

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

МАНЗЮК МАРИНА ВАДИМІВНА

УДК 543.24:546.(924+97+98+593+491+492)

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та хімічної технології харчових добавок і косметичних засобів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ніколенко Микола Васильович
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпро,
завідувач кафедри аналітичної хімії та хімічної
технології харчових добавок і косметичних засобів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Вишнікін Андрій Борисович,
Дніпропетровський національний
університет ім. Олесь Гончара
МОН України, м. Дніпро,
завідувач кафедри аналітичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Дубенська Лілія Осипівна,
Львівський національний
університет ім. Івана Франка
МОН України, м. Львів,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться «30» жовтня 2017 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м.Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, к.12).

Автореферат розісланий «28» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В наш час йодометричний метод широко застосовується в практиці хімічного аналізу. Цим методом користуються при кількісному визначенні багатьох неорганічних і органічних відновників та окисників, а також ряду «інертних» речовин. Разом з тим, можливості йодометрії до цього часу не вичерпані. На нашу думку, представляє науковий та практичний інтерес використання йодометрії в аналізі благородних металів. Наприклад, добре відомий йодометричний метод визначення міді в кольорових сплавах та в рудах досі залишається одним з найбільш точних методів визначення міді і в цьому відношенні поступається лише електрогравіметричному методу. Проте в порівнянні з електрогравіметриєю він швидший та більш селективний. Аналіз відомих теоретичних та експериментальних даних показує, що такі ж переваги можна отримати при йодометричному визначенні і інших благородних металів.

Відомо, що благородні метали здатні реагувати з йодид-іонами не тільки по механізму окисно-відновної взаємодії, але і з утворенням малорозчинних осадів та комплексних сполук. Така їх особливість значно розширює сфери використання різних форм йоду в якості аналітичних реагентів та, на нашу думку, дозволить розробити нові альтернативні методики визначення благородних металів з поліпшеними метрологічними характеристиками.

До переваг йодометрії також слід віднести можливість відносно легкої автоматизації процесу визначення за рахунок використання електрохімічних методів фіксації кінцевої точки титрування. Завдяки тому, що реакції відновлення йоду та окиснення йодид-іонів термодинамічно і кінетично оборотні, застосування редокс-пари $I_2/2I^-$ в аналізі дозволяє використовувати не тільки потенціометрію або амперометрію, але також і метод біамперометричного титрування (титрування з двома індикаторними електродами). Біамперометрія не потребує використання каломельного електроду і також дозволяє проводити аналіз розбавлених, мутних, забарвлених або агресивних розчинів, що робить такий метод особливо привабливим для використання у виробничому контролі.

Аналіз літературних даних показує, що питання використання різних форм йоду в якості аналітичних реагентів в електротитриметрії благородних металів з точки зору досягнутого рівня розвитку електрохімічних методів аналізу до тепер не отримали належного теоретичного і експериментального обґрунтування. Тому розробка нових методик йодометричного визначення благородних металів є своєчасною і актуальною задачею, що і визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” відповідно до планів наукових досліджень кафедри: держбюджетна тема МОН України “Електрохімічні, фотометричні і хроматографічні методи

аналізу біоактивних сполук, благородних металів, об'єктів навколишнього середовища і способи їх пробопідготовки, розділення та концентрування” (державний реєстраційний номер 0102U001948 (2001–2005 рр.) та «Електрохімічні, фотометричні і хроматографічні методи визначення біоактивних речовин, харчових добавок та складових компонентів в продукції фармацевтичної, харчової, косметичної промисловості та в об'єктах навколишнього середовища», державний реєстраційний номер 0106U006279 (2006–2010 рр.), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є обґрунтування можливості використання KI та KI₃ як аналітичних реагентів в аналізі благородних металів, встановлення закономірностей реакцій осадження, комплексоутворення і окиснення-відновлення та розробка на їх основі методик йодометричного визначення благородних металів.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні завдання:

- теоретично і експериментально дослідити реакції взаємодії KI та KI₃ з іонами благородних металів і визначити умови, в яких можливе їх визначення методами потенціометричного та біамперометричного титрування;
- визначити фактори, що сприяють оптимізації умов взаємодії калій йодиду з інертними хлоридними комплексами Pt(IV);
- знайти умови оптимального використання двох титрантів KI та KI₃ для визначення сумішей благородних металів без їх попереднього розділення;
- розробити нові методики йодометричного визначення благородних металів з покращеними метрологічними характеристиками.

Об'єкт дослідження – реакції осадження, комплексоутворення та окисно-відновних перетворень іонів Pt(IV), Pd(II), Au(III), Rh(III), Hg(I,II) з KI та KI₃.

Предмет дослідження – умови йодометричного визначення благородних металів.

Методи дослідження – потенціометричне та біамперометричне титрування (вивчення реакцій взаємодії іонів благородних металів з KI і KI₃); абсорбційна UV/VIS-спектроскопія (якісне визначення складу комплексних сполук благородних металів), ЯМР ¹⁹⁵Pt-спектроскопія (дослідження системи H₂PtCl₆ – Ce(SO₄)₂ – H₂SO₄); ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз і енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (визначення складу осадів йодидів благородних металів); термодинамічні розрахунки (дослідження закономірностей реакцій іонів благородних металів з KI₃).

Наукова новизна отриманих результатів.

Розширено відомості про властивості благородних металів при їх взаємодії з калій трийодидом. Вперше експериментально доказано, що диспропорціонування йоду, яке зазвичай спостерігається у лужних середовищах, проходить і в кислому середовищі внаслідок зсуву рівноваги реакції при утворенні малорозчинних осадів

MeI_m та $\text{Me}(\text{IO}_3)_m$ для іонів Hg_2^{2+} , Hg^{2+} і Ag^+ , та осаду MeI_m для іонів PdCl_4^{2-} , AuCl_4^- і PtCl_6^{2-} .

Детально досліджено електрохімічними методами взаємодію $\text{Pt}(\text{IV})$ з KI у середовищі сірчаної кислоти і вперше показано, що при наявності у розчині церій(IV) сульфату, як індикатору, осадження платини(IV) у вигляді PtI_4 відбувається швидко і згідно зі стехіометрією. Обґрунтовано доцільність використання двох титрантів KI та KI_3 в аналізі бінарних сумішей $\text{Au}(\text{III})$ – $\text{Pt}(\text{IV})$ та $\text{Pd}(\text{II})$ – $\text{Pt}(\text{IV})$ з використанням індикатору $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ та застосуванням для фіксації точки еквівалентності потенціометричного та біамперометричного титрування.

Методом ЯМР ^{195}Pt спектроскопії досліджено стан гексахлороплатинату у присутності церій(IV) сульфату та встановлено, що хімічний зсув, який спостерігається при зміні концентрацій сірчаної кислоти та $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, обумовлений безперервною реорганізацією структури розчину.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами проведених досліджень виявлено переваги використання калій трийодиду для визначення благородних металів з фіксацією точки еквівалентності методами потенціометричного та біамперометричного титрування. Показано, як в залежності від реакційної здатності металів можливе визначення $\text{Pd}(\text{II})$ або $\text{Au}(\text{III})$ у присутності $\text{Pt}(\text{IV})$.

Завдяки використанню в якості індикатору $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ збільшено експресність визначення $\text{Pt}(\text{IV})$ калій йодидом. Запропоновані методики аналізу сумішей $\text{Pt}(\text{IV})$ – $\text{Pd}(\text{II})$ $\text{Pt}(\text{IV})$ – $\text{Au}(\text{III})$ з використанням двох титрантів – KI та KI_3 дозволяють визначати метали без їх попереднього розділення.

Розроблені методики характеризуються експресністю, доступністю і простотою виконання, апробовані при аналізі модельних розчинів та вторинної сировини. Новизну і оригінальність методик потенціометричного і біамперометричного визначення платини і паладію без попереднього розділення їх сумішей підтверджено патентом України на корисну модель та впроваджено в аналітичну практику лабораторії «Втордрагмет» (м. Дніпро).

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації і аналізі науково-технічної літератури по темі дисертаційної роботи, плануванні і виконанні експериментальних і теоретичних досліджень, обробці отриманих даних і формулюванні висновків. Постановку мети, завдань дослідження і аналіз основних результатів проведено разом із науковими керівниками проф. Супрунович В.І. та проф. Ніколенком М.В. Дослідження методом ЯМР-спектроскопії проведено разом із ст.н.с. Трачевським В.В. (Технічний центр НАН України, м. Київ).

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на II, III, V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2005, 2007, 2011), XXIII Міжнародній Чугаєвській конференції з координаційної хімії (Одеса, 2007), Сесії наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” (Одеса, 2006,

2007, 2008; Гурзуф, 2011), Сьомій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2006), XVIII, XIX Міжнародній Черняхівській конференції з хімії, аналітики і технології платинових металів (Москва, 2006; Новосибірськ, 2010), конференції “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2008), Київській конференції з аналітичної хімії “Сучасні тенденції” (Київ, 2016).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 23 праці, із них 8 статей у наукових профільних виданнях, один патент України на корисну модель і 14 тез доповідей та матеріалів міжнародних і регіональних конференцій.

Структура і обсяг. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури і додатків. Вона викладена на 181 сторінці (з них три сторінки – додатки) і включає 51 рисунок, 21 таблицю. Список цитованих джерел містить 220 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, описано зв'язок роботи з державними науковими програмами, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У першому розділі «Йодид та калій трийодид як реагенти в аналітичній хімії благородних металів» (огляд літератури) проаналізовано наукові дані за темою дисертації, зокрема розглянуто закономірності реакції диспропорціонування йоду і використання цього явища в аналізі деяких металів, які утворюють малорозчинні сполуки з йодид-іонами. Наведено особливості аналітичного контролю благородних металів, проведено аналіз наявних методик визначення металів платинової групи і золота.

Зроблено висновок, що питання використання різних форм йоду в аналізі благородних металів до тепер не отримали належного теоретичного і експериментального обґрунтування. Для розробки методик йодометричного визначення благородних металів необхідно дослідити закономірності та знайти оптимальні умови їх взаємодії з реагентами KI_3 і KI .

У другому розділі «Вихідні речовини, апаратура та методи дослідження» викладено методики приготування і стандартизації вихідних та робочих розчинів, описано устаткування, що застосовувалося в роботі. Вихідні розчини $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^-$ готували розчиненням відповідних металів у суміші азотної та соляної кислот або з фіксаналів. Розчини нітратів $Ag(I)$ і $Hg(I,II)$ отримували розчиненням відповідних солей, а $RhCl_6^{3-}$ готували з фіксаналу H_3RhCl_6 . В роботі використовували титранти – розчин KI_3 , приготований з фіксаналу, суміш стандартних розчинів $KI_3 + KI$ з різним молярним співвідношенням ($\Gamma/I_2 = n$) та розчин KI , який готували розчиненням відповідної солі (х.ч.). Розчини церій(IV) сульфату готували з солі $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ з підкисленням сірчаною кислотою.

Наведено розрахунки реальних потенціалів $2\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ та $\text{I}_2/2\text{I}^-$ в залежності від рН та наявності у розчині іонів Hg_2^{2+} з метою вибору оптимальних значень кислотності при взаємодії ртуті(I) з калій трийодидом. Виведення формул для розрахунку теоретичного об'єму титранту калій трийодиду, необхідного для титрування благородних металів різної ступені окиснення, ґрунтувались на стехіометрії реакцій, які протікали у розчині.

Спектрофотометричні вимірювання виконано за допомогою Specord 75 IR. Спектри ЯМР ^{195}Pt записано на спектрометрі AVANCE 400 (Bruker). Потенціометричні титрування реалізовані на рН-метрі-мільвольтметрі рН-340, амперометричні – на аналізаторі БАН-УНІЗ з двома платиновими електродами. Рентгенофазовий аналіз проводили із застосуванням ДРОН-3.

У третьому розділі «Калій трийодид як реагент в електрохімічних методах аналізу» наведено результати дослідження взаємодії Pt(IV), Pd(II), Au(III), Hg(I,II), а також їхніх бінарних сполучень із калій трийодидом.

Проведені дослідження для реакції Pt(IV) з калій трийодидом методом біамперометричного титрування дозволили встановити, що у сульфатнокислому середовищі реакція протікає дуже повільно (постійне значення сили струму встановлюється протягом 2–3 хв.), при цьому витрата титранту у точці еквівалентності відповідає заміщенню лише одного хлорид-іону. Повільне заміщення хлорид-іонів ускладнює використання реакції взаємодії Pt(IV) з KI_3 в аналізі, але форма кривої титрування дозволяє використовувати цю реакцію для фіксації точки еквівалентності більш швидких реакцій.

Перевірено, що Pd(II) і Au(III) кількісно титруються калій трийодидом не тільки в оцтовокислому, але і у сульфатнокислому середовищі. Це дозволило здійснити титрування цих металів у різних бінарних сполученнях з Pt(IV). Встановлено, що при диференційному титруванні суміші Pt(IV)–Pd(II) оптимальний діапазон концентрацій Pt(IV)/Pd(II) = 2:1–1:5 (рис. 1). Зміни забарвлення розчину, які фіксувалися при вивченні взаємодії суміші Pt(IV)–Au(III) з калій трийодидом, використано при розробці методики визначення Au(III) у присутності Pt(IV) з візуальною фіксацією точки еквівалентності.

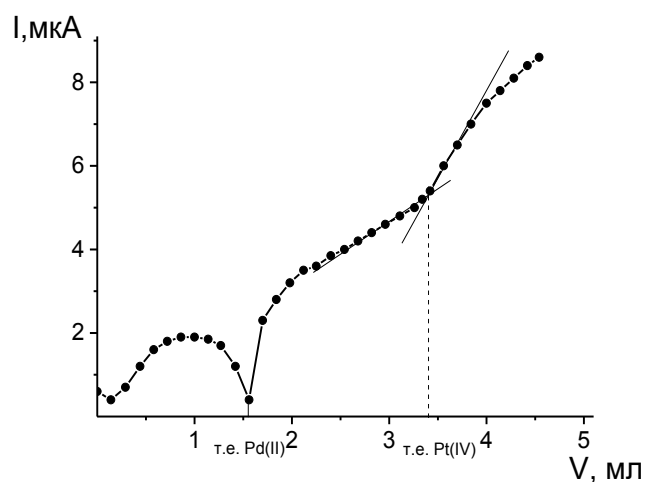


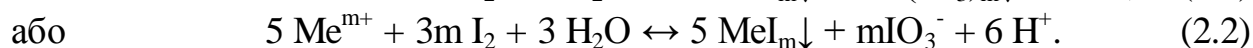
Рис. 1. Крива біамперометричного титрування суміші 2,5 мл $4,12 \cdot 10^{-3}$ М Pd(II) і 0,5 мл $4,82 \cdot 10^{-2}$ М Pt(IV) розчином $5 \cdot 10^{-3}$ М KI_3 ($[\text{I}^-]/[\text{I}_2]=1$).

Досліджено умови електротитриметричного визначення Hg(I) і Hg(II) з використанням в якості титранту KI₃. Встановлено, що визначення Hg(I) доцільно проводити методом потенціометрії, а Hg(II) – методом біамперометричного титрування. В якості фонових електролітів використовували ацетатні розчини. Утворення продуктів реакції Hg(II) з KI₃ – йодидів та йодатів ртуті(II) – проходить з утворенням проміжних різнолігандних ацетатних комплексів, що підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Показано, що сумарне визначення благородних металів можливе в таких бінарних комбінаціях, як Pd(II)-Ag(I), Hg(II)-Ag(I) і Hg(II)-Pd(II).

Таким чином, благородні метали в реакції з калій трийодидом можна розділити на дві групи:

I група – іони Hg₂²⁺, Hg²⁺, Ag⁺, які утворюють малорозчинні осадки йодидів і йодатів (реакції 1 і 2.1);

II група – іони PdCl₄²⁻, AuCl₄⁻, PtCl₆²⁻, які утворюють осадки тільки з йодид-іонами і не реагують з іонами IO₃⁻ (реакції 1 і 2.2):



Отримані експериментальні дані показали високу вибірковість таких реакцій. Встановлено, наприклад, що визначенню Ag(I), Pd(II), Au(III) і Pt(IV) калій трийодидом на фоні 1 М сульфатної кислоти не заважають 100-кратні надлишки Ca(II), Mg(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) і 10-кратний надлишок Fe(III).

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити закономірності та індивідуальні особливості взаємодії благородних металів з калій трийодидом. Іони металів, що вивчалися, кількісно реагують з обома компонентами титранту (KI та I₂). Зазначено, що взаємодія металів з KI₃ у значній мірі залежить від середовища.

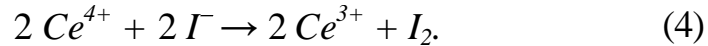
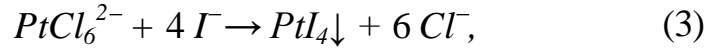
Четвертий розділ «Вплив солей церію(IV) на взаємодію платини(IV) з калій йодидом» присвячений дослідженню взаємодії Pt(IV) з KI у присутності індикатора Ce(SO₄)₂.

При визначенні Pt(IV) калій трийодидом запропоновано використовувати індикатор Ce(SO₄)₂ для фіксації точки еквівалентності методами біамперометричного та потенціометричного титрувань. Для уникнення побічних реакцій при використанні в якості титранту KI₃, запропоновано проводити титрування реагентом KI.

Встановлено, що при біамперометричному титруванні іонів Pt(IV) розчином KI у присутності Ce(SO₄)₂ спостерігається різкий підйом струму (рис.2), який не фіксується без Ce(SO₄)₂. При цьому постійне значення струму встановлюється відносно швидко (термін встановлення аналітичного сигналу складає не більше 10-40 с). Форма кривої титрування характерна для двох оборотних пар: до точки

еквівалентності струм визначається редокс-процесом пари Ce^{4+}/Ce^{3+} , після – за рахунок пари $I_2/2I^-$.

Можна припустити, що при додаванні кожної порції KI у розчині одночасно відбувається утворення PtI_4 і $Ce(III)$, а точка еквівалентності фіксується для суми двох металів у співвідношенні 1:4 і 1:1 відповідно:



На кривих потенціометричного титрування стрибок потенціалу в області точки еквівалентності викликаний заміною однієї електрохімічної потенціаловизначальної пари Ce^{4+}/Ce^{3+} на іншу – $I_2/2I^-$ (рис. 3).

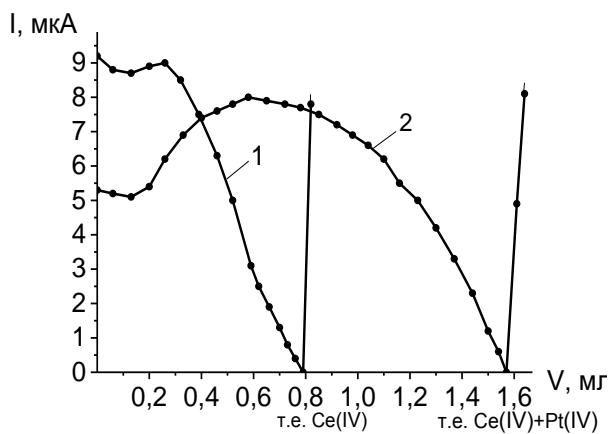


Рис. 2. Криві біамперометричного титрування $5,0 \cdot 10^{-2}$ М розчином KI:
1 – 0,6 мл $6,5 \cdot 10^{-2}$ М $Ce(SO_4)_2$;
2 – 2 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ М $PtCl_6^{2-}$ + 0,6 мл $6,5 \cdot 10^{-2}$ М $Ce(SO_4)_2$.

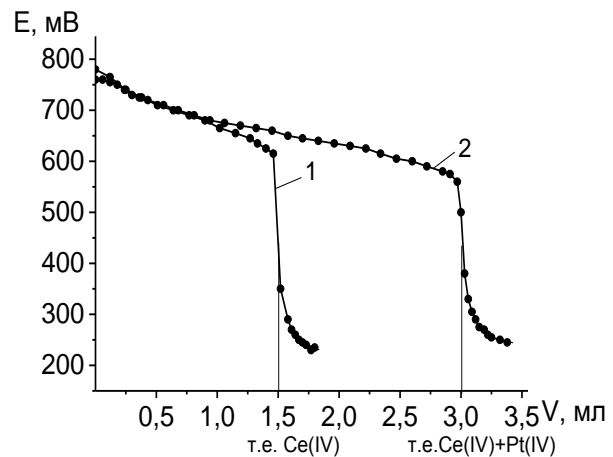


Рис. 3. Криві потенціометричного титрування $2,5 \cdot 10^{-2}$ М розчином KI:
1 – 5,5 мл $7 \cdot 10^{-3}$ М $Ce(SO_4)_2$;
2 – 2 мл $4,8 \cdot 10^{-3}$ М $PtCl_6^{2-}$ + 5,5 мл $7,0 \cdot 10^{-3}$ М $Ce(SO_4)_2$.

За допомогою методу потенціодинамічного титрування (рис. 4) виявлено, що реакція протікає швидко і термін встановлення аналітичного сигналу складає не більше 10 с, а поблизу точки еквівалентності – не більше 30-40 с.

Після титрування суміші $Pt(IV)$ і $Ce(IV)$ та окремо $Ce(IV)$ можна знайти об'єм, який був використаний в реакції з іонами $Pt(IV)$ ($V_{KI}^{Pt(IV)} = V_{KI}^{\Sigma} - V_{KI}^{Ce(IV)}$) і масу $Pt(IV)$:

$$m_{Pt(IV)} = \frac{V_{KI}^{Pt(IV)} \cdot C_{KI} \cdot M(1/4Pt)}{1000}. \quad (5)$$

Отримані дані показують, що кількісне визначення $Pt(IV)$ за виходом PtI_4 необхідно проводити з надлишком церій(IV) сульфату за умови запобігання протікання можливого побічного процесу – диспропорціонування молекулярного йоду, що утворюється за реакцією (4).

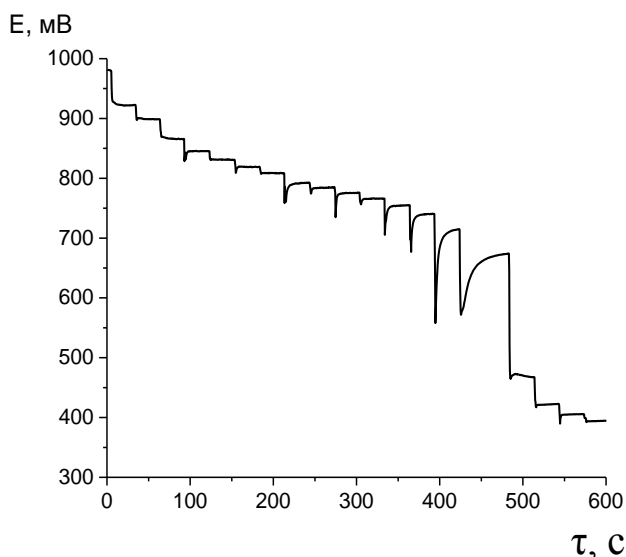


Рис. 4. Крива потенціодинамічного титрування суміші 1,0 мл $3,86 \cdot 10^{-2}$ М PtCl_6^{2-} та 5 мл $7,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ розчином $1,0 \cdot 10^{-1}$ М калій йодиду; об'єм порції титранту – 0,1 мл.

стан гексахлороплатинату у розчині сірчаної кислоти в присутності солей $\text{Ce}(\text{IV})$ методом ЯМР ^{195}Pt спектроскопії.

Співставлення розроблених методик потенціометричного та біамперометричного титрувань з аналогами з літератури (табл. 1) свідчить, що використання індикатору $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ сприяло підвищенню експресності та чутливості визначення $\text{Pt}(\text{IV})$. До того ж, розроблені методики є селективнішими за аналоги з літератури (можливо здійснити аналіз розчинів з вмістом $\text{Cu}(\text{II})$).

Оскільки $\text{Pt}(\text{IV})$ може утворювати аквахлорокомплекси та сульфатні комплекси, які є більш кінетично інертними у порівнянні з хлоридними комплексами $\text{Pt}(\text{IV})$, досліджено

Таблиця 1.

Співставлення розроблених методик потенціометричного та біамперометричного титрування $\text{Pt}(\text{IV})$ з кращими аналогами з літератури

Методика	Реагент	Діапазон концентрацій, М	Час аналізу, хв.	S_r
Потенціометричне титрування	Фероцен, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або FeCl_3	$10^{-3} - 10^{-1}$	90 – 100	0,015 - 0,040
Амперометричне титрування	KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$10^{-5} - 10^{-2}$	15 – 20	0,005 – 0,030
Біамперометричне титрування	CuCl , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$10^{-3} - 10^{-2}$	15 – 20	0,010 – 0,030
Потенціометричне титрування	KI	$10^{-4} - 10^{-2}$	15 – 20	0,010 – 0,035
Біамперометричне титрування	KI	$10^{-5} - 10^{-2}$	15 – 20	0,005 – 0,025

- розроблені методики

Введення в систему з PtCl_6^{2-} церій(IV) сульфату обумовлює незначну зміну положення сигналу в спектрі ЯМР ^{195}Pt в область сильного поля до $\delta = -3$ м. ч. (рис. 5). Встановлено, що зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти до 6 моль/л у системі $\text{PtCl}_6^{2-} - \text{Ce}(\text{SO}_4)_n^{4-2n} - \text{H}_2\text{SO}_4$ сигнал (δ) в спектрі ЯМР ^{195}Pt зсувається в зону сильного поля і досягає значення -40 м. ч. (рис. 6).

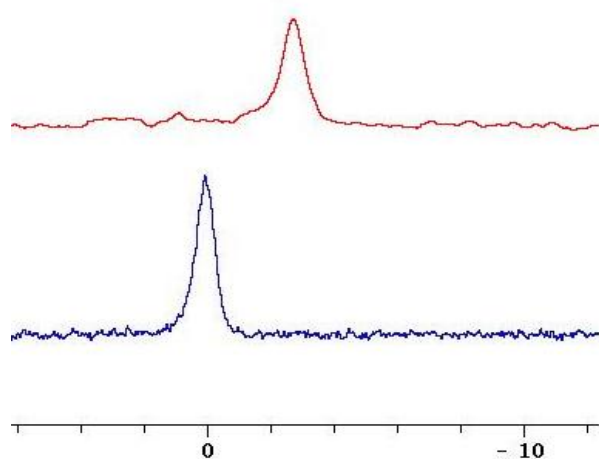


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{195}Pt :
1 – $1,9 \cdot 10^{-1}$ М PtCl_6^{2-} ;
2 – суміші $[\text{Pt}(\text{IV})]:[\text{Ce}(\text{IV})]=1:4$.

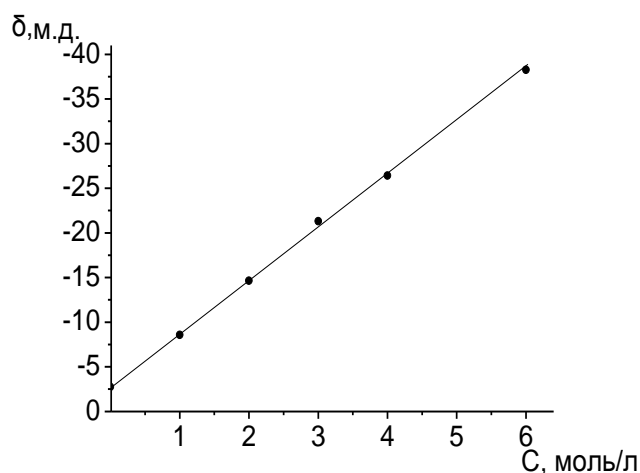


Рис. 6. Залежність хімічного зсуву від концентрації H_2SO_4 при співвідношенні $\text{Pt}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{IV}) = 1:4$.

При цьому зростає ступінь екранування ядер атомів ^{195}Pt , що можна пояснити безперервною реорганізацією структури розчину. Відносно невеликий діапазон зміни значень δ підтверджує незмінність складу комплексу PtCl_6^{2-} . Очевидно, що спостережувані зміни δ обумовлені тільки зовнішньосферними перетвореннями.

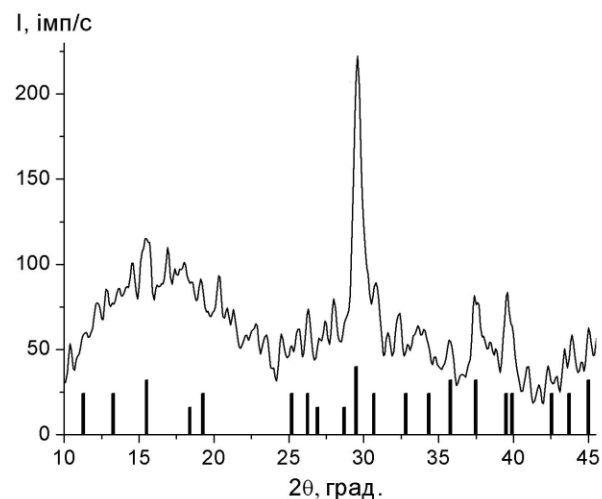


Рис. 7. Рентгенівська дифрактограма зразка осаду, що отримано при взаємодії KI з PtCl_6^{2-} в присутності $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Для визначення складу продукту реакції між KI та PtCl_6^{2-} в присутності $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ були отримані рентгенівські дифрактограми осаду. За даними РФА (рис. 7) рефлекси при 15,5 та 29,6 град. добре відповідають відомим кристалографічним характеристикам α і β орторомбічних форм PtI_4 .

Таким чином, отримані дані дозволили встановити, що використання церій(IV) сульфату, як індикатора, дозволяє організувати швидке і кількісне визначення $\text{Pt}(\text{IV})$ калій йодидом електрохімічними методами.

У п'ятому розділі «Вплив паладію(II), золота(III), родію(III) та інших металів на взаємодію платини(IV) з калій йодидом у присутності солей церію(IV)» розглянуто можливість кількісного аналізу сумішей благородних металів.

При аналізі сумішей Pt(IV)–Pd(II) і Pt(IV)–Au(III) із введенням надлишку церій(IV) сульфату встановлено, що титруються сумарно калій йодидом всі три компоненти, і на біамперометричних та потенціометричних кривих титрування диференціації не спостерігається (рис. 8 і 9). Процеси, що відбуваються у розчині, відповідають стехіометрії реакції (де Me^{m+} – Pd²⁺ або Au³⁺, m – валентність катіона):

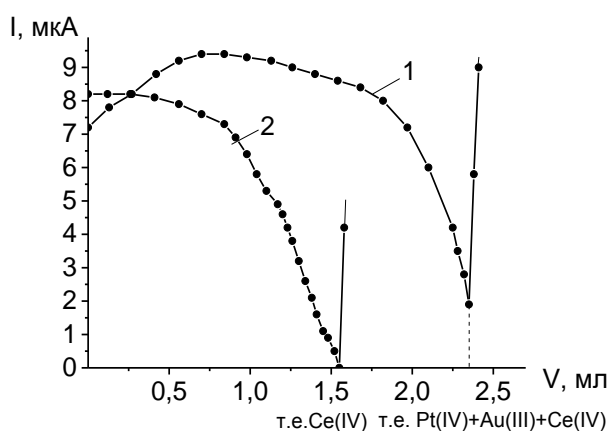
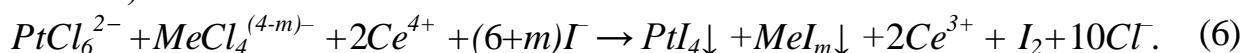


Рис. 8. Криві біамперометричного титрування розчином KI суміші Pt(IV), Au(III) і Ce(IV) (1) та окремо Ce(IV) (2)

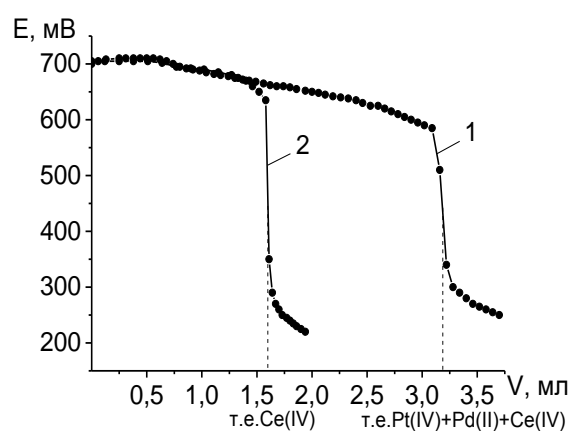


Рис. 9. Криві потенціометричного титрування розчином KI суміші Pt(IV), Pd(II) і Ce(IV) (1) та окремо Ce(IV) (2)

Для кількісного аналізу сумішей Pt(IV)–Pd(II) і Pt(IV)–Au(III) без попереднього розділення запропоновано використовувати два титранти – KI₃ і KI. А саме, спочатку відтитровують суміш металів KI у присутності Ce(SO₄)₂, визначають сумарний об'єм V_{KI}^{Σ} , а потім відтитровують суміш металів KI₃. Для визначення кількості калій йодиду, який прореагував з Pt(IV), спочатку об'єм KI₃, витрачений на реакцію з Pd(II) або Au(III), перераховують на об'єм KI тієї ж концентрації, як і в KI₃, використовуючи формулу, виведену відповідно до стехіометрії їх реакцій:

$$V_{KI}^{Me} = \frac{V_{KI_3}^{Me} \cdot (3 \cdot n + 5) \cdot C_{I_2}}{3 \cdot C_{KI}} \quad (7)$$

де Me – Pd(II) або Au(III); C_{KI} і C_{I_2} – молярні концентрації калій йодиду і йоду відповідно; n – співвідношення I^-/I_2 .

Потім знаходять $V_{KI}^{Pt(IV)}$:

$$V_{KI}^{Pt(IV)} = V_{KI}^{\Sigma} - V_{KI}^{Ce(IV)} - V_{KI}^{Me} \quad (8)$$

У розрахунках маси або масової частки зручно користуватися складними титрами йодиду за платиною(IV) і трійодиду за паладієм(II) або золотом(III), які встановлюються за стандартними розчинами цих металів:

$$m_{Pd(II)} = T(KI_3 / Pd) \cdot V_{KI_3}^{Pd(II)} ; m_{Au(III)} = T(KI_3 / Au) \cdot V_{KI_3}^{Au(III)} ; m_{Pt(IV)} = T(KI / Pt) \cdot V_{KI}^{Pt(IV)} .$$

Оптимальні співвідношення концентрацій Pt(IV)/Au(III)=5:1–1:5, а для суміші Pt(IV)/Pd(II)=10:1–1:10.

Співставлення запропонованих методик потенціометричного та біамперометричного визначення Pt(IV) та Pd(II) без попереднього розділення з аналогами з літератури (табл.2) свідчить, що розроблені методики є експреснішими, селективнішими та дозволяють відтитрувати розчини з більш розширеним діапазоном співвідношень концентрацій Pt(IV)/Pd(II).

Таблиця 2.

Співставлення розроблених методик потенціометричного та біамперометричного титрування суміші Pt(IV) та Pd(II) з кращими аналогами з літератури

Методика	Реагент	[Pt(IV):[Pd(II)]	Діапазон концентрацій, М	Час аналізу, хв.	S _r
Потенціометричне титрування	Cu ₂ Cl ₂ , KI	2:1÷1:5	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	30 – 40	0,015 - 0,040
Амперометричне титрування	Тіомочевина 8-меркаптохінолін	6:1÷1:1	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	30 – 40	0,010 – 0,030
Потенціометричне титрування	KI, KI ₃	10:1÷1:10	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	20 – 25	0,010 – 0,030
Біамперометричне титрування	KI, KI ₃	10:1÷1:10	10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	20 – 25	0,010 – 0,035

- розроблені методики

Встановлено, що хлоридні комплекси Rh(III) впливають на визначення Pt(IV) калій йодидом, занижуючи результати кількісного аналізу. Перевірено можливість йодометричного визначення Rh(III) з використанням для фіксації т.е. методу

біамперометричного титрування. Запропоновано використовувати метод зворотнього титрування з попереднім нагріванням розчину суміші Rh(III)–Ce(IV) і з послідуочим титруванням реагентом KI.

Кількісному і швидкому перебігу реакції визначення Pt(IV) і Pd(II) йодидом та калій трийодидом не заважають 100-кратні надлишки Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Re(VII), 20-ти кратний надлишок Te(IV).

Таким чином, перевірена можливість аналізу сумішей благородних металів з Pt(IV). Встановлено, що для кількісного визначення металів у їх бінарних сполученнях Pt–Pd і Pt–Au без попереднього розділення доцільно застосовувати два титранти – KI та KI₃. Для визначення Rh(III) калій йодидом запропоновано використовувати метод зворотнього титрування.

У шостому розділі «Використання реакцій взаємодії йодиду та калій трийодиду з благородними металами в аналітичній хімії» показано застосування вивчених реакцій для розробки нових методик визначення благородних металів.

На підставі проведених досліджень розроблено методики визначення металів у таких сумішах, як Pt(IV)–Pd(II) і Pt(IV)–Au(III), без їхнього попереднього поділу з використанням двох титрантів – KI та KI₃ потенціометричним та біамперометричним методами. Визначення хлоридних комплексів платини(IV) і родію(III) калій йодидом рекомендовано проводити у присутності солей Ce(IV). При наявності в зразку Au(III) у надлишку щодо Pt(IV), можливо візуальне визначення Au(III) калій трийодидом. Розроблені методики перевірено при аналізі різних об'єктів (табл. 3,4).

Таблиця 3.

Аналіз об'єктів, що містять платину і паладій, біамперометричним методом

Об'єкт аналізу	Визначуваний елемент	Вміст металів	Титрант	Знайдено $\bar{x} \pm \delta$	S _r
Розчин* конденсатора	Pd	33,5мкг/мл	KI ₃	(33,9±0,5) мкг/мл	0,014
	Pt	4,5 мкг/мл	KI	(4,6±0,3) мкг/мл	0,034
Сплав	Pd	33,5%	KI ₃	(33,8±1,2) %	0,014
	Pt	6,30%	KI	(6,4±0,7) %	0,025

* - зразок представлений лабораторією у вигляді розчину.

Правильність аналізу для зразків з невідомим складом перевірялася способом “введено–знайдено” і деякими класичними, більш складними у виконанні методиками.

Таблиця 4.

Аналіз об'єктів, що містять паладій, золото і платину, біамперометричним методом

Об'єкт аналізу	Визначуваний елемент	Вміст металів	Титрант	Знайдено $\bar{x} \pm \delta$	S_r
Шлам 1	Pd	1,20 %	KI ₃	(1,21±0,05) %	0,017
Шлам 2	Pd	61,4 %	KI ₃	(60,9±1,8) %	0,012
Pd-порошок	Pd	2,27 мг/мл ($m_{\text{нав.}}=0,0568$ г; $V_k=25$ мл)	KI ₃	(2,30±0,05) мг/мл	0,009
Ювелірний сплав	Au	58,5%	KI ₃	(59,4±1,5) %	0,010
Конденсатор	Pt	0,6%	KI	(0,59±0,02) %	0,025
Шліхова платина	Pt	5,89 мг/мл ($m_{\text{нав.}}=0,1473$ г; $V_k=25$ мл)	KI	(6,0±0,2) мг/мл	0,013
Платинова губка	Pt	9,22 мг/мл ($m_{\text{нав.}}=0,2306$ г; $V_k=25$ мл)	KI	(9,1±0,6) мг/мл	0,024

Результати проведеної апробації дозволяють стверджувати, що запропоновані методики мають низку переваг: простота виконання, відсутність тривалих і складних етапів експерименту, доступні обладнання і реактиви, можливість визначення деяких благородних металів при спільній присутності без попереднього поділу.

У додатку наведено акт впровадження методики аналізу суміші Pt(IV) і Pd(II) в роботу виробничої лабораторії “Втордрагмет”, як альтернативну.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичне завдання розробки нових методик йодометричного визначення благородних металів, які характеризуються експресністю, високою чутливістю і відтворюваністю результатів.

1. Теоретично і експериментально доведена доцільність використання калію трийодиду в якості титранту в електрохімічних методах аналізу благородних металів. KI₃ містить у своєму складі оборотну окисно-відновну пару I₂/2I⁻, що дозволило використовувати в аналізі благородних металів, окрім методу потенціометрії, метод біамперометричного титрування. Доведено, що в умовах експерименту строго дотримується стехіометрія в реакціях благородних металів з калій трийодидом в залежності від співвідношення [I⁻]:[I₂]=n у титранті.

2. Досліджено вплив середовища на взаємодію благородних металів з KI_3 . Показано, що визначення $Ag(I)$, $Hg(I,II)$, $Pd(II)$, $Au(III)$ калій трийодидом доцільно проводити у середовищі ацетатного буферу, а $Pt(IV)$ та її бінарних сумішей $Pt(IV)$ – $Pd(II)$, $Pt(IV)$ – $Au(III)$ у середовищі сульфатної кислоти.
3. В результаті досліджень електрохімічними методами взаємодії $PtCl_6^{2-}$ та KI у присутності індикатору $Ce(SO_4)_2$ встановлено, що реакція відбувається згідно зі стехіометрією, кількісно та швидко (термін встановлення аналітичного сигналу складає не більше 10-40 с) з утворенням малорозчинного осаду PtI_4 . Точку еквівалентності можливо фіксувати за різкою зміною потенціалу або струму при потенціометричному або біамперометричному титруванні відповідно.
4. Методом ЯМР ^{195}Pt спектроскопії досліджено стан гексахлороплатинату в сірчаноокислому розчині у присутності церій(IV) сульфату та встановлено, що хімічний зсув в зону сильного поля, що спостерігається при зміні концентрацій сірчаної кислоти та $Ce(SO_4)_2$, обумовлений безперервною реорганізацією структури розчину, а відносно невеликий діапазон зміни значень δ підтверджує незмінність складу комплексу $PtCl_6^{2-}$.
5. Для аналізу бінарних сумішей $Au(III)$ – $Pt(IV)$ та $Pd(II)$ – $Pt(IV)$ запропоновано використання двох титрантів KI і KI_3 . Сутність методик полягає у наступному: на першому етапі відтитровують $Pd(II)$ або $Au(III)$ розчином KI_3 ; на другому етапі визначають сумарний вміст металів при титруванні їх розчином KI у присутності $Ce(SO_4)_2$, проводять необхідні розрахунки.
6. Запропоновані методики електротитриметричного визначення $Pd(II)$, $Au(III)$, $Rh(III)$ і $Pt(IV)$, а також їх сумішей, калій йодидом та калій трийодидом характеризуються експресністю, високою чутливістю, селективністю і відтворюваністю результатів ($S_r < 0,03$) та апробовані на реальних об'єктах.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Ярошенко М. В.**¹ Использование электротитриметрии для определения качества компонентов окружающей среды / **М. В. Ярошенко**, О. В. Новохатько, В. И. Супрунович // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2006. – №2. – С. 124–125. *Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо потенціометричного визначення ртуті(I) йодидом калію; узято участь в обробці експериментальних даних та формулюванні висновків.*
2. Супрунович В. И. О взаимодействии одновалентной ртути со смесью йода и йодистого калия / В. И. Супрунович, **М. В. Ярошенко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №5. – С. 20–23. *Здобувач брав участь у дослідженні реакції взаємодії ртуті(I), у формулюванні висновків і написанні тексту статті.*

¹ Ярошенко – дівоче прізвище Манзюк М.В.

3. Супрунович В. И. Особенности взаимодействия ртути (II) с трийодидом калия и использование их в анализе ртутьсодержащих материалов / В. И. Супрунович, **М. В. Ярошенко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №6. – С. 36–39. *Здобувач здійснив експериментальні дослідження при розробці методики амперометричного і потенціометричного визначення ртуті(II), взято участь у формулюванні основних положень та написанні тексту статті.*
4. Супрунович В. И. Влияние родия(III) на количественное определение платины(IV) йодидом калия / В. И. Супрунович, **М. В. Ярошенко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №6. – С. 104–106. *Здобувачем проведено дослідження впливу солей родію(III) на кількісне визначення платини(IV) йодидом калію в присутності солей церію(IV), знайдено умови для визначення родію йодидом калію; взято участь у формулюванні висновків та написанні тексту статті.*
5. Супрунович В. И. Экспрессное определение золота(III) в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией конечной точки титрования / В. И. Супрунович, **М. В. Ярошенко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №1. – С. 24–26. *Здобувачем розроблено методику візуального визначення золота(III) в присутності солей платини(IV); виконано обробку результатів; взято участь у формулюванні висновків і написанні статті.*
6. Супрунович В. И. Определение платины(IV) и палладия(II) без предварительного их разделения с использованием двух титрантов / В. И. Супрунович, **М. В. Ярошенко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №1. – С. 74–78. *Здобувачем розроблено методику визначення платини(IV) та паладію(II) йодидом калію без попереднього розділення електротитриметричними методами аналізу, виконано обробку результатів; взято участь в узагальненні основних положень та написанні статті.*
7. **Manzyuk M.V.** The Outer-Sphere Formation of Complexes in the System of $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KI}$ in Conditions of Electrochemical Determination of Platinum(IV) / M.V. Manzyuk, V.I. Suprunovich, T.N. Avdienko, S.V. Zimina, V.V. Trachevskiy // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. – 2016. – Vol.7, №1. – P. 1638-1644. *Здобувачем виконано обробку експериментальних даних, взято участь у обговоренні результатів досліджень та написанні статті.*
8. **Манзюк М.В.** Определение платины(IV) йодидом калия электрохимическими методами / М.В. Манзюк, Т.Н. Авдиенко, В.И. Супрунович // Приволжский научный вестник. – 2016. – №1. – С. 28-31. *Здобувачем здійснено експериментальні дослідження; виконано статистичну обробку експериментальних даних; взято участь у написанні статті.*

9. Пат. № 105456 Україна, МПК (2006.01) G01N 27/06 Спосіб кількісного визначення платини та паладію / **М.В. Манзюк**, Т.Н. Авдієнко, В.І. Супрунович; заявник та патентовласник Укр. держ. хіміко-техн. ун-т. – u201507868; заявл. 07.08.2015; опубл. 25.03.2016 ; Бюл. №6.
10. Супрунович В. И. Трийодид калия в амперометрическом и потенциометрическом титровании метало-ионов, образующих малорастворимые йодиды / В. И. Супрунович, И. Л. Плаксиенко, **М. В. Ярошенко**, О. В. Новохатько // Актуальні проблеми аналітичної хімії: матеріали Сесії наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Дніпропетровськ, 2004. – С. 47–48.
11. **Ярошенко М. В.** Особенности взаимодействия KI_3 с ртутью(I) и перспективы использования растворов трийодида калия в электротитриметрических методах анализа / **М. В. Ярошенко**, И. Л. Плаксиенко, В. И. Супрунович // II International scientific students conference ТМАС (Trans, Mech, Art, Chem). – Днепропетровск, 2004. – С. 140.
12. **Ярошенко М. В.** Диспропорционирование йода трийодида калия в присутствии некоторых благородных металлов и использование этого явления в электротитриметрии / **М. В. Ярошенко**, О. В. Новохатько, Н. Г. Федорова, В. И. Супрунович // Сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»: програма і матеріали. – Одеса, 2006. – С. 87.
13. **Ярошенко М. В.** Электротитриметрическое определение платины(IV) йодистым калием в присутствии солей церия(IV) / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // VII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2006. – С. 273.
14. **Ярошенко М. В.** Сравнительное изучение взаимодействия хлоридных комплексов платины(IV) с KI_3 и KI в зависимости от условий эксперимента электротитриметрическими методами анализа / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Москва, 2006. – Ч. 1. – С. 226–227.
15. **Ярошенко М. В.** Влияние церия(IV) на физико-химические и аналитические характеристики электротитриметрического определения платины(IV) йодидом калия / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса, 2007. – С. 769.
16. **Ярошенко М. В.** Определение платиновых металлов в катализаторах и сплавах / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // III Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпропетровськ, 2007.
17. **Ярошенко М. В.** Возможность определения палладия(II) в присутствии платины(IV), родия(III) и рения(VII) / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович

// Наукова рада НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Харків, 2007. – С.104.

18. **Ярошенко М. В.** Использование йодида калия для электротитриметрического определения родия(III) / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // Конференція «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк, 2008. – С.35.
19. **Ярошенко М. В.** Общие закономерности и индивидуальные особенности использования KI_3 для электротитриметрического определения Pd(II), Pt(IV), Au(III), Rh(III) и Hg(I,II) / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // VIII Украинская конференция по аналитической химии с международным участием, 8–12 сентября 2008 г.: тез. докл. – Одесса, 2008. – С.168.
20. **Ярошенко М. В.** О возможностях определения золота трийодидом калия в присутствии платины(IV) / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2010. – С.241.
21. **Ярошенко М. В.** Определение платины и палладия в компонентах радиоэлектронной аппаратуры / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // V Науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (УДХТУ), 20–22 квітня 2011 р.: тези допов. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 564.
22. **Ярошенко М. В.** Трийодид и йодид калия в электротитриметрии металлов, образующих малорастворимые йодиды / **М. В. Ярошенко**, В. И. Супрунович // Сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія», 16–20 травня 2011 р.: тези допов. – Гурзуф, 2011. – С.71.
23. **Манзюк М.В.** Йодометрическое определение благородных металлов / М.В. Манзюк, Н.В. Николенко, В.И. Супрунович // Київська конференція з аналітичної хімії “Сучасні тенденції”, 18-22 жовтня 2016 р.: тези допов. – Київ, 2016. – С.80.

АНОТАЦІЯ

Манзюк М. В. Йодометричне визначення благородних металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена актуальній проблемі аналізу благородних металів та їх сполучень. Для розробки методик йодометричного визначення благородних металів проведено дослідження закономірностей та оптимальних умов взаємодії Hg(I,II), Pd(II), Au(III), Rh(III), Pt(IV) з реагентами KI_3 і KI.

Запропоновано використання калій трийодиду для потенціометричного та біамперометричного титрування ртуті(I,II). Встановлено, що Pt(IV) реагує з KI_3 повільно з заміщенням одного хлорид-іону. Визначено умови аналізу сполучень

Au(III)–Pt(IV), Pd(II)–Pt(IV). Розроблено методику визначення золота(III) у присутності платини(IV) з візуальною фіксацією точки еквівалентності.

Визначення Pt(IV) калій йодидом з електрохімічною фіксацією точки еквівалентності запропоновано проводити в присутності індикатору церій(IV) сульфату. Реакція відбувається згідно зі стехіометрією, кількісно та швидко (термін встановлення аналітичного сигналу складає не більше 10-40 с) з утворенням малорозчинного осаду PtI₄. Методом ЯМР ¹⁹⁵Pt спектроскопії встановлено, що при зміні концентрації сірчаної кислоти та Ce(SO₄)₂ склад комплексу PtCl₆²⁻ залишається незмінним. Встановлено, що сполучення Pt(IV)–Pd(II), Pt(IV)–Au(III) доцільно аналізувати без попереднього розділення з використанням двох титрантів – KI та KI₃. Розроблені методики апробовано на різних об'єктах, отримано задовільні результати.

Ключові слова: калій трийодид, платина(IV), ртуть(I,II), родій(III), золото(III), сульфат церію(IV), калій йодид, електрохімічне визначення.

АННОТАЦІЯ

Манзюк М. В. Йодометрическое определение благородных металлов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена актуальной проблеме анализа благородных металлов и их сочетаний. Для разработки методик йодометрического определения благородных металлов проведено исследование закономерностей и оптимальных условий взаимодействия Hg(I,II), Pd(II), Au(III), Rh(III), Pt(IV) с реагентами KI₃ и KI.

Изучены преимущества использования в аналитической практике трийодида калия как титранта, для определения металлов, образующих малорастворимые соединения, с использованием электрохимических методов для фиксации точки эквивалентности. Установлено, что реакция Hg(II) с KI₃ в ацетатных буферных растворах протекает через образование промежуточных разнолигандных комплексов. Определены условия анализа сочетаний Au(III)–Pt(IV), Pd(II)–Pt(IV).

Найдены оптимальные условия взаимодействия Pt(IV) с йодидом калия в среде серной кислоты. Предложено использовать сульфат церия(IV) в качестве индикатора для фиксации точки эквивалентности методами потенциометрического и биамперометрического титрования. Методом рентгенофазового анализа установлен состав и строение конечного продукта реакции взаимодействия Pt(IV) с KI в присутствии сульфата церия(IV). Для анализа сочетаний Au(III)–Pt(IV), Pd(II)–Pt(IV) впервые использованы два титранта KI и KI₃. Разработанные методики успешно применены для анализа сплавов, шламов, конденсаторов.

Ключевые слова: трийодид калия, платина(IV), ртуть(I,II), родий(III), золото(III), сульфат церия(IV), йодид калия, электрохимическое определение.

SUMMARY

Manziuk M. V. Iodometric determination of precious metals. - Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences in specialty 02.00.02 - analytical chemistry. - Kyiv Taras Shevchenko National University of Ministry of Education and science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the actual problem of analysis of noble metals and their combinations without preliminary separation. The regularities and optimal conditions for the interaction of Hg(I, II), Pd(II), Au(III), Rh(III), Pt(IV) with reagents KI_3 and KI were investigated to develop the methods of iodometric determination of noble metals.

The advantages of using potassium triiodide as a titrant in analytical practice for the determination of metals forming poorly soluble compounds have been studied using electrochemical methods for fixing the equivalence point. Systematization of the obtained data made it possible to state as follows. Depending on the experimental conditions, the nature and state of the metal ions all the processes of interaction of noble metals with KI_3 can be divided into two groups: 1) for the Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} ions, two poorly soluble MeI_n sediments and $Me(IO_3)_n$; 2) for $PdCl_4^{2-}$, $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ poorly soluble iodate is not formed. The determination of Hg(I) with potassium triiodide has been proved to be expediently carried out by potentiometry, and Hg(II) by the method of biamperometric titration. The obtained anomalous curves of biamperometric titration of Hg(II) with potassium triiodide result from cobalt amalgamation and ligand complexation and do not affect the volume at the equivalence point in quantitative determination of mercury (II). Pt(IV) reacts very slowly with KI_3 (a constant value of the current is set in 2-3 minutes) with the replacement of one chloride ion. The conditions for the analysis of combinations of Au(III)-Pt(IV), Pd(II)-Pt(IV) have been determined. Due to the different speeds of interaction of Pt(IV) and Au(III) with potassium triiodide and the different color of the products formed a method for determining gold(III) in the presence of platinum(IV) with potassium triiodide with visual fixation of the equivalence point has been developed.

Optimal conditions for the interaction of Pt(IV) with potassium iodide in a sulfuric acid medium have been found. Cerium (IV) sulfate is suggested to use as an indicator to fix the equivalence point by potentiometric and biamperometric titrations. In 6 M sulfuric acid in the presence of a 2-6-fold molar excess of $Ce(SO_4)_2$, the reaction proceeds quantitatively to form a sediment of PtI_4 . While using the method of potentiodynamic titration we came to conclusion that the reaction of the interaction of platinum(IV) with potassium iodide in the presence of cerium(IV) salts proceeds rapidly and the term for establishing the analytical signal doesn't exceed 10 s whereas at the equivalence point the analytical signal doesn't exceed 30-40 s.

The ^{195}Pt NMR spectroscopy of the hexachloroplatinate in a solution of sulfuric acid in the presence of cerium sulfate shows chemical shift to the strong-field region with a change in the concentration of sulfuric acid and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ determined by the continuous reorganization of the solution structure. In this case the range of chemical shift changes allows us to state that the composition of the PtCl_6^{2-} complex remains unchanged. The composition and structure of the final reaction product of Pt(IV) with KI in the presence of cerium(IV) sulfate have been determined by X-ray phase analysis. The method of the indirect identification of rhodium(III) by potassium iodide in the presence of cerium(IV) sulfate by a biamperometric method has been developed. For the analysis of combinations Au(III)-Pt(IV), Pd(II) -Pt(IV) two titrants KI and KI_3 are used for the first time. The developed procedure for the determination of platinum(IV) in the presence of palladium(II) by two titrants is distinguished by its selectivity, simplicity of implementation, and it allows to identify metals without their preliminary separation in a minimum amount of time. The methods developed have been successfully applied while analyzing alloys, slimes, condensers.

Key words: potassium triiodide, platinum(IV), mercury(I, II), rhodium(III), gold(III), cerium(IV) sulfate, potassium iodide, electrochemical determination.