

Спектри поглинання розчинів  $WO_3$ ,  $W_2C$ 

Каталітичний розчин	$WO_3$			
Оптична густина (D)	0,15	0,35	0,10	0,08
Довжина хвилі ( $\lambda$ ), нм	300	365	400	425
Каталітичний розчин	$W_2C$			
Оптична густина (D)	0,60	0,80	0,55	0,35
Довжина хвилі ( $\lambda$ ), нм	350	365	380	400

Треба зазначити, що хроматографічним методом аналізу у продуктах реакції епоксидування октену-1 гідрогенпероксидом при використанні як каталізатора фільтрату на основі вольфрам оксиду зафіксовано утворення кетону в однаковій кількості з 1,2-епоксиоктаном, що не спостерігається при використанні у процесі епоксидування гомогенної форми  $W_2C$ .

1. Prat D., Lett R. Epoxidation with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – V.27. – № 6. – P.707–710. 2. Петренко Т.М. Епоксидування гідроген пероксидом в присутності карбідних сполук вольфраму // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” «Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика».* – 2006. – №553. – С.28–31. 3. Петренко Т.М. Гомогенна каталітична система на основі карбіду молибден-вольфраму // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” «Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика».* – 2007. – №590. – С.11–15.

УДК 669.21/23:66.074

Й.Й. Ятчишин, М.С. Сенишин, Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра аналітичної хімії

## АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Ятчишин Й.Й., Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М., 2009

**Розроблений метод амперометричного визначення металів платинової групи (МПГ) у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. Досліджено оптимальні умови амперометричного титрування та взаємодії МПГ з тіосечовиною.**

**The method of amperometry determination of metals of platinum group (MPG) is developed in exhaust motor-car catalysts. Investigational optimum terms of amperometric titration and reaction of MPG from tiocarbamide.**

**Постановка проблеми.** Сьогодні не існує методики хімічного аналізу, що давала б змогу без попереднього розділення визначити вміст Pt, Pd і Rh у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. Відомі лише методи фізико-хімічного визначення цих елементів, які потребують використання дорогих приладів: атомно-абсорбційна чи атомно-емісійна спектروفотометрія, рентгеноспектральний чи нейтронно-активаційний аналіз.

**Метою роботи** було розроблення доступної методики фізико-хімічного аналізу Pt, Pd і Rh в присутності значного надлишку Al ( $Al_2O_3$ ), Fe, Ni, Pb, що є в складі автомобільних каталізаторів.

**Експериментальна частина.** Як об'єкт аналізу нами вибрані зразки відпрацьованих каталізаторів з автомобілів поширених марок середнього класу та об'ємом двигуна 2 л, які експлуатувались протягом 5–6 років і пройшли 150–200 тис. км. Також відібрані середні проби автомобільних каталізаторів, демонтованих на станціях технічного обслуговування з автомобілів різних марок та термінів експлуатації. Попередні аналізи були одержані гравіметричними методами [1, 2] шляхом хімічного вилучення чистих металів зі зразків масою 500,0 г, які були подрібнені за допомогою лабораторної шокової дробарки із щілиною 4 мм.

Основним недоліком гравіметричного аналізу є багатостадійність та довготривалість, тому що за цим методом спочатку виділяють суму МПГ, яку далі розділяють (афінажують). Крім цього, через низький вміст платинових металів необхідно брати велику наважку проби на аналіз ( $\approx 100$  г каталізатора).

Тому нами була вивчена можливість застосування високочутливого методу амперометричного титрування [3] для визначення платини (IV), платини (II) та паладію (II) в присутності значного надлишку сполук алюмінію, заліза, нікелю та інших металів, які переходять у розчин при кислотній екстракції розмеленого автокаталізатора. В амперометричному титруванні МПГ широко застосовують як реагенти різні органічні сірковмісні сполуки, зокрема 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон [4], тіосечовину [5, 6] та ін. Родій (III) зручно визначати методом амперометричного титрування в лужному середовищі [41].

Амперометричне титрування проводили на змонтованій нами полярографічній установці з вібруючим платиновим індикаторним електродом ( $d = 0,5$  мм,  $l = 0,7$  см) і допоміжним насиченим каломельним електродом (НКЕ). Струм реєстрували гальванометром типу М 24. Показ гальванометра фіксували через 45–60 с після додавання чергової порції титранту. Титрування проводили за струмом окислення тіосечовини при потенціалах від +0,4 до +1,0 В. Об'єм аналізованого розчину становив 20–25 мл, температура –  $20 \pm 3$  °С. Стандартний розчин тіосечовини 0,0200 М готували шляхом розчинення у воді точної наважки хімічно чистого реактиву. Стандартні розчини Pt (IV) і Pd (II) у вигляді платинохлористоводневої кислоти та хлориду паладію одержували розчиненням чистих металів у суміші (1:3) HCl : HNO<sub>3</sub> і подальшому упарюванні розчину до "вологих" солей та розчиненні залишку у фоновому електроліті. Розчин Pt (II) готували розчиненням цис-дихлордіамінплатини в 0,1 Н соляній кислоті. Як фонові електроліти застосовували 1-6 М розчини HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і HNO<sub>3</sub>.

**Результати та їх обговорення.** На фонах соляної і сірчаної кислот відтитрувати Pt (IV), Pt (II) тіосечовиною не вдається (рис.1.1), оскільки взаємодія тіосечовини з цими іонами проходить дуже повільно, і з самого початку титрування спостерігається безперервне зростання струму окислення тіомочевини. Паладій відтитровується на фонах із сірчаної чи азотної кислот (рис. 1.1 і 1.2). Еквівалентна точка фіксується при молярному співвідношенні паладій:тіосечовина = 1:3. На фоні азотної кислоти взаємодія Pt (IV), Pd (II) і Pt (II) з тіосечовиною відбувається достатньо швидко, і на кривих титрування чітко видно точки еквівалентності. При титруванні Pt (II) кінцева точка фіксується при молярному відношенні Pt (II) до тіосечовини, що дорівнює 1:4, а розчин набуває жовто-зеленого забарвлення, що вказує на утворення комплексу  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$ .

При титруванні Pt (IV) на фоні 2М HNO<sub>3</sub> та 2М HNO<sub>3</sub> (рис.1.3, 1.4) розчин набуває такого самого забарвлення, але молярне відношення Pt (IV) до титранту в точці еквівалентності становить 1:6. Отже, можна зробити висновок про відновлення Pt (IV) тіосечовиною до Pt (II) з подальшим утворенням вищевказаного комплексу з тіосечовиною.

Комплекс Pt (II) електрохімічно-активний, і тому хід амперометричної кривої залежить від потенціалу індикаторного електрода. При потенціалах 0,5–0,6 В цей комплекс анодно ще не окиснюється, і криві титрування мають звичайний V-подібний вигляд, а при потенціалах +0,7-1,0 В вже спостерігається електроокиснення комплексу, і на кривій титрування ще до досягнення точки

еквівалентності спостерігається деякий підйом дифузійного струму. Оптимальними умовами титрування Pt (IV) і Pt (II) тіосечовиною є фон 2 М HNO<sub>3</sub>, потенціал індикаторного електроду +0,6 В і час фіксації сили струму після додавання чергової порції титранту 45 — 60 сек. За цих умов межа виявлення становить 0,01 мг/мл платини (II) або платини (IV).

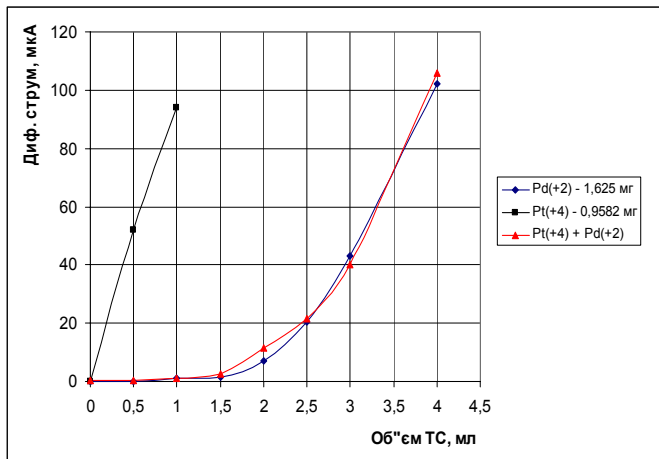


Рис.1.1. Криві амперометричного титрування стандартного розчину Pd(+2) – 1,625 мг, Pt(+4) – 0,9582 мг та їх суміші на фоні 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

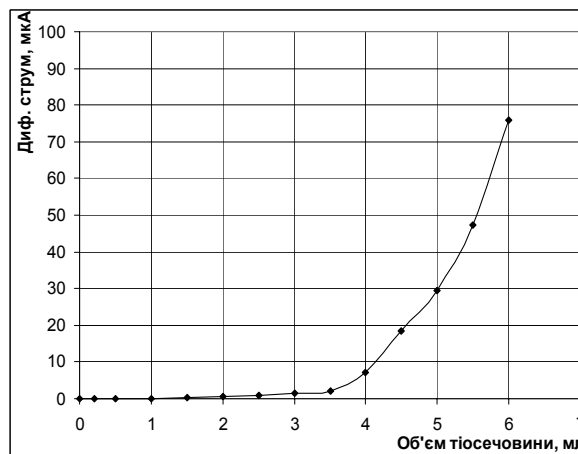


Рис.1.2. Крива амперометричного титрування стандартного розчину Pd(+2) – 3,25мг на фоні 2М HNO<sub>3</sub>

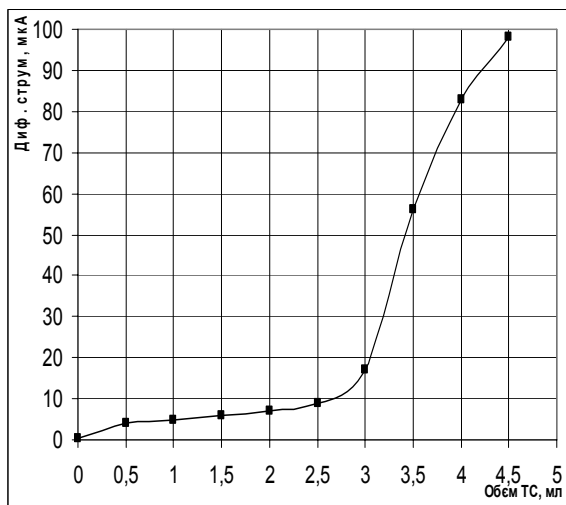


Рис.1.3. Крива амперометричного титрування стандартного розчину Pt(+4) – 1,9163 мг на фоні 2М HNO<sub>3</sub>

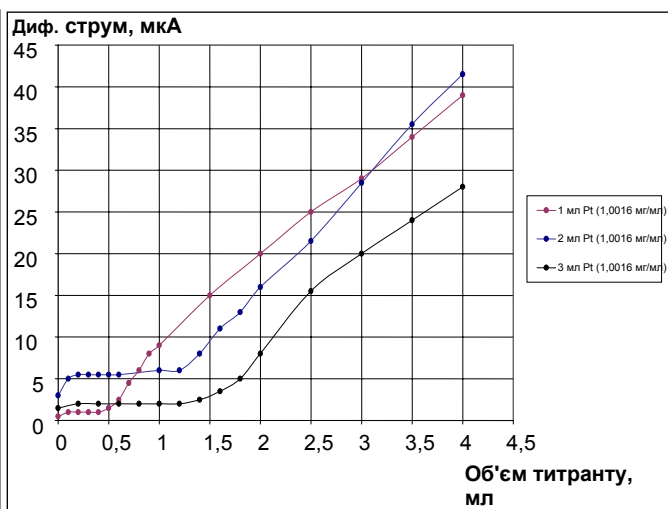


Рис.1.4. Криві амперометричного титрування 1,2 і 3 мл стандартного розчину Pt(+4) (1,0016 мг/л) на фоні 3М KNO<sub>3</sub>

При вмісті 0,015 — 0,025 мг/мл Pt (IV) визначенню не заважають 15-кратний вміст Rh (III), Cu (II), Fe (III) та 500-кратний Ni (II) і Al (III).

Pd (II) і Pt (IV) титруються диференційно, і тому на амперометричній кривій спостерігаються дві точки еквівалентності (рис. 1.5, 1.6), перша з яких відображає завершення реакції тіосечовини з Pd (II), а друга — з Pt (IV). Диференційне титрування Pd (II) і Pt (IV) найкраще проводити при потенціалі 0,8 В.

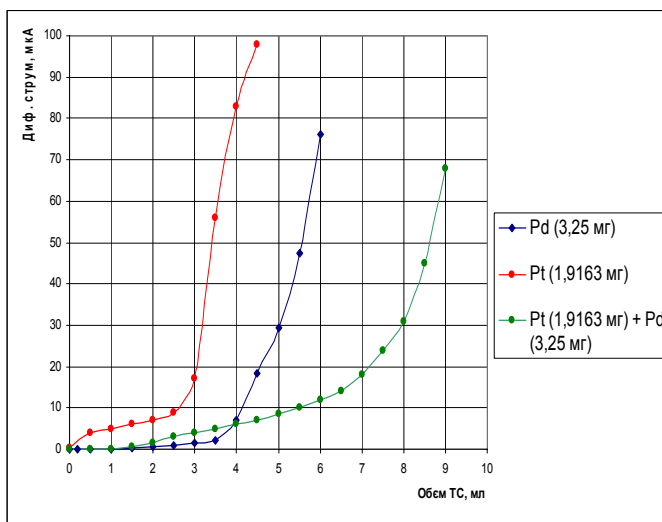


Рис.1.5. Криві амперметричного титрування стандартних розчинів Pt(+4) – 1,9163 мг, Pd(+2) – 3,25 мг та їх суміші на фоні 2М HNO<sub>3</sub>

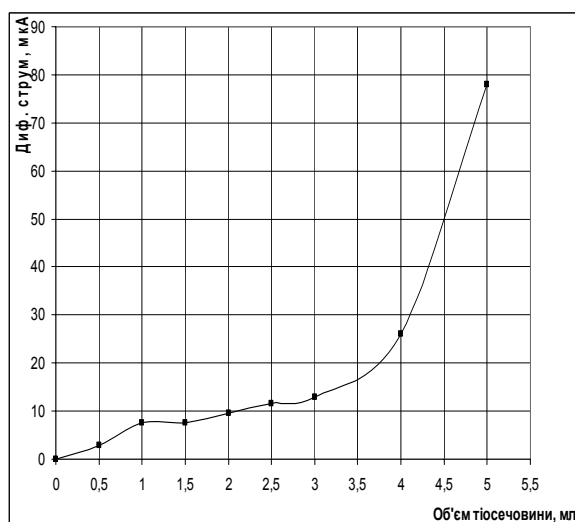


Рис.1.6. Диференційна крива амперметричного титрування кислотного екстракту з автокаталізатора на фоні 2М HNO<sub>3</sub>

**Висновки.** 1. Розроблено методику амперметричного визначення паладію (II), платини (IV) і родію (III), а також диференційованого визначення платини (IV) і паладію (II) за допомогою тіосечовини. 2. Метод може бути застосований для аналізу МПГ в присутності елементів, які переходять в розчин при кислотній екстракції металів з відпрацьованого автокаталізатора.

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч.1 и 2. – М., 1969. 2. Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М, Ятчишин Ю.Й. Вплив ступеня помолу відпрацьованих автокаталізаторів на вихід металів платинової групи // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2006. – № 553. – С. 31. 3. Езерская Н.А. Вольтамперметрическое определение платиновых металлов // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т.46, №4. – С.675–682. 4. Гавва Н.Ф., Захаров В.А., Сонгина О.А. Амперметрическое определение платины(IV) и платины(II) с помощью тиомочевини // ЖАХ. – Т. XXXI. 1976. Вып. 7. – С.1334–1337. 5. Усащенко Ю.И., Толубара А.И. Амперметрическое титрование палладия тиомочевинной и ее производными // Заводская лаборатория. – 1965. – №31. – С.34–36. 6. Бардин М.Б., Хоанг Тхо Тин Амперметрическое определение родия в щелочной среде // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т.30. – №9. – С.1771–1774.