Манзюк Марина Вадимівна, асистент кафедри аналі&shy;тичної хімії та хімічної технології харчових добавок і кос&shy;метичних засобів ДВНЗ &laquo;Український державний хіміко- технологічний університет&raquo;: &laquo;Йодометричне визначення благородних металів&raquo; (02.00.02 - аналітична хімія). Спец&shy;рада Д 26.001.03 у Київському національному універси&shy;теті імені Тараса Шевченка

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ

УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАНЗЮК Марина Вадимовна

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

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ

МЕТАЛЛОВ

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

Николенко Николай

Васильевич

доктор химических наук,

профессор

Днипро – 2017

2

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ…........................................................................…….. 6

РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

ЙОДИД И ТРИЙОДИД КАЛИЯ КАК РЕАГЕНТЫ В

АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ БЛАГОРОДНЫХ

МЕТАЛЛОВ…….............................................................…….

12

1.1. Соединения йода, как аналитические реагенты, для

определения благородных металлов электрохимическими

методами анализа

12

1.2 Аналитическая химия благородных металлов……………….. 20

1.3 Постановка задачи исследований……………………………….. 32

РАЗДЕЛ 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АППАРАТУРА И

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ…………………………………. 34

2.1 Приготовление и стандартизация растворов реагентов…..… 34

2.2 Экспериментальные установки и методики проведения

экспериментов……………………………………………………. 36

2.3 Изучение условий образования комплексного соединения KI3 41

2.4 Расчет реальных потенциалов и вывод формул для расчета

теоретического объема титранта………………………………… 45

Выводы к разделу 2………………………………………………. 49

РАЗДЕЛ 3. ТРИЙОДИД КАЛИЯ КАК ТИТРАНТ В

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА…………… 51

3.1 Биамперометрическое определение платины(IV) с KI3……… 51

3.2 Взаимодействие серебра(I), палладия(II), золота(III) и их

бинарных сочетаний с трийодидом калия в сернокислых

средах …………………………………………………………….. 55

3

3.3 Взаимодействие ртути(I,II) с трийодидом калия………………. 72

3.4 Влияние некоторых элементов на взаимодействие

благородных металлов с трийодидом калия……………………. 91

3.5 Особенности использования KI3 в анализе металлов,

образующих малорастворимые йодиды………………………… 92

Выводы к разделу 3…………………………………………….. 97

РАЗДЕЛ 4. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ(IV) НА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНЫ(IV) С ЙОДИДОМ КАЛИЯ 99

4.1 Выбор оптимальных условий взаимодействия платины(IV) с

трийодидом и йодидом калия в присутствии церия(IV)………..

99

4.2 Изучение реакции взаимодействия платины(IV) с KI в

присутствии сульфата церия(IV)………………………………… 107

4.3 Исследование свойств йодида платины(IV)…………………… 115

Выводы к разделу 4………………………………………………. 117

РАЗДЕЛ 5. ВЛИЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II), ЗОЛОТА(III),

РОДИЯ(III) И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ НА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНЫ(IV) С ЙОДИДОМ КАЛИЯ

В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ(IV)……………………….. 125

5.1 Изучение влияния церия(IV) на реакцию взаимодействия

родия(III) с йодидом калия……………………………………….. 125

5.2 Определение благородных металлов без их предварительного

разделения с использованием двух титрантов…………………. 130

5.3 Влияние некоторых металло-ионов на взаимодействие

благородных металлов с йодидом калия в присутствии

церия(IV)………………………………………………………….. 131

Выводы к разделу 5……………………………………………… 138

РАЗДЕЛ 6. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

ТРИЙОДИДА И ЙОДИДА КАЛИЯ С БЛАГОРОДНЫМИ

МЕТАЛЛАМИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ………………. 139

6.1 Амперометрическое и потенциометрическое определение

4

палладия(II) трийодидом калия в шламах…………………….. 139

6.2 Определение золота(III) в ювелирных сплавах……………….. 140

6.3 Электротитриметрическое определение платины(IV) йодидом

калия в шлиховой платине и платиновой

губке………………………………………………………………. 141

6.4 Определение платины(IV) и палладия(II) в конденсаторах и

катализаторах с использованием двух титрантов – трийодида и

йодида калия…………………………………………………….. 143

6.5 Определение родия(III) йодидом калия в присутствии солей

церия(IV)…………………………………………………………. 144

6.6 Определение золота(III) и платины(IV) при их совместном

присутствии без предварительного разделения в

сплавах…………………………………………………………….. 145

Выводы к разделу 6………………………………………………. 150

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ………………………………………………. 151

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……………………………………….. 153

ПРИЛОЖЕНИЯ А−В……………………………………………... 179

6

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МПГ – металлы платиновой группы;

т.э. – точка эквивалентности;

к.т.т. – конечная точка титрования;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ЭДС – электродвижущая сила;

ЭСП – электронные спектры поглощения.

6

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В наше время йодометрический метод широко

применяется в практике химического анализа. Метод используется при

количественном определении многих неорганических и органических

восстановителей и окислителей, а также ряда “инертных” веществ. Вместе с

тем, возможности йодометрии до этого времени не исчерпаны. На наш

взгляд, представляет научный и практический интерес использование

йодометрии в анализе благородных металлов. Например, хорошо известный

йодометрический метод определения меди в цветных сплавах и в рудах до

сих пор остается одним из наиболее точных методов определения меди и, в

этом отношении, уступает лишь электрогравиметрическому методу. Однако,

по сравнению с электрогравиметрией йодометрический метод быстрее и

селективнее. Анализ известных теоретических и экспериментальных данных

показывает, что такие же преимущества можно получить при

йодометрическом определении и других благородных металлов.

Известно, что благородные металлы способны реагировать с йодидионами не только по механизму окислительно-восстановительного

взаимодействия, но и с образованием малорастворимых осадков и

комплексных соединений. Такая их особенность значительно расширяет

сферы использования разных форм йода в качестве аналитических реагентов

и, по нашему мнению, позволит разработать новые альтернативные методики

определения благородных металлов с улучшенными метрологическими

характеристиками.

К преимуществам йодометрии также следует отнести возможность

относительно легкой автоматизации процесса определения за счет

использования электрохимических методов фиксации конечной точки

титрования. Благодаря тому, что реакции восстановления йода и окисления

йодид-ионов термодинамически и кинетически обратимы, применение

редокс-пары I2/2I−

в анализе позволяет использовать не только

7

потенциометрию или амперометрию, но и биамперометрическое титрование

(титрование с двумя индикаторными элекродами). Биамперометрия не

требует использования каломельного электрода и пригодна для анализа

разбавленных, мутных, окрашенных или агрессивных растворов, что делает

ее особенно привлекательной для производственного контроля.

Анализ данных литературы показывает, что вопрос использования

разных форм йода в качестве аналитических реагентов в электротитриметрии

благородных металлов с точки зрения достигнутого уровня развития

электрохимических методов анализа до сегодняшнего дня не получили

надлежащего теоретического и экспериментального обоснования. Поэтому

разработка новых методик йодометрического определения благородных

металлов является своевременной и актуальной задачей, что и определило

направление исследований диссертационной работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа

выполнена на кафедре аналитической химии и химической технологии

пищевых добавок и косметических средств ГВУЗ “Украинский

государственный химико-технологический университет” в соответствии с

планами научных исследований кафедры: госбюджетная тема МОН Украины

“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 которых соискатель была исполнителем отдельных этапов.

Цель работы и задачи исследований. Целью диссертационной работы

является обоснование возможности использования KI и KI3, как

аналитических реагентов, в анализе благородных металлов, выявление

8

закономерностей реакций осаждения, комплексообразования, окислениявосстановления и разработка на их основе методик йодометрического

определения благородных металлов.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

–теоретически и экспериментально исследовать реакции взаимодействия

KI и KI3 с ионами благородных металлов и определить условия, в

которых возможно их определение методами потенциометрического

и биамперометрического титрования;

–определить факторы, способствующие оптимизации условий

взаимодействия йодида калия с инертными хлоридными комплексами

Pt(IV);

–найти условия оптимального использования двух титрантов KI и KI3

для определения смесей благородных металлов без их

предварительного разделения;

–разработать новые методики йодометрического определения

благородных металлов с улучшенными метрологическими

характеристиками.

Объект исследования – реакции осаждения, окислительновосстановительных превращений и комплексообразования Hg(I,II), Pd(II),

Au(III), Rh(III), Pt(IV) с KI и KI3.

Предмет исследования – условия йодометрического определения

благородных металлов.

Методы исследования – потенциометрическое и биамперометрическое

титрование (изучение реакций взаимодействия ионов благородных металлов

с KI и KI3); абсорбционная UV/VIS-спектроскопия (качественное

определение состава комплексных соединений благородных металлов);

ЯМР 195Pt спектроскопия (исследование системы Н2PtCl6 – Ce(SO4)2 – H2SO4);

ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (определение состава осадков

йодидов благородных металлов); термодинамические расчеты (исследование

закономерностей реакций ионов благородных металлов с KI и KI3).

9

Научная новизна полученных результатов.

Расширены сведения о свойствах благородных металлов при их

взаимодействии с трийодидом калия. Впервые экспериментально доказано,

что диспропорционирование йода, которое обычно наблюдается в щелочных

средах, проходит и в кислой среде вследствие смещения равновесия реакции

при образовании малорастворимых осадков MeIm и Me(IO3)m для ионов Hg2

2+

,

Hg2+

и Ag+

, и осадка MeIm для ионов PdCl4

2−, AuCl4

−

і PtCl6

2−

.

Детально исследовано электрохимическими методами взаимодействие

Pt(IV) с KI в среде серной кислоты и впервые показано, что при наличии в

растворе сульфата церия(IV), как индикатора, осаждение платины(IV) в виде

PtI4 происходит быстро и согласно стехиометрии. Обоснована

целесообразность использования двух титрантов KI и KI3 в анализе бинарных

смесей Au(III)–Pt(IV) и Pd(II)–Pt(IV) с использованием индикатора Ce(SO4)2 и

использованием для фиксации точки эквивалентности потенциометрического

и биамперометрического титрования.

Методом ЯМР 195Pt спектроскопии исследовано состояние

гексахлороплатината в присутствии сульфата церия(IV) и установлено, что

химический сдвиг, который наблюдается при изменении концентрации

серной кислоты и Ce(SO4)2, обусловлен непрерывной реорганизацией

структуры раствора.

Практическое значение полученных результатов. По результатам

проведенных исследований обнаружены преимущества использования

трийодида калия для определения благородных металлов с фиксацией точки

эквивалентности методами потенциометрического и биамперометрического

титрований. Показано, как в зависимости от реакционной способности

металлов возможно определение Pd(II) или Au(III) в присутствии Pt(IV).

Использование в качестве индикатора Ce(SO4)2 позволяет определять

Pt(IV) йодидом калия методом потенциометрического и

биамперометрического титрований быстро и количественно. Предложенные

методики анализа смесей Pt(IV)‒Pd(II) и Pt(IV)‒Au(III) с использованием

10

двух титрантов ‒ KI та KI3 позволят определять металлы без их

предварительного разделения.

Разработанные методики характеризуются экспрессностью,

доступностью и простотой определения, апробованы при анализе модельных

растворов и вторичного сырья. Новизну и оригинальность методик

потенциометрического и биамперометрического определения платины и

палладия без предварительного разделения их смесей подтверждено

патентом Украины на полезную модель и внедрены в аналитическую

практику лаборатории «Втордрагмет» (г.Днипро).

Личный вклад соискателя состоит в систематизации и анализе

научно-технической литературы по теме диссертационной работы;

планировании и выполнении экспериментальных и теоретических

исследований, обработке полученных данных и формулировке выводов.

Постановку цели, задачи исследований и анализ основных результатов

проведены вместе с научными руководителями проф. Супрунович В.И. и

проф. Николенко Н.В. Исследования методом ЯМР-спектроскопии 195Pt

проведено вместе со ст.н.с. Трачевским В.В. (Технический центр НАН

Украины, г. Киев).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и

обсуждались на: ІІ, IІІ, V Міжнародній науково-технічній конференції

студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія і сучасні технології”

(г. Днепропетровск, 2005 г., 2007 г., 2011 г.), ХХIII Международной

Чугаевской конференции по координационной химии (г. Одесса, 2007 г.),

Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” (Одеса,

2006 р., 2007 р., 2008 р., Гурзуф, 2011 р.), Сьомій Всеукраїнській конференції

студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2006 р.), XVIII, XIX

Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и

технологии платиновых металлов (Москва 2006 г., Новосибирск 2010 г.),

конференции “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2008 р.), II

11

Всеукраїнській науково-практичній конференції “Актуальні проблеми хімії

та хімічної технології” (Київ, 2016 р.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано

23 работы, из них восемь статей в научных профильных изданиях, один

патент Украины на полезную модель и четырнадцать тезисов докладов и

материалов международных и региональных конференций.

Структура и объём. Диссертация состоит из вступления, шести

разделов, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 181

страницах (из них 3 страницы – приложения) и включает 51 рисунок и 21

таблицу. Перечень цитированной литературы насчитывает 220

наименований.

ВЫВОДЫ

Врезультатевыполнениядиссертационнойработырешенонаучнопрактическоезаданиеразработкиновыхметодикйодометрического

определенияблагородныхметалловкоторыехарактеризуются

экспрессностьючувствительностьюивоспроизведениемрезультатов

Теоретическииэкспериментальнодоказанацелесообразность

использованиятрийодидакалиявкачестветитрантавэлектрохимических

методаханализаблагородныхметалловсодержитвсвоемсоставе

обратимуюокислительновосстановительнуюпару



чтопозволило

использоватьприйодометрическомопределенииблагородныхметаллов

помимометодапотенциометрииметодбиамперометрического

титрованияДоказаночтовусловияхэкспериментастрогособлюдается

стехиометриявреакцияхблагородныхметалловстрийодидомкалияв

зависимостиотсоотношения



втитранте

Исследовановлияниесредынавзаимодействиеблагородныхметалловс

Показаночтоопределениетрийодидом

калияцелесообразнопроводитьвсредеацетатныхбуферныхрастворова

иеебинарныхсмесей‒‒всредесерной

кислоты

Врезультатеисследованийэлектрохимическимиметодами

взаимодействия



ивприсутствиииндикатора

установленочтореакцияпротекаетсогласностехиометрии

количественноибыстровремяустановленияаналитическогосигнала

составляетссобразованиеммалорастворимогоосадкаТочку

эквивалентностиможнозафиксироватьпорезкомуизменениюпотенциала

илитокаприпотенциометрическомилибиамперометрическом

титрованиисоответственно

МетодомЯМРспектроскопииисследованосостояние

гексахлороплатинатавсернокислойсредевприсутствиисульфата