



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51155 (13) U
(51) МПК (2009)
G01N 27/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПАЛАДІЮ В СПЛАВАХ

1

2

(21) u200911905

(22) 20.11.2009

(24) 12.07.2010

(46) 12.07.2010, Бюл.№ 13, 2010 р.

(72) НЕНАСТІНА ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА,
ВЕДЬ МАРИНА ВІТАЛІЙВНА, САХНЕНКО МИКОЛА
ДМИТРОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб визначення вмісту паладію в сплавах, що включає реєстрацію вольт-амперної залежності, який **відрізняється** тим, що анодну вольт-амперну залежність зразка сплаву реєструють перед та після його попередньої катодної поляризації при потенціалах відновлення водню у лужному розчині впродовж 40-60 хвилин з подальшим визначенням масової частки паладію в сплаві за різницею площ під графіками вольт-амперних залежностей.

Корисна модель стосується способу визначення вмісту паладію в металургійних та електролітично нанесених паладійвмісних сплавах і може бути застосована в промисловості замість існуючих аналітичних методів.

Точне визначення хімічного складу сировини, проміжних та готових продуктів є необхідним при реалізації технологічних процесів у різних галузях господарства. З появою нових сучасних технологій постало питання про підвищення чутливості аналітичних методів та їх прискорення. Хімічні методи у більшості випадків дуже тривалі, вимагають наявності хімічних реактивів високої чистоти, шкідливих з екологічної точки зору, та не завжди відповідають вимогам сучасної науки та техніки. Тому все частіше впроваджуються в практику фізико-хімічні, фізичні та електрохімічні методи визначення хімічного складу, які за показниками перевищують класичні методи аналітичної хімії (гравіметричний та титриметричний аналізи). В інтервалі малих концентрацій класичні методи взагалі не використовують, тому аналіз може бути виконаний тільки фізико-хімічними та електрохімічними методами.

Відомий спосіб фотоколориметричного визначення паладію (II) [1], що базується на утворенні кольорової комплексної сполуки паладію (II) з нітросо-R-сіллю у розчині в присутності нітрату натрію при рН 4-6, та включає визначення оптичної густини розчину комплексу при довжині хвилі світла 520 нм, яку вимірюють при товщині оптичного шару 1 см. Для реалізації способу необхідно кількісно перевести метал у розчинну форму, тобто він придатний тільки при визначенні концентрації іонів паладію, наприклад, безпосередньо в технологічних нітритних розчинах афінажного виробництва.

До недоліків цього способу (прототипу) слід віднести також досить вузький діапазон концентрацій, що визначаються, та низьку роздільну здатність.

Також відомі способи [2] визначення складу сплаву шляхом встановлення вмісту іншого компоненту, наприклад, нікелю в сталі фотоколориметричним методом, що ґрунтується на утворенні в лужному середовищі кольорової сполуки с диметилглюксимом в присутності окиснювача. Визначення можна проводити в присутності феруму (III), мангану (II), купруму (II), та хрому (II). Однак цю методику рекомендують використовувати для визначення високих вмістів нікелю і вона також потребує попереднього розчинення покриття.

Найбільш близьким до запропонованого є електрохімічний спосіб аналізу [3], обраний за прототип, який включає реєстрацію вольт-амперної залежності у розчині, що містить іони речовини, концентрацію якої визначають. Для реалізації способу-прототипу необхідно розчинити покриття або зразок, що містить паладій, щоб кількісно перевести метал у розчинну форму. Це потребує додаткових витрат часу та реактивів, знижує роздільну здатність визначення. Крім того, спосіб-прототип потребує руйнування зразку, який аналізують.

У основу винаходу поставлена задача розробки способу визначення вмісту паладію в його сплавах, що виключає руйнування зразка та зменшує тривалість аналізу.

Поставлена задача досягається тим, що спосіб визначення вмісту паладію в сплавах, що включає реєстрацію вольт-амперної залежності, відрізняється тим, що анодну вольт-амперну залежність зразку сплаву реєструють перед та після

(19) UA (11) 51155 (13) U

його попередньої катодної поляризації при потенціалах відновлення водню у лужному розчині впродовж 40-60 хвилин з подальшим визначенням масової частки паладію в сплаві за різницею площ під графіками вольт-амперних залежностей.

Відомо, що паладій здатний абсорбувати велику кількість водню, зокрема і при електрохімічному відновленні гідроген-іонів з розчинів електролітів. При кімнатній температурі паладій може поглинати об'єм водню у 350-850 разів більший за власний. В той же час, інші метали мають суттєво (на два порядки) меншу абсорбційну здатність щодо поглинання водню. Наприклад, відомості про здатність поглинання водню нікелем практично відсутні, а існуючі літературні дані свідчать про дуже слабку здатність сорбції водню нікелем.

На цих фундаментальних властивостях і ґрунтується метод визначення складу сплавів паладію, що пропонується. Поставлена мета досягається тим, що проводять попередню катодну поляризацію сплаву паладію при потенціалі відновлення H^+ -іонів, впродовж якої відбувається поглинання атомів гідрогену сплавом переважно за рахунок присутності паладію в його складі. Після накопичення деякої кількості H -атомів в об'ємі матеріалу проводять зворотну анодну поляризацію з метою окиснення абсорбованих паладієм атомів гідрогену. Істотно, що кількість абсорбованого водню буде пропорційна вмісту паладію, з одного боку, а з іншого, - її легко визначити за величиною анодного струму, що витрачається на окиснення абсорбованих H -атомів.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

В комірці для електролізу, заповненій електролітом на основі калію гідроксиду, реєструють катодну та анодну вольт-амперну залежність робочого електроду (паладію, нікелю або сплавів паладію, наприклад, паладій-нікель) з використанням стандартного обладнання. Процес здійснюють в електролізері за трьохелектродною схемою по-

ляризації. Як допоміжний електрод використовують, наприклад, платинову пластину. Визначають потенціал відновлення водню та проводять електроліз при потенціалі відновлення водню впродовж 40-60 хвилин. Після електролізу реєструють анодну вольт-амперну залежність. Для визначення складу сплавів паладію використовують розчин з концентрацією калій гідроксиду $400-420\text{г/дм}^3$ при температурі $20-25^\circ\text{C}$.

Вміст паладію в сплаві визначають за різницею площ під анодними хвилями вольт-амперних залежностей (фіг.1), які отримані до та після проведення катодної поляризації електроду при потенціалах відновлення водню. Ця різниця пропорційна вмісту паладію в сплаві - масовій частці $\omega(\text{Pd})$. Кількісно масову частку паладію визначають за калібрувальним графіком (фіг.2). Калібрувальний графік отримують наступним шляхом: реєструють вольт-амперні залежності та визначають відповідну площу під залежністю для чистого паладію, нікелю та відомих за складом сплавів при незмінних розмірах зразка та швидкості розгортання потенціалу, наприклад, $0,02\text{В/с}$. За отриманими даними будують графік в координатах $\omega(\text{Pd}) - S$, як надано на фіг.2, де $\omega(\text{Pd})$ - масова частка паладію в сплаві, S -площа під вольт-амперною залежністю, отриманою після абсорбції водню металом або сплавом. Як видно, лінійність калібрувального графіка зберігається у всьому діапазоні вмісту паладію в сплаві.

В таблиці 1 наведено приклади, що ілюструють запропонований спосіб. Порівняння результатів, одержаних за прототипом та винаходом, наведених в таблиці 1, свідчить, що спосіб, який заявляється, дозволяє визначити склад сплаву паладій-нікель з високою точністю без руйнування покриття та застосування складних приладів. Похибка визначення, наприклад, складу сплаву паладій-нікель не перевищує 1%.

Таблиця 1

Масова частка паладію $\omega(\text{Pd})$, % в сплавах за прототипом та запропонованим способом

№	Прототип	Запропонований спосіб	
		Різниця площ під анодною вольт-амперною залежністю, см^2	$\omega(\text{Pd})$, %
1	0	0,01	0
2	5	0,08	4,5
3	20	0,26	19
4	43	0,58	44,8
5	67	0,96	66
6	99,8	1,33	100

Таким чином, спосіб, що заявляється, дозволяє визначити склад покриття сплавами паладій-нікель з високою точністю, скорочує тривалість аналізу, не потребує руйнування зразка. Даний метод може бути використаний і для інших сплавів паладію.

Перелік фігур креслення:

Фіг. 1 - Анодні залежності густини струму (j) від потенціалу електроду (E) на паладійовому електроді перед (1) та після (2) електролізу, що проводили при потенціалі відновлення H^+ -іонів.

Фіг.2 - Калібрувальний графік для визначення масової частки паладію $\omega(\text{Pd})$ у сплаві паладій-

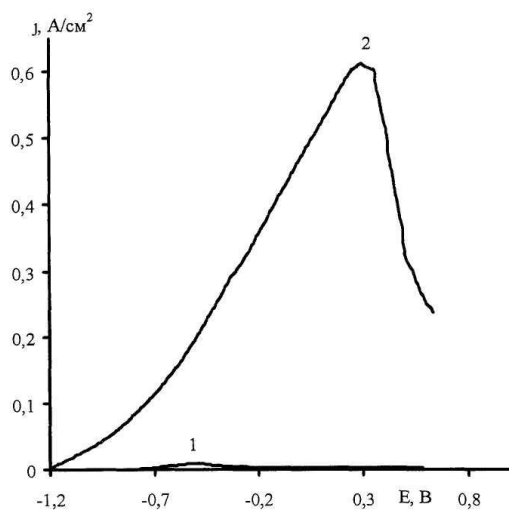
нікель за площею (S) під вольт-амперною залежністю.

Джерела інформації

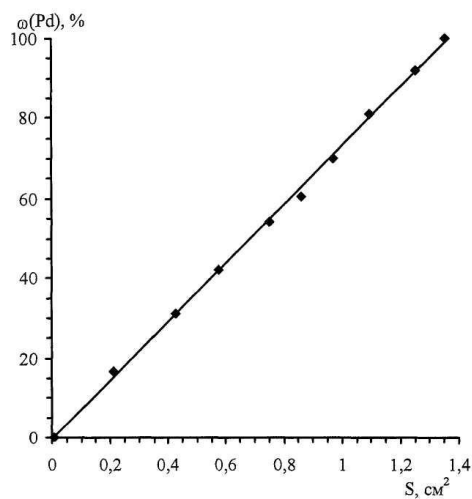
1. Патент России №2313088 СІ, кл. G01N31/22, 2006

2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. - Л.: Химия, 1972.-408 с.

3. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ.-М.: Мир, 1985.- 496 с.



Фиг. 1



Фиг.2