рационального пути анализа различных по составу шламов, хвостов, стандартных образцов, сплавов, ювелирных изделий и др. материалов.

Степень внедрения и экономическая эффективность: полученные экспериментальные данные по электрохимическому титрованию Pt(IV), Pd(II) и Au(III) раствором ТАА испытаны, опробованы и предложены к практическому внедрению в практику анализа лабораторий Алмалыкского горно-металлургического комбината и Дехканабадского калийного завода Кашкадарьинской области, а также в учебный процесс бакалавров и магистрантов кафедры неорганической и аналитической химии химического факультета НУУз имени Мирзо Улуғбека, кафедры химии и химической технологии Навоинского Государственного горного института, кафедры аналитической химии Самаркандского Государственного университета имени Алишера Навои, кафедры химии-экологии и методики ее преподавания Джизакского Государственного института имени Абдуллы Кадирий.

Область применения: аналитическая и физическая химия, электрохимия, охрана объектов окружающей среды, медицина, контроль составов промышленных материалов и природных объектов.

SUMMARY

of the thesis of Yakshieva Z.Z. on the theme "Amperometric determination of the Pt(IV), Pd(II) и Au(III) thioacetamide" on the competition of scientific degree of candidate of chemical sciences by speciality 02.00.02 – Analytical chemistry

Key words: selectivity, amperometry, conductometry, elektroconductivity, rightness, quickness, reproduction, titration; diffusion, kinetic and mixed anodic currents.

Subjects of the inquiry: different types of minerals, ores, sorts of industrial enterprises and manufactures and also standard samples of steels, colour metallurgy and other materials.

Aim of inquiry: elaboration of methods of amperometric and conductometric determination of the Pt(IV), Pd(II) и Au(III) by solution of thioacetamide on different by acid-base properties of phone electrolytes and buffer mixtures with high metrological characteristics and analytical parameters. Practical realization of elaborated electrochemical methods to analysis of some real natural objects and industrial materials.

Method of inquiry: potentiostatic culonometry, chemical methods, conductometry, polayrographiya, voltamperometry, amperometric titration.

The results achieved and their novelty: voltamperometric behaviour of thioacetamide and it's metallocomplexes on the platinum microdisk anode on different by nature and concentrations buffer solutions and phone electrolytes was investigated. Nature of limited anode currents and number of electronodonation oxidation of one molecule of thioacetamide were determinated and also the conditions of Pt(IV), Pd(II) и Au(III) determination by it's solution were optimized. On the base of obtained data the possibility of using of elaborated electrochemical methods to analysis of some real objects and industrial materials was shown.

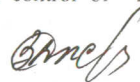
Practical value: the possibility of amperometric and conductometric titration of Pt(IV), Pd(II) и Au(III) in model binary, triple and more complex mixtures imitating real natural objects and industrial materials by to using of different by nature and concentration phone electrolytes and buffer mixtures and high – sensitive reagent – thioacetamide was shown.

Obtained results have allowed to realize a choice of rational way of analysis of different by composition shlams, tails, standart samples and alloys, jewelry articles and others materials.

Degree of embed and economical effectivity: obtained experimental data by electrochemical titration of Pt(IV), Pd(II) и Au(III) by thioacetamide solution were tested and proposed to practical introduction in practices of analysis of laboratories Almalik mining – metallurgical combinate, Dehkanabad potassium facture of Kashkadarya region and also in educational process for bachelors and magists of inorganic and analytical chemistry of chemical faculty of NUUz after name M. Ulugbek, department on chemistry and chemical technology of Navoiy state mining institute, department of analytical chemistry of Samarkand state university after name A. Navoiy and department of chemistry-ecology and methodic of it's teaching of the Djizzak State pedagogical institute of the name A. Kodiriy.

Sphere of usage: analytical and physical chemistry, electrochemistry, protection of objects of environment, medicines, composition control of industrial materials and natural objects.

Соискатель:



Яхшиева З.З.