

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Егошина Анастасия Владимировна

**СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В СПЛАВАХ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

1.4.2 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Слепченко Галина Борисовна

Томск 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 10 |
| 1.1 Физические и химические свойства платины и родия и области их применения | 10 |
| 1.2 Физико-химические методы определения драгоценных металлов..... | 19 |
| 1.3 Возможные способы вскрытия платинородиевых сплавов с последующим определением платины и родия | 28 |
| 1.3.1 Спекание с пероксидом натрия и сплавление с пероксидом бария с последующим выщелачиванием..... | 29 |
| 1.3.2 Кислотное разложение..... | 30 |
| 1.3.3 Кислотное термическое разложение в автоклавах | 32 |
| 1.4 Инверсионная вольтамперометрия, как перспективный метод определения платины и родия | 33 |
| 1.5 Отделение платины и родия от сопутствующих металлов..... | 36 |
| ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА | 41 |
| 2.1 Оборудование | 41 |
| 2.2 Реактивы | 42 |
| 2.3 Посуда..... | 42 |
| 2.4 Приготовление растворов..... | 43 |
| ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СПЛАВОВ СВИНЕЦ – ПЛАТИНА И СВИНЕЦ – РОДИЙ | 44 |
| 3.1 Электроокисление свинца с поверхности графитового электрода в хлоридных средах..... | 44 |
| 3.2 Электроокисление системы свинец-платина..... | 46 |
| 3.3 Оценка фазовой структуры бинарного осадка свинец-платина | 50 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Совместное определение платины и родия | 54 |
| ГЛАВА 4. ОПЕРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВАХ..... | 60 |
| 4.1 Характеристика объектов исследования..... | 60 |
| 4.2 Пробоподготовка | 64 |
| 4.2.1 Гидрохлорирование сплава | 65 |
| 4.2.2 Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот | 67 |
| 4.2.3 Сорбция | 80 |
| 4.3 Результаты определения платины и родия методом инверсионной вольтамперометрии | 81 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 85 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 86 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Развитие современных технологий влечет за собой разработку новых материалов, удовлетворяющих высоким требованиям по эксплуатации. Одним из примеров такого материала являются платинородиевые сплавы. Благодаря своим свойствам сплавы на основе платины и родия применяются в различных отраслях: стекольная промышленность, электротехника, ювелирное дело, медицина, в качестве термопар и катализаторов.

В настоящее время для определения содержания платины и родия в сплаве традиционно проводят растворение сплава для перевода металлов в раствор, а после определяют концентрацию металлов в растворе различными методами.

Метод спектрофотометрии для определения платиновых металлов сочетает в себе высокую производительность, экспрессность и сравнительно невысокую стоимость оборудования. Однако наряду с достоинствами данным методом имеет и ряд недостатков: относительно низкая точность, влияние примесного фона на результаты анализа, трудоемкая пробоподготовка.

Наиболее перспективным считается атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Метод используется для количественного анализа многокомпонентных проб с возможностью одновременного определения в образце до 70 элементов, имеет низкие пределы обнаружения для большинства элементов на уровне ppm, а также обладает высокой точностью и воспроизводимостью. Но и данный метод имеет свои недостатки: высокая стоимость аппаратуры, влияние операционных параметров и сопутствующих элементов, влияние кислотного состава и наличие спектральных помех, необходимость использования аргона, возможность выхода из строя капилляра из-за агрессивного воздействия составляющих пробы на него.

На практике при выборе метода анализа аналитическая лаборатория руководствуется рядом факторов: воспроизводимостью, экспрессностью и конкурентная себестоимость анализа.

Определение металлов платиновой группы (МПГ) с помощью инверсионной вольтамперометрии (ИВА) является высокоточным, с возможностью определять элементы на уровне ppm, но в то же время простым и воспроизводимым методом анализа, цена которого в десятки раз ниже дорогостоящих приборов.

Однако прямое определение как платины, так и родия с помощью ИВА невозможно. Поэтому применяют техники по модифицированию графитового электрода (ГЭ) более электроотрицательным металлом.

Цель работы

Целью работы является изучение особенностей электрохимического поведения бинарных электролитических осадков свинец-платина и свинец-родий для разработки вольтамперметрической методики совместного определения ионов платины (II, IV) и ионов родия (III) в отработанных технических изделиях на основе платинородиевого сплава.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить процессы электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-платина методом инверсионной вольтамперометрии.

2. Установить природу анодного пика при потенциале $-0,3$ В, который наблюдается на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-платина.

3. Рассчитать равновесный потенциал системы Pb^{2+}/Pb (Pt) в приближении теории регулярных растворов и оценить фазовый состав осадка свинец-платина, образующийся на поверхности электрода.

4. Выбрать анодный пик, имеющий аналитическое значение и позволяющий определять ионы платины (II, IV) совместно с ионами родия (III).

5. Сравнить возможность «вскрытия» проб с использованием различных окислителей и выбрать эффективную систему для растворения отработанных технических изделий на основе платины и родия.

6. Разработать инверсионную вольтамперометрическую методику совместного определения ионов платины (II, IV) и ионов родия (III) с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.

Научная новизна работы

1. Установлена природа анодного пика на вольтамперной кривой при электроокислении осадка свинец-платина с поверхности ГЭ, отвечающая процессу селективного электроокисления свинца из интерметаллического соединения (ИМС) с платиной.

2. Термодинамически рассчитан равновесный потенциал системы Pb^{2+}/Pb (Pt) в приближении теории регулярных растворов. Показано, что селективное электроокисление свинца из ИМС с платиной PtPb происходит при перенапряжении 0,05 В.

3. Впервые показано, что пик при потенциале -0,3 В можно использовать в качестве аналитического сигнала для совместного определения содержаний Pt (II, IV) и родия (III) методом ИВА.

4. Установлено, что при совместном определении ионов платины (II, IV) и родия (III) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС предел обнаружения для платины и родия составляет соответственно – 0,82 мг/дм³ и 0,45 мг/дм³.

5. Получена новая информация о поведении платинородиевых сплавов в смеси азотной и соляной кислот при различных условиях, а также о положительном влиянии процесса механоактивации на вскрытие сплава.

Практическая значимость работы

1. Разработана инверсионная вольтамперометрическая методика совместного определения платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной PbPt и родием Pb_2Rh и установлены ее основные метрологические характеристики. Правильность проводимых определений платины и родия сравнивалась с данными анализа государственных стандартных образцов

состава, сравнением с данными анализа, полученными атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой.

2. Разработана методика пробоподготовки отработанных технических изделий на основе платинородиевого сплава для инверсионного вольтамперометрического определения платины и родия, позволяющая эффективно вскрывать упорные сплавы с различной долей родия и отделять ионы платины (II, IV) и родия (III) от неблагородных металлов. Данная методика может быть рекомендована к использованию в аналитических лабораториях, занимающихся благородными металлами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Природа анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-платина.

2. Термодинамическая модель расчета равновесных потенциалов для всех ИМС бинарной системы свинец-платина в приближении теории регулярных растворов.

3. Результаты исследования селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной и родием.

4. Методика интенсификации процесса вскрытия отработанных технических изделий на основе платины и родия.

5. Вольтамперометрическая методика совместного определения платины и родия в отработанных технических изделиях на основе платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной $PbPt$ и родием Pb_2Rh .

Личный вклад автора состоял в проведение экспериментальных исследований, их анализ, обработка и интерпретация полученных результатов по определению платины и родия методом ИВА, а также в разработке и апробировании схемы, состоящей из вскрытия технических изделий на основе платины и родия с последующим отделением сопутствующих компонентов на базе ОАО «Красцветмет».

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными и результатами анализа элементов в государственных стандартных образцах платинородиевых сплавов и сравнительным анализом методом АЭС-ИСП.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера (Томск, 2020); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2020); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, 2020); Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020» (Казань, 2020); XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера (Томск, 2021); IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021); XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томск, 2022); XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томск, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях, 2 из которых, индексируемые базой данных Scopus и 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК, а также в 10 докладах трудов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 96 страницах, содержит 34 рисунка, 27 таблиц и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н., профессору Слепченко Галине Борисовне за поддержку, ценные советы и помощь при работе над диссертацией.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Колпаковой Нине Александровне за критический взгляд, помощь в проведении исследований, а также моральную поддержку

Автор выражает благодарность Николаевой Наталии Сергеевне за ценные советы при планировании и обработке результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физические и химические свойства платины и родия и области их применения

Платина и родий относятся к металлам платиновой группы (МПГ). Все шесть металлов, относящихся к платиновым металлам, имеют схожие физические и химические свойства. Металлы характеризуются высокой температурой плавления. Так для платины температура плавления составляет 1768 °С, для родия эта цифра выше и равна 1963 °С. Поэтому платину и родий используют как в качестве покрытия контактов, рефлекторов и разъемов, так и в качестве температурных датчиков, способных корректно регистрировать температуру до 1800 °С.

Металлы характеризуются высокой коррозионной стойкостью, в том числе и в агрессивных средах. Перевод платины в раствор можно осуществить хлороводородной кислотой, насыщенной хлором или смесью соляной и азотной кислот, именуемой царской водкой:



Платина при нагревании окисляется кислородом, галогенами и серой. Легко сплавляется с палладием, родием и иридием, а также с железом, кобальтом, никелем, медью и золотом.

Благодаря описанным выше свойствам платина нашла широкое применение в промышленности. На рисунке 1.1 представлены области применения платины за 2020 год.

Самым популярным направлением использования платины являются автомобильные катализаторы, что составляет около 37 % от общего спроса. Спрос как на платину, так и на остальные МПГ в автокатализаторах в значительной степени обусловлен регулированием выбросов автомобилей на государственном уровне, которое значительно изменилось и продолжает меняться. Первоначально в соответствии с ранним регулированием от катализаторов требовалось нейтрализация

оксидов углерода (II) и окисление углеводородов. Однако со временем появились требования к более низким выбросам оксидов азота, что в конечном итоге привело к необходимости каталитической конверсии NO_x [2].



Рисунок 1.1 – Спрос на платину по областям применения в 2020 году [1]

Выбор платины и других МПГ в качестве автомобильных катализаторов обусловлен следующими факторами:

1. Высокая активность этих металлов при большом расходе и коротком времени пребывания отработавших газов в зоне катализатора.
2. Устойчивость к отравлению (особенно к соединениям серы).
3. Катализаторы менее склонны к дезактивации.
4. Катализаторы обладают значительной активностью при температурах до 220 °С.

На втором месте по применению платины является стекольная промышленность, а именно фильтры для изготовления стекловолокна.

Промышленные процессы, представленные в таблице 1.1, охватывают широкий спектр применения катализаторов, используемых в промышленности на основе как платины, так и родия.

Таблица 1.1 – Применение платины и родия в качестве катализаторов в промышленном секторе

| Применение | Катализатор | Комментарии |
|--|---|---|
| Процессы нефтепереработки | | |
| Риформинг нефти и изомеризация светлых бензинов | Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ или Pt/цеолит | Используется для повышения октанового числа топлива |
| Диспропорционирование толуола в бензол и ксилолы | Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | Получение терефталевой кислоты и диметилтерефталата |
| Изомеризация ксилола | Pt/цеолит | Используется для получения пара-ксилола — прекурсора сложных полиэфиров [3] |
| Экологические процессы | | |
| Автомобили | Pt, Pd, Rh | Очистка выхлопных газов [4] |
| Промышленная вентиляция | Pt, Pd, Rh на различных оксидных носителях | Нейтрализация промышленных газов [5] |
| Промышленные процессы | | |
| Окисление аммиака | Металлические сетки на основе Pt, Pd, Rh | Производство аммиачной селитры |
| Восстановление альдегидов и кетонов | Pt, Ru, Pd | Производство растворителей [6] |
| Производство азотной кислоты | Pt, Rh, Pd | Массовое производство азотной кислоты [7] |

Продолжение таблицы 1.1

| Тонкий органический синтез | | |
|--------------------------------|--------|--|
| Гидрогенизация | Pt, Ru | Производство витаминов, преобразование карбоновых кислот в альдегиды [8] |
| Уксусная кислота и ее ангидрид | Rh | Производство мономера винилацетата [7] |

В нефтехимической области, в частности, для операции гидроочистки для широкого ряда полупродуктов нефтепереработки применяются катализаторы на основе платины. Помимо этого, платина нашла применение в качестве катализатора Карстеда в виде винилсилоксановых комплексов платины для получения большого числа различных видов кремнийорганических соединений [9].

Производство аммиака и аммиачной селитры является важным сектором промышленности из-за значительного производства взрывчатых веществ и удобрений, которое потребляет около 1 % мирового производства энергии. В производстве удобрений применяются катализаторные сетки на основе платины.

В научной сфере активно создаются и совершенствуются катализаторы на основе платины: катализаторы для топливных элементов на основе нанотрубок, где в качестве модификатора выступает платина [10], нанесенные платиновые катализаторы в реакции гидросилилирования на основе 2d-углеродных структур [11], платиновые катализаторы различного типа [12].

В медицине платина и ее сплавы используются в качестве электродов в ряде устройств. Например, электроды используются в кардиостимуляторах, имплантируемых дефибрилляторах, катетерах, средствах для лечения болезни Паркинсона (мозговой кардиостимулятор), в качестве кохлеарных имплантатов, где платиноиридиевые сплавы используются для доставки электрических импульсов [13]. Однако эти электроды подвержены явлению – реакции организма на инородное тело, которое в итоге ухудшает реакцию электрода. Поэтому альтернативные сплавы,

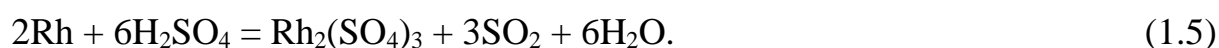
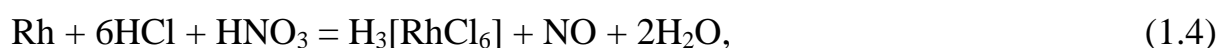
например на основе вольфрама, способные заменить платину и иридий являются постоянным источником исследований.

Препараты на основе платины используются для лечения различных видов рака уже более 40 лет. Хотя этот класс противоопухолевых металлопрепаратов исключительно успешен, их применение связано с серьезными побочными эффектами и резистентностью различных опухолей [14]. Сегодня цисплатин широко применяется в медицинской практике, как в составе комбинированной терапии, так и в монотерапии для лечения ряда онкологических заболеваний. В литературе опубликовано большое количество исследований, подтвердивших высокую эффективность препарата в борьбе с различными видами рака [15,16].

По данным за 2022 год цена 1 грамма платины составляет 31 \$. Платина занимает 8 место в мире среди самых дорогих металлов благодаря своим свойствам. Однако для сравнения, родий оценивается в 527 \$ за один грамм и занимает 4 месте в этом же рейтинге, опережая платину [1].

Родий более твердый металл, чем платина, который трудно поддается обработке. Очень мелкий порошок родия, называют родиевой чернью. Подобно платиновой черни, родиевая чернь обладает сильными каталитическими свойствами и также способна активно поглощать водород.

С химической точки зрения, родий по химической стойкости превосходит платину в большинстве окислительных сред. С неметаллами родий взаимодействует только при температуре красного каления. Родий растворяется в расплаве гидросульфата калия, в царской водке, в концентрированной серной кислоте при нагревании:



На рисунке 1.2 представлена диаграмма областей применения родия.

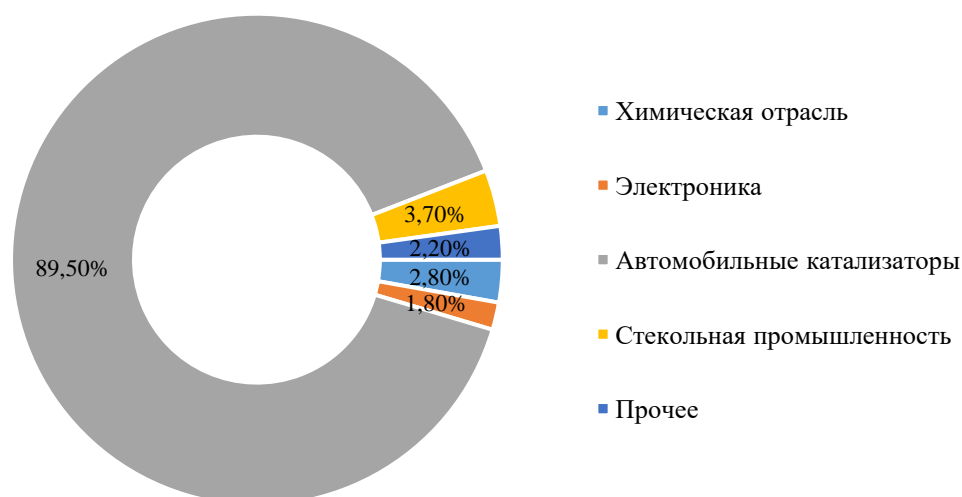


Рисунок 1.2 – Области применения родия [1]

Основная часть родия, около 90 % идет на изготовление каталитических нейтрализаторов в автомобилях, целью которых является нейтрализация оксидов азота, угарного газа и углеводородов.

По данным «Johnson Matthey» [1] спрос на платину, родий и палладий в области производства автомобильных катализаторов составляет: для платины – 103,3 т, для родия 24,2 т, для палладия 243,9 т. Больше десяти лет проводятся многочисленные исследования по разработке катализаторов с меньшим содержанием МПГ или полным их отсутствием [17-20]. По мнению экспертов из-за растущего числа автомобилей и нагрузки на экологию, необходимость в применении платиновых металлов очень высока.

Применение родия не ограничивается применением в составе автомобильных катализаторов. Благодаря своей каталитической активности его примеряют в синтезе различных веществ: в реакции гидроформилировании ненасыщенные соединений [21, 22] и бутиловых спиртов [23], в процессах гидрирования [24].

Родий используется как добавка в производстве стекла. Данные стекла предназначены для жидкокристаллических экранов, которые используются в мощных лазерных системах. Сплавы на основе иридия и родия используются для

изготовления термопар, которые применяются в процессах, где предел рабочих температур доходит до 2100 °С.

Большое сечение активации тепловыми нейтронами и высокая энергия испускаемых β -частиц, обуславливает высокую чувствительность родиевых детекторов прямого разряда [25]. Поэтому именно родий выступает основным металлом, из которого изготавливают эмиттеры. Эмиссионные детекторы применяются для контроля энерговыделения в ядерных реакторах.

В области медицинской химии родий используется для Rh-катализируемой активации по отношению к различным биоактивным органическим соединениям, а также в качестве центрального атома различных типов биоактивных комплексов.

Противораковые препараты на основе платины, вероятно, являются наиболее успешной группой бионеорганических соединений. Их очевидные недостатки привели к разработке противораковых соединений на основе других благородных металлов, что привело к созданию нескольких препаратов на основе рутения, которые прошли клинические испытания на онкологических больных. Помимо рутения, в литературе приведены статьи о многочисленных комплексах родия, выступающих в качестве сильнодействующих антипролиферативных агентов против различных раковых клеток человека [26]. Ученые уверены, что в будущем комплексы родия станут альтернативой металлопрепаратам на основе платины и рутения.

Родий, как и другие драгоценные металлы, применяется в ювелирной деле. Однако родий в основном используется в качестве покрытия для защиты изделия от коррозии и износа.

Помимо применения в чистом металлическом виде широкое применение нашли сплавы на основе родия, в частности на основе платины и родия. Родий легко смешивается с платиной во всех пропорциях с образованием твердого раствора. Однако для промышленного применения максимальная доля родия в платинородиевых сплавах составляет 40%. На рисунке 1.3 представлена фазовая диаграмма платина-родий [27].

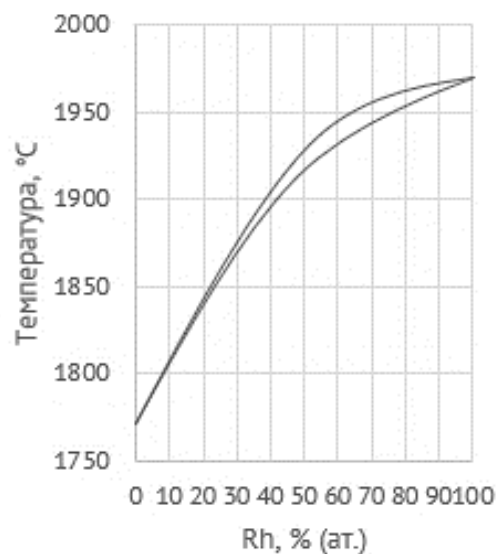


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма платина-родий

Сплавы используются для изготовления лабораторной и заводской аппаратуры, в виде проволоки для термоэлектрических пирометров. Для выращивания некоторых драгоценных камней и электрооптических кристаллов используют платинородиевые тигли.

К основным свойствам сплава на основе платины и родия можно отнести: высокая коррозионная и механическая стойкость, высокая жаропрочность и жаростойкость. В таблице 1.2 приведены марки платинородиевых сплавов и их химический состав.

Таблица 1.2 – Марки платинородиевых сплавов [28]

| Марка | Массовая доля, % | | | |
|--------|------------------|-----------|---------------------|------|
| | Pt | Rh | Сумма Pd, Ir, Au | Fe |
| PtRh5 | 94,7-95,3 | 4,7-5,3 | 0,15 | 0,04 |
| PtRh7 | 92,7-93,3 | 6,7-7,3 | | |
| PtRh10 | 89,7-90,3 | 9,7-10,3 | | |
| PtRh20 | 79,6-80,4 | 19,6-20,4 | | |
| PtRh30 | 69,5-70,5 | 29,5-30,5 | | |

Сплавы характеризуются высоким сопротивлением ползучести при значении температуры выше 1000 °С. Благодаря этому сплавы применяются в стекольной промышленности, где большинство процессов связаны с длительным поддержанием температуры свыше 1500 °С.

В фильерных питателях, основой которых являются платинородиевые сплавы, оптимальная доля родия в сплаве зависит от технологических процессов получения стекловолокна. При получении стекловолокна в одностадийном процессе применяют сплав с долей родия 20 %. Такой сплав сочетает в себе характеристики жаропрочности и технологичности. Для производства стекловолокна в процессе, состоящем из двух стадий, где неизбежны частые температурные перепады, применяют сплав с долей родия 10 %. Для изготовления особо тугоплавких стеклянных волокон применяют фильеры с содержанием родия 30 – 35 %, так как рабочий диапазон таких процессов достигает 1700 °С.

Стоит отметить, что добавка родия к платине увеличивает инертность данного сплава по сравнению с платиной и родием по отдельности. Этот факт создает определённые трудности при вскрытии и переработке таких сплавов.

Помимо применения в виде фильерных питателей в литературе приводятся исследования, по большей части в зарубежных журналах, по исследованию каталитических свойств платинородиевых сплавов и их применения. Так в статье [29] приводятся данные по получению нанокатализаторов на основе платины и родия с включениями SnO_2 . Такое сочетание приводит к увеличению электрохимической активности катализатора в процессе окисления этанола. Выявлено, что наибольшую активность проявляет катализатор с соотношением Pt:Rh:Sn – 3:1:4.

В статье [30] приводятся результаты исследований по получению субнанометровых платинородиевых нанопроволок в качестве высокоэффективных электрокатализаторов в реакции окисления этанола. Сочетая структурный и синергетический эффекты, авторы показали, что такие нанопроволоки почти в три раза повышают активность и стабильность для топливных элементов прямого действия на этаноле.

Таким образом, сегодня трудно представить современный мир без металлов платиновой группы. Металлы и сплавы на основе этих металлов применяются в качестве катализаторов в нефтехимии и автомобильной промышленности. Большое количество металлов потребляется в сфере электро- и радиотехники, телемеханики, а также в сфере медицины и фармацевтической промышленности. Металлы являются стратегическими и критически важными ресурсами для каждой страны, поскольку они необходимы для промышленного и экономического развития. Разнообразие сфер использования и уникальные свойства платины и родия побуждают ученых к новым исследованиям в области драгоценных металлов, расширению номенклатуры применяемых металлов, их сплавов и соединений.

1.2 Физико-химические методы определения драгоценных металлов

Любая деятельность, связанная с драгоценными металлами, строго регламентируется государством. Этот фактор формирует требования к методам аналитического контроля драгоценных металлов. Помимо требований к анализу входящего сырья и готовой продукции, содержащих драгоценные металлы, установлены требования для определения регламентируемых компонентов и их химического состава.

Объекты, содержащие драгоценные металлы, характеризуются многообразием сопутствующих компонентов, неравномерностью распределения металлсодержащих фракций в образце и широким диапазоном концентраций определяемых элементов. Поэтому большинство аналитических методов включают стадию перевода анализируемого объекта в раствор. Среди всех методов вскрытия образца наиболее популярными являются: спекание с пероксидом натрия, сплавление с пероксидом бария, растворение в смеси азотной и соляной кислот, а также использование газообразного хлора.

Химия соединений МПГ достаточно разнообразна. В водных растворах преобладают координационные соединения различной стабильности и кинетических свойств. Согласно теории Пирсона, эти металлы принадлежат к "мягким" кислотам,

образуя, таким образом, аналогичные соединения в виде галогенидов, гидридов, цианидов и комплексов с лигандами, которые содержат атомы азота, серы, кислорода и селена.

Вследствие химического сходства между платиновыми металлами их разделение является трудной задачей. Низкая реакционная способность соединений платиновых металлов по отношению ко многим химическим реагентам требует особых условий реакции, при этом скорость реакций достаточно мала. Иногда даже небольшие различия в условиях реакции такие как концентрация кислоты, температура или концентрация реагента могут привести к образованию различных продуктов, следовательно, аналитические процедуры должны соблюдаться очень тщательно.

В зависимости от концентрации, например хлорид иона, в растворе могут преобладать те или иные комплексы платиновых металлов. На рисунках 1.4 и 1.5 представлены зависимости возможных химических форм нахождения платины и родия в том или ином комплексе в зависимости от концентрации соляной кислоты [31].

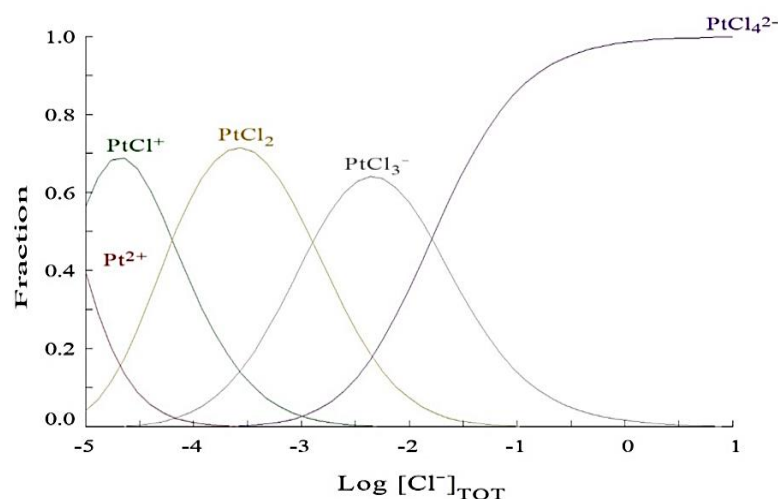


Рисунок 1.4 – Зависимость нахождения разных форм комплексов платины от концентрации хлорид иона в растворе

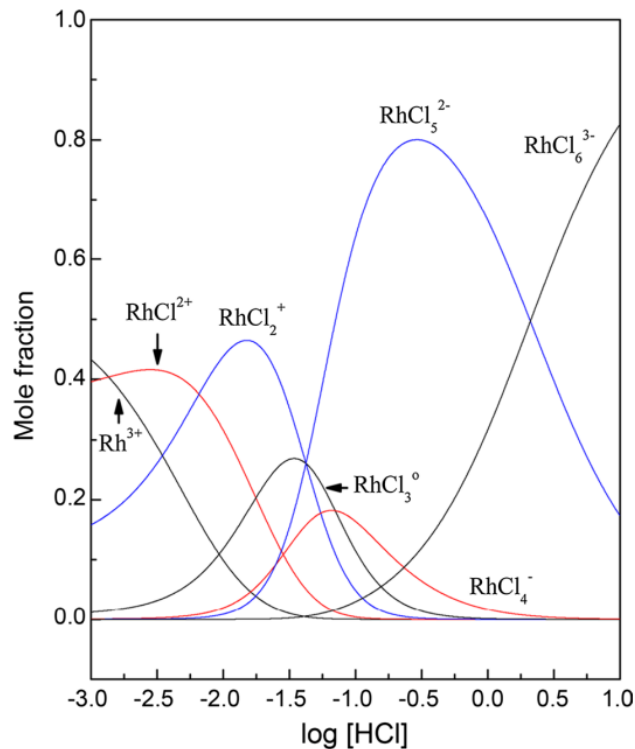


Рисунок 1.5 – Зависимость нахождения разных форм комплексов родия от концентрации соляной кислоты

Одним из основных методов определения благородных металлов в рудах, россыпях и концентратах является пробирный метод анализа, основанный на пирометаллургических процессах. Данный анализ используется в подавляющем большинстве для минеральных проб в процессе геологоразведочных работ.

Сбор драгоценных металлов из крупных образцов (10 - 50 г) сложной матрицы в относительно небольшой шарик простых металлических сплавов является основным преимуществом пробирной методики.

Однако для успешного количественного извлечения драгоценных металлов требуется опытный и квалифицированный специалист по анализу для оптимизации как состава флюса, так и условий плавления. Большое количество солей, введенных в пробу, является недостатком метода пробирного анализа, что в последствии вызовет трудности при непосредственном анализе металлов инструментальными методами. Еще одним недостатком классического пробирного анализа с применением свинцового коллектора является тот факт, что пробирный метод не обеспечивает эффективного извлечения всех благородных металлов. Количественный перевод может быть достигнут для золота, серебра, платины и палладия. Этот метод нашел

ограниченное применение для определения рутения, осмия, родия и иридия в сложных матрицах. Извлечение этих металлов сильно зависит от состава флюса и условий эксперимента.

На результаты пробирного анализа влияет в каком виде находятся благородные металлы в анализируемом образце. Так авторами работы [32] приводятся сравнение полученных результатов содержания благородных металлов в месторождениях черносланцевого типа. При исследовании образцов пробирным методом анализа, были получены результаты о суммарной доле благородных металлов в рудах в пределах 0,06 - 2,32 г/т. При этом такие элементы как рутений, осмий, иридий и родий не были зафиксированы в образцах. При использовании масс-спектрометрии и атомно-абсорбционного метода анализа авторы получили кардинально отличающиеся результаты – сумма благородных металлов в образцах составила 184 - 260 г/т. Предполагается, что благородные металлы в таких рудах находятся в виде тончайших включений сульфидных минералов, которые возгоняются при температурах выше 80 °С, а также в виде металлоорганических соединений, которые вскрываются только при температуре плазмы (6000-8000 °С). В долгосрочной перспективе именно этот вид сырья станет основным источником благородных металлов и, следовательно, такой вид сырья требует разработки новых методов анализа.

Тенденция по снижению содержания полезных компонентов и усложнение состава привело к тому, что лаборатории на практике применяют комбинированные методы анализа. Сегодня развитие пробирного анализа сопровождается его комбинированием с другими методами: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), АЭС-ИСП, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) для повышения точности анализа [33].

На сегодняшний день методы титриметрии, как и гравиметрические методы малоспецифичны. Применение весовых методов для анализа платиновых металлов требует предварительного химического разделение определяемых компонентов. Так как МПГ обладают схожими свойствами, а отделение платиновых металлов друг от

друга порой просто невозможно, большинство титриметрических методов включает в себя сложные схемы пробоподготовки и выделения металлов, а это в свою очередь превращает анализ в трудоемкий и малопродуктивный процесс.

Спектральный анализ сегодня является довольно разнообразным. На рисунке 1.6 приведена диаграмма методов спектрального анализа.



Рисунок 1.6 – Методы спектрального анализа

УФ-видимая спектрофотометрия исторически была первым инструментальным методом, который использовался для количественного определения небольших количеств благородных металлов в различных материалах. Этот метод требует количественного превращения аналитов в стабильные комплексы, которые могут служить основой для спектрофотометрических измерений. Высокое химическое сходство благородных металлов, приводящее к образованию комплексов схожего состава и свойств, ограничивает прямое применение УФ-видимой спектрофотометрии при анализе многокомпонентных образцов. Разработанные методы обычно сочетаются с методиками разделения металлов.

Появление спектрофотометров последних поколений ультрафиолетового и видимого диапазонов, которые могут работать в производственном режиме или включают прямую численную обработку спектров поглощения исследуемых смесей, существенно расширили возможности спектрофотометрических методов.

Отталкиваясь от задач и объекта исследования, аналитик может выбрать наиболее подходящий ему метод спектрального анализа. На сегодняшний день наиболее популярными являются эмиссионные и масс-спектрометрические методы спектрального анализа. Они широко используются для определения драгоценных металлов в самых разных образцах, таких как руды, горные породы, промышленные продукты, растворы и твердые вещества, а также в клинических и биологических материалах. Метод МС-ИСП особенно подходит для определения металлов в различных материалах благодаря низкому пределу обнаружения, широкому динамическому диапазону, возможности точного многоэлементного анализа и уникальной возможности измерения изотопных отношений.

Помимо явных преимуществ по сравнению, с описанными ранее методами анализа, МС-ИСП обладает и явным недостатком – спектральные влияния, обусловленные наличием в плазме большого количества водорода, кислорода, аргона и других компонентов. Спектральные влияния можно разделить на два типа: изобарные наложения и полиатомные наложения. При этом ни один из благородных металлов не остается свободным от наложений. Установлено, что наиболее существенные наложения наблюдаются для платины и особенно для палладия [34].

Прямое применение спектрометрических методов для обнаружения металлов в сложных матрицах ограничено из-за многочисленных помех, как взаимных, так и со стороны сопутствующих неблагородных металлов. Интерференционные эффекты возникают при анализе неоднородных материалов, когда требуется исследование больших образцов. Большое внимание следует уделить устранению помех, особенно от общих элементов, присутствующих в исследуемых образцах, при использовании метода обнаружения ААС. Мешающее влияние матричных элементов может вызвать проблемы при прямом определении драгоценных металлов методом АЭС-ИСП. Базовые элементы, например железо, медь, никель, хром, титан, марганец и ванадий мешают сигналам драгоценных металлов при использовании АЭС-ИСП [35].

Низкие концентрации драгоценных металлов, особенно в геологических и природных пробах, могут потребовать предварительной концентрации перед их

обнаружением. Методы экстракции, соосаждения, сорбции и хроматографии применяются для отделения драгоценных металлов от попутных неблагородных металлов, а также отдельных аналитов, их концентрирование до концентраций, необходимых по требованию выбранного аналитического метода определения платиновых металлов. Эффективное сочетание процедуры перевода металлов в раствор с этапами разделения и обнаружения определяет надежность результатов.

Электрохимические методы анализа – это совокупность методов как качественного, так и количественного анализа. Электрохимические методы характеризуются низким пределом обнаружения и высокой чувствительностью, а также невысокой стоимостью аппаратуры и простотой анализа.

Так в литературе [36] описана методика определения платины с помощью йодида калия. Авторы утверждают, что данная методика характеризуется простотой и доступностью.

В литературе встречаются работы по определению золота [37], родия [38], палладия [39] методом ИВА в минералах, концентратах, штейнах и природных водах. В работах [40, 41] показана возможность определения платины в биологических материалах.

В работе [42], описывается разработка метода адсорбционной дифференциальной импульсной вольтамперометрии для определения палладия, платины и родия в пробах окружающей среды, взятых из рек в непосредственной близости от горнодобывающих предприятий в Южной Африке. Для исследований был изготовлен угольный электрод методом трафаретной печати, покрытый пленкой висмута. Результаты показали, что пределы обнаружения $0,008 \text{ мкг/дм}^3$, $0,006 \text{ мкг/дм}^3$ и $0,005 \text{ мкг/дм}^3$ были получены для определения ионов палладия (II), платины (II) и родия (III) соответственно.

В таблице 1.3 представлены методы, которые востребованы и применимы для определения благородных металлов, а также их достоинства и недостатки.

В приведенной таблице 1.3 можно увидеть разнообразие аналитических методов анализа, отвечающим определенным задачам. Помимо явных преимуществ, методы имеют и недостатки, которые могут влиять на результаты анализа.

Стоит отметить, что каждый метод анализа имеет свой диапазон определяемых концентраций. Данный факт необходимо учитывать при выборе метода анализа для объекта исследования. На рисунке 1.7 приведены диапазоны определяемых концентраций различными методами.

Таблица 1.3 – Методы определения благородных металлов

| Метод анализа | Достоинства | Недостатки |
|-------------------|---|--|
| Пробирный | Селективное отделение благородных металлов от матрицы пробы | Необходимость использования больших навесок и длительность пробоподготовки |
| Гравиметрический | Точность | Длительность, многостадийность и трудоемкость |
| Спектральный | Экспрессность, многоэлементность, чувствительность | Для повышения чувствительности необходимо применять комбинированные методы, дороговизна оборудования, наличие спектральных влияний |
| Электрохимический | Экспрессность, высокая точность, воспроизводимость, низкий предел обнаружения | Требуется отделение от матрицы пробы |



Рисунок 1.7 – Диапазон определяемых концентраций

На крупных предприятиях для каждого объекта разрабатывается индивидуальная методика определения драгоценных металлов в объекте исследования. И хотя сегодня существует большое количество различных методов анализа, некоторые проблемы аналитической химии благородных металлов не были решены, несмотря на достижения в этой области [43].

1) Определение благородных металлов, содержание которых в объектах сложного состава составляет менее 10 %.

2) Определение высоких содержаний благородных металлов с высокой точностью во вторичном сырье и сплавах.

3) Идентификация и определение примесей в чистых благородных металлах.

4) Определение благородных металлов в новых материалах – наноматериалы, наночастицы, слоистые материалы.

В частности, проблема определения больших содержаний благородных металлов в сплавах характерна и для платинородиевого сплава. В настоящее время существует один государственный стандарт, который регламентирует требования по определению родия в платинородиевом сплаве. Согласно ГОСТ 12556.1-82 «Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия» определение металла осуществляется с помощью спектрофотометрического метода. В основе методики лежит процесс измерения светопоглощения хлорида родия в солянокислом растворе. В качестве восстановителя выступает солянокислый гидроксилламин. Устаревший стандарт

практически не используют в заводских лабораториях. Причиной является более современные методы анализа, которые обладают рядом преимуществ.

Так в обзорной статье [43], посвященной проблеме определения высоких содержаний МПГ в изделиях и сплавах, приводится статистика погрешности при определении родия спектрофотометрическим методом. Причинами погрешности можно объяснить следующими факторами: влияние примесей и растворителя на характер спектра, трудоёмкая пробоподготовка.

Помимо гостированной методики известен способ фотометрического определения родия по окраске его хлоридного комплекса [44]. Однако способ характеризуется низкой чувствительностью определения родия.

Таким образом, большое разнообразие и сложность объектов для исследования, широкий диапазон определяемых концентраций в геологических, экологических и клинических пробах, высокая инертность благородных металлов к большому количеству химических реагентов и высокое химическое сходство многочисленных образующихся комплексов создают определенные трудности по определению металлов в исследуемых образцах.

1.3 Возможные способы вскрытия платинородиевых сплавов с последующим определением платины и родия

Проблема выбора методики вскрытия исследуемых проб остается принципиальной, несмотря на огромную работу, проделанную по разработке точных методов определения благородных металлов.

Стадия пробоподготовки для большинства аналитических методов является неотъемлемым процессом. В современных лабораториях к стадии пробоподготовки предъявляют такие требования, как воспроизводимость процедуры и экспрессность, минимальное влияние человеческого фактора и автоматизация процесса, а также безопасность.

Большинство современных методов анализа предполагает перевод металлов в раствор. В зависимости от материала и решаемых аналитических задач примеряют различные методики вскрытия проб.

При выборе использования среды растворения принято несколько правил, которые выстраивают очередность использования окислителей:

1. Применение индивидуальных кислот.
2. Применение смесей кислот.
3. Применение кислот с последующим сплавлением нерастворимого остатка.
4. Применение процесса сплавления.

После перевода металлов в раствор современные лаборатории используют методы МС-ИСП или АЭС-ИСП для определения концентрации для каждого металла.

1.3.1 Спекание с пероксидом натрия и сплавление с пероксидом бария с последующим выщелачиванием

Один из наиболее популярных методов, в результате которого можно перевести металлы в раствор. В процессе нагревания происходит разложение пероксида с выделением кислорода, который в свою очередь окисляет металлы до оксидов. После происходит стадия выщелачивания в воде с добавлением соляной кислоты для перевода металлов в раствор в виде комплексов. Механизм реакции спекания с пероксидом натрия хорошо описан в литературе [45]:



Основными недостатками метода с применением пероксида натрия или бария являются: высокая цена перекиси, высокая концентрация хлорида натрия или хлорида бария в растворе выщелачивания, а также не полный перевод благородных металлов в раствор, что влечет за собой повторение процесса спекания.

Наличие солевого фона вследствие большого количества хлорида натрия может внести погрешность при дальнейшем анализе элементов с применением метода АЭС-ИСП. Легкоионизируемые элементы, такие как калий, натрия, литий, могут заметно снизить степень ионизации определяемых элементов. Данный эффект наблюдается при концентрации легкоионизируемых элементов более 0,01-0,10 моль/дм³ в матрице пробы.

В отличие от пероксида натрия, пероксид бария обладает более сильными окислительными свойствами и чаще применяется при спекании объектов, содержащих металлы платиновой группы, особенно родия и иридия. Однако даже использование пероксида бария не всегда позволяет добиться полного перевода металлов в раствор из-за своей инертности, поэтому процесс является трудоемким и многостадийным.

Еще одним недостатком является то, что процессы сплавления и спекания с перекисями происходят в интервале температур 600-950 °С. Большие габариты печей влекут за собой значительные энергозатраты в связи с продолжительностью процесса. Использование дорогостоящего печного оборудования связано с большими затратами на расходные материалы: тигли, системы нагрева и газоочистки.

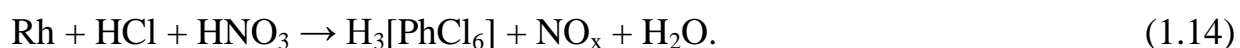
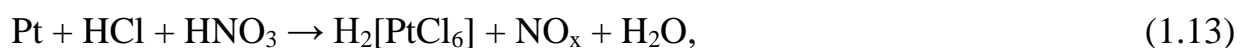
1.3.2 Кислотное разложение

Разложение различных образцов драгоценных металлов при кислотной обработке широко освещено в литературе. Способ является сравнительно быстрым, простым и недорогим. Обычно применяются такие соединения как: HCl, HClO₄, HNO₃, HF и H₂O₂. Отношение веса образца к объему кислот и соответствующий размер ячеек образца являются важными факторами, особенно при анализе объектов со сложной матрицей. Неполное смачивание образцов или окклюзия аналитов внутри зерен может привести к неполному извлечению металлов. Применение HF обычно требуется для полного вскрытия геологических и более сложных природных материалов, т.е. пыли, почвы и отложения.

Помимо применения разных кислот, в процедуре разложения также есть выбор по проведению процесса разложения: влажная кислотная обработка в открытом сосуде, системы разложения под высоким давлением, микроволновый нагрев и метод с использованием трубки Кариуса.

Эффективность разложения сильно зависит от химической растворимости отдельных металлов, их концентрации и вида матрицы. Благородные металлы проявляют высокую устойчивость к отдельным неорганическим кислотам. Палладий и родий - единственные металлы, подвергающиеся воздействию горячей азотной кислоты и кипящей серной кислоты соответственно.

Наиболее популярным и общедоступным является метод с использованием смеси азотной и соляной кислот (царская водка). При этом следуя методике растворение платинородиевого сплава может составлять до 20 часов. Механизм взаимодействия платины и родия описан в литературе [45]:



При анализе раствора после процесса царсководочного разложения с применением метода АЭС-ИСП можно наблюдать расхождение результатов анализа. Такое явление объясняется наличием кислотного эффекта. Эффект проявляется в том случае, когда концентрация кислоты в пробе превышает больше 5 %. Так как в стандартных растворах, которые используются для построения градуировочных зависимостей, содержание кислоты составляет не больше 2 %. Высокая концентрация кислоты в анализируемой пробе, превращаясь в аэрозоль, в процессе анализа, может охлаждать плазму и тем самым вызывать падение эффективности ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации.

Также в [46] показано, что минеральные кислоты при концентрации более 2% об. вызывают подавление сигнала. Для соляной кислоты при концентрации равной 1 моль/л уменьшение сигнала составляет 37%, для азотной кислоты ~27%.

1.3.3 Кислотное термическое разложение в автоклавах

Из-за высокой инертности в последнее время для вскрытия сплавов на основе платиновых металлов применяют разложение под давлением.

Гидрометаллургические методы одностадийного перевода в раствор металлов платиновой группы в автоклавах перспективны и обладают рядом преимуществ:

1. Эффективное вскрытие упорных материалов и сплав, которые инертны к окислителям при атмосферном давлении.
2. Сокращение времени вскрытия материала.
3. Снижение расхода реагентов.

Так в работе [47], были представлены результаты работы по применению автоклавного растворения катализаторов переработки. Авторы работы с использованием автоклавных технологий сократили время перевода платины в раствор до 10 минут, тогда как классическое выщелачивание составляет несколько часов. Данная технология сокращает не только время процесса, но и предотвращает потери компонентов и загрязнение окружающей среду.

Однако процессы, производимые на автоклавном оборудовании, относятся к процессам повешенного риска. Риски могут быть связаны с неконтролируемым высвобождением накопленной энергии. Это может произойти из-за несоблюдений параметров проводимого процесса или выхода из строя важных для безопасности частей автоклава. Вторым недостатком данного процесса является дороговизна самого оборудования.

1.4 Инверсионная вольтамперометрия, как перспективный метод определения платины и родия

В последние годы ИВА рассматривается как современный, экспрессный и высокочувствительный метод анализа, в том числе и для определения благородных металлов. Помимо этого, низкая стоимость анализа и простота аппаратного оформления позволяют его использовать в любых аналитических лабораториях.

Известно, что при осаждении нескольких металлов на поверхность электрода, вольтамперная кривая отражающая электроокисления осадка может отличаться от вольтамперных кривых электроокисления каждого компонента по отдельности. В результате взаимодействие металлов может привести к появлению дополнительных анодных пиков, смещению потенциала пиков или их полному исчезновению [48].

Фазовый состав в результате взаимодействий компонентов на поверхности электрода может быть разнохарактерным. На стадии электролиза можно обнаружить твердые растворы, механические смеси или ИМС [49].

В литературе описаны процессы селективного электроокисления висмута [50] и индия [51] из бинарных осадков с платиной. Авторы работ пришли к выводу, что бинарные электролитические осадки Bi-Pt и In-Pt образуют ИМС на поверхности графитового электрода. В работе установлено, что при образовании ИМС происходит смещение не только равновесного потенциала системы, но и потенциала пиков отражающих процесс электроокисления металлов, входящих в ИМС.

Также в литературе опубликованы статьи по определению как серебра и золота, так и платиновых металлов методом ИВА с применением различных модификаторов [52-55].

Процесс окисления благородных металлов протекает при положительных значениях потенциала, поэтому для их определения используют различные композитные электроды. В таких электродах в качестве проводящей фазы используются различные формы углерода: модифицированный угольнопастовый электрод [56] или импрегнированный краун-эффирами [57], графитовый электрод

импрегнированный парафином или полиэтиленом [58], композитный углеродсодержащий электрод [59] и углеродное волокно [60].

При определении платиновых металлов, в частности платины и родия возникают определенные трудности. Зафиксировать электровосстановление ионов как платины, так и родия на вольтамперных кривых невозможно. Этот факт легко объяснить с позиции параллельности двух процессов, протекающих в электрохимической ячейке: электровосстановление ионов металлов и каталитическое восстановление протонов водорода. Так как процесс протекает при значении потенциала более 1 В, то в процессе электроокисления металлов будет происходить параллельный процесс выделения кислорода из воды, что ведет к перекрываю пиков. Вольтамперные кривые удается зафиксировать в том случае, когда электроосаждение платиновых металлов проводится совместно с металлом, который является более электроотрицательным. В работах по ИВА такие металлы называются металлами модификаторами [61-66].

Ранее в работе [67] показано, что платина и родий с металлом модификатором образуют ИМС. В процессе электроокисления осадков на поверхности графитового электрода на вольтамперных кривых фиксируются анодные пики, являющиеся результатом процесса селективного электроокисления модификатора из ИМС с определяемым металлом.

В работе [68] приведены результаты исследований, целью которых являлось определение платины в минеральном сырье, где ртуть выступала в качестве металла модификатора. На вольтамперных кривых, авторы фиксировали два дополнительных пика, которые появляются в результате процесса селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной (рисунок 1.8).

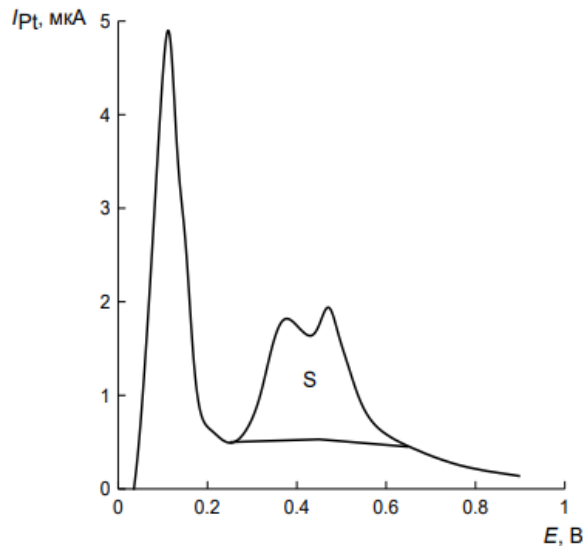


Рисунок 1.8 – Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртути-платина

Помимо ртути, опубликованы результаты работ по использованию в качестве металла-модификатора индия [69]. На вольтамперных кривых фиксируется единственный пик. Данный пик является результатом процесса селективного электроокисления индия из ИМС с платиной и зависит от концентрации ионов платины (IV) (рисунок 1.9) [69].

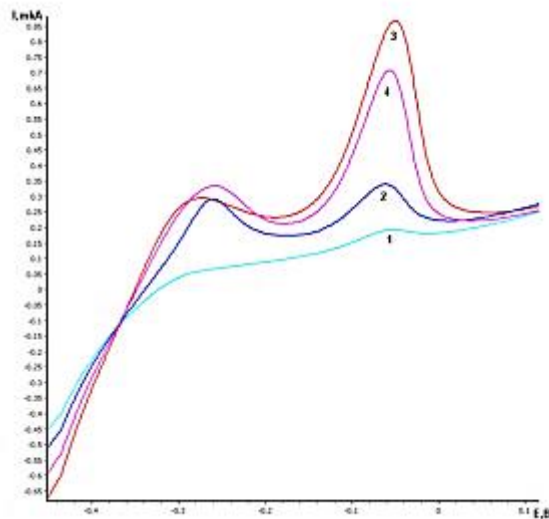


Рисунок 1.9 - Вольтамперные кривые электроокисления осадка индий-платина

В работах, целью которых являлось определение родия, авторами представлены результаты по определению родия с использованием в качестве модификатора медь [70], ртуть [71] (рисунок 1.10), висмут [72].

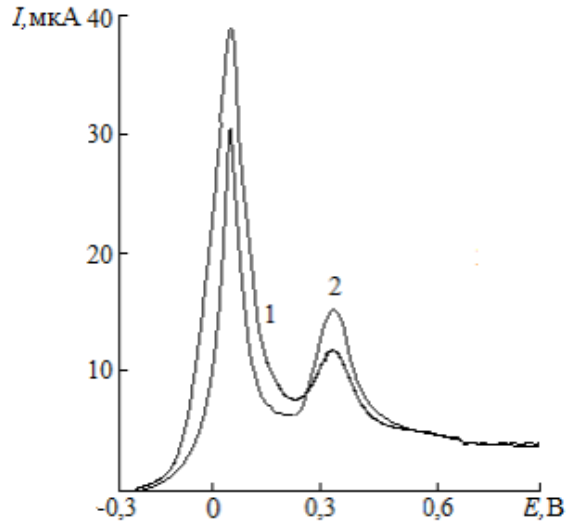


Рисунок 1.10 – Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртути-родия с поверхности ГЭ

Помимо определения драгоценных металлов, ведутся исследования по определению мешающего влияния металлов в процессе анализа ИВА. Так в работе [73] исследовано мешающее влияние благородных металлов, а именно, ионов золота, палладия и ионов меди на определение ионов родия методом ИВА.

Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии можно использовать для определения благородных металлов в растворах с высоким солевым фоном и примесями неблагородных металлов. Использование метода помогает решить сразу две проблемы определения благородных металлов: определение низких концентраций в объектах сложного состава, а также определение благородных металлов в сплавах.

1.5 Отделение платины и родия от сопутствующих металлов

При использовании метода ИВА, не создается ограничений по солевому фону исследуемого раствора, так как метод не чувствителен в отличие от описанного выше метода АЭС-ИСП. Данный факт позволяет использовать в качестве пробоподготовки стадию разложения пробы с использованием различных окислителей (пероксиды, неорганические кислоты).

Выбор подходящего потенциала осаждения при анализе позволяет также устранить мешающее влияние «неблагородных» компонентов (калий, марганец,

хром). Однако такие металлы как медь, железо, селен, теллур могут мешать определению платиновых металлов, так как они окисляются при положительных потенциалах.

Согласно ТУ 1865-169-00195200-2003 платинородиевый сплав может содержать ряд примесных элементов. Список элементов представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Нормируемые примеси в платинородиевых сплавах

| Элемент | Массовая доля, % |
|-----------------------------------|------------------|
| Иридий, рутений, палладий (сумма) | 0,150 |
| Золото | 0,010 |
| Серебро | 0,015 |
| Никель, медь (сумма) | 0,025 |
| Железо | 0,025 |
| Магний | 0,020 |
| Цинк, олово (сумма) | 0,020 |
| Сурьма | 0,005 |
| Кремний | 0,005 |
| Алюминий | 0,005 |
| Свинец | 0,005 |

Стоит отметить, что платинородиевый сплав используется в качестве фильерных питателей при производстве стеклянного и базальтового волокна. Поэтому отработанные фильерные питатели могут иметь в своем составе помимо примесей регламентированных ТУ дополнено примеси от волокна.

В качестве основного компонента для производства волокон используются базальтовые породы, которые имеют в своем составе смесь оксидов (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Состав базальтовых горных пород

| Составляющие волокна | Содержание, % |
|--|---------------|
| SiO ₂ | 47,5-55,0 |
| Al ₂ O ₃ | 14,0-20,0 |
| TiO ₂ | 1,4-2,0 |
| CaO | 7,0-11,0 |
| Смесь Fe ₂ O ₃ и FeO | 5,4-13,5 |
| MgO | 3,0-8,5 |
| Na ₂ O | 2,7-7,5 |
| K ₂ O | 2,5-7,5 |
| MnO | 0,3-0,5 |

После процедуры вскрытия отработанных фильерных питателей или других технических изделий (лабораторная посуда, термопары, электроконтакты) на основе данного сплава, необходимо отделить платину и родий от сопутствующих элементов.

Для отделения МПГ от матрицы пробы используют различные методики. Выбор методики зависит от матрицы пробы, анализируемых металлов, которые необходимо выделить, кислотности раствора и аналитического метода, с помощью которого будет в будущем проведен анализ. Большинство методик используют принцип группового выделения МПГ.

Первое место по способу выделению металлов платиновой группы из матрицы пробы занимает сорбция. Среди всех доступных операций извлечения металлов-спутников платины из растворов сорбция получила широкое распространение и представляется относительно простым, экономичным и экологически безопасным методом. Выбор сорбентов, способных осуществлять ионный обмен цветных металлов из растворов различного состава, достаточно велик. Общее количество серийно выпускаемых сорбентов и их модификаций измеряется десятками тысяч наименований, при этом на рынке постоянно появляются новые сорбенты.

В адсорбционном механизме аналит связывается с твердой фазой за счет гидрофобных взаимодействий или Ван-дер-Ваальсовых сил. Эти взаимодействия особенно полезны в сильно неполярных сорбентах. Примерами таких сорбентов являются силикагели, которые модифицированы органическими функциональными группами или полимерные сорбенты [74].

Благодаря своим свойствам МПГ чаще всего встречаются в растворе в виде комплексов, поэтому прямая сорбция на этот тип сорбента не происходит. Ионные формы МПГ могут реагировать с подходящим органическим реагентом и только потом полученный комплекс связывается с сорбентом за счет гидрофобных взаимодействий. Образование хелата аналита с подходящим органическим хелатирующим агентом, содержащим гетероатом в его молекуле может быть использован для селективной сорбции. Гетероатомы серы и азота имеют значительное сродство к МПГ [77].

Важнейшими требованиями к эффективному процессу сорбции являются: селективность агента, стабильность образующегося хелата, достаточно быстрая кинетика хелата, хорошая растворимость образующегося хелата и достаточно прочное связывание образующегося хелата с поверхностью сорбента [31].

В работе [75] исследованы макропористые сорбенты Purolite S 985 и A 500, а также сорбент АМ-2Б. Сорбенты применялись для совместного извлечения ионов родия (III) и платины (IV) из солянокислых растворов.

Авторами работы [76] изучен процесс сорбции комплексов рутения, палладия, иридия и платины с использованием Стиросорб-514-ТБА. В результате 100%-ная сорбции исследуемых металлов достигается путем добавления в конечный раствор ионов железа (III).

Новый сорбент описан в работе [77]. Основу сорбента выполнял 2,6-диаминопиридин, иммобилизованном на активированном угле. Авторы работы использовали его для концентрирования следовых количеств ионов золота (III), палладия (II) и платины (IV), прежде чем они будут идентифицированы методом АЭС-ИСП.

Помимо органических сорбентов, в литературе также приводятся исследования, целью которых является сорбция на модифицированных кремнеземах [78]. Данные сорбенты были получены путем химического присоединения к их поверхности короткоцепочечных молекул полиэтиленimina с последующим сшиванием. В работе показаны результаты выделения хлоридных комплексов платиновых металлов, в частности $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Авторами работы рекомендовано использование сорбентов для извлечения платиновых металлов из хлоридных растворов сложного состава.

В работе [79] исследована сорбция палладия, родия и платины из разбавленных солянокислых растворов на наночастицы Fe_3O_4 . Изучаемые параметры включали время контакта, концентрации металлов и других растворенных веществ. Время равновесия было достигнуто за 20 мин для всех металлов.

Таким образом, представленный литературный обзор подводит к выводу, что определение металлов платиновой группы в различных объектах является многостадийной и сложной задачей. Во многом на результаты анализа влияют: состав матрицы, концентрация МПГ (макро- или микроколичества), пробоподготовка пробы, а также выбор самого анализа.

Из-за физико-химических свойств металлов платиновой группы, в частности платины и родия, пробоподготовка исследуемых объектов, содержащих данные металлы, и дальнейший анализ является задачей, требующей учитывать огромный ряд факторов.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Оборудование

Исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 с трехэлектродной ячейкой (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск). Анализаторы предназначены для измерения массовой концентрации электрохимически активных элементов и веществ, анализа проб различных объектов методами вольтамперометрии.

Электродом служил импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления графитовый электрод. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряные электроды (ХСЭ), заполненные 1М раствором KCl.

Очистку поверхности рабочего электрода проводили электрохимически и/или механически. Электрохимическую очистку проводили в фоновом электролите (1М HCl) в течение 60 с при потенциале +1,0 В. Механическую очистку проводилась путем шлифования о фильтровальную бумагу «синяя лента». Поверхность рабочего электрода обновляли после каждого измерения.

Для механоактивации сплава использовали планетарную мельницу АГО-2С. Время механоактивации составляло – 10 минут. Материал и суммарная масса мелющих тел – стальные шары массой 200 г. Отношение объемов обрабатываемого сплава и мелющих тел – 1 к 10.

Гранулометрический анализ проводили с использованием анализатора размера частиц «Microtrac S-3500» (США). Диагностируемый диапазон размеров – от 0,01 до 1408 мкм.

Качественный анализ осадка проводили с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Clever C-31, оснащенный рентгеновской трубкой с Rh анодом и SSD детектором с электроохлаждением Пельтье.

Исследование морфологии частиц сплава проводили на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV.

Для проведения сравнительных исследований в работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP- 6500 Thermo Scientific Corp.

Для нагревания и перемешивания использовали нагревательную плитку ИКА C-mag Hs7 digital с термодатчиком ИКА Н 67.60.

Окислительно-восстановительный потенциал растворов фиксировали с помощью одноканального портативного Mettler Toledo Seven2Go Ion meter S8. Электрод Ag/AgCl InLab Redox.

Взвешивание точных навесок объектов исследования осуществляли на лабораторных аналитических весах Mettler Toledo XS204.

Для отсева сплавов использовали сито лабораторное металлическое Retsch, 100x40 мм, ячейка 500 мкм, НС с плетеной ПС, ISO 3310/1.

2.2 Реактивы

В работе были использованы реактивы:

- Азотная кислота х.ч., (ГОСТ 4461-77).
- Соляная кислота ос.ч., (ГОСТ 3118-77).
- Свинец (II) х.ч., (ГСО 7252-96).
- Родий (III) хлорид, х.ч., (ТУ 2625-047-00205067-2003).
- Платины (IV) хлорид, х.ч., (ТУ 2625-060-00205067-2004).
- Вода дистиллированная.
- Ионообменная смола КУ-2-8 Н-форма (ГОСТ 20298-74).
- Газообразный хлор (ГОСТ 6718-93).

2.3 Посуда

– Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74. Колбы наливные плоскодонные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 и 500,0 см³; цилиндры мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см³.

- Автоматические одноканальные дозаторы Research Plus переменного объема 100-1000; 500-5000; 1000-10000 мкл.
- Бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0 и 20,0 см³.
- Кварцевые стаканчики объемом 20,0; 50,0; 100,0 см³.
- Воронки стеклянные по ГОСТ 25336-82.
- Палочки стеклянные по ГОСТ 21400-75.
- Стаканы стеклянные термостойкие вместимостью 100,0 и 250,0 см³.
- Фарфоровая воронка Бюхнера с перегородкой по ГОСТ 9147-80.
- Колба Бунзена объемом 100,0; 250,0 см³ по ГОСТ 25336-82.
- Колонка сорбционная вместимостью 20,0 см³.

2.4 Приготовление растворов

Растворы соляной кислоты концентрацией 0,1; 1,0 и 6,0 М готовили последовательным разбавлением дистиллированной водой конц. HCl.

Рабочие растворы свинца (II) ($C = 100,0$ и $10,0$ мг/дм³) готовили путем последовательного разбавления ГСО 7252-96.

Рабочие растворы родия (III), платины (IV) ($C = 100,0$, $10,0$ и $1,0$ мг/дм³) готовили путем последовательного разбавления аттестованных растворов этих металлов ($C = 1000,0$ мг/дм³) 1М раствором соляной кислоты.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СПЛАВОВ СВИНЕЦ – ПЛАТИНА И СВИНЕЦ – РОДИЙ

3.1 Электроокисление свинца с поверхности графитового электрода в хлоридных средах

В первой главе рассматривался факт невозможности зафиксировать на вольтамперных кривых процесс электровосстановления ионов благородных металлов и пики электроокисления осадков этих металлов. Использование в качестве модификатора более электроотрицательного металла приводит к сдвигу значения потенциала выделения водорода в катодную область. Поэтому при выборе металла модификатора необходимо обращать внимание на низкое значение теплоты адсорбции водорода [61]. Среди таких металлов можно выделить: индий, ртуть, висмут, свинец, и др. Помимо низкого значения теплоты адсорбции водорода металл модификатор должен удовлетворять одному из требований:

1. Металл модификатор не должен образовывать ИМС с определяемым металлом.
2. Металл модификатор может образовывать ИМС с определяемым металлом, но мольная доля металла модификатора должна быть больше мольной доли определяемого металла.

В качестве металла модификатора в данной работе выступил свинец. На рисунке 3.1 представлены результаты по изучении электрохимического поведения ионов свинца (II) на импрегнированном полиэтиленом ГЭ. На анодных вольтамперных кривых, отражающих процесс электроокисления свинца, наблюдается пик при потенциале $-0,55 \pm 0,03$ В, зависящий от концентрации ионов свинца (II) в растворе.

Условия эксперимента : фон 1 М HCl, время электролиза (τ_0) – 120 с, скорость развертки (v) – 0,06 В/с, $E_0 = -1$ В, концентрация свинца (II), мг/дм³: кривая 1 – 20, кривая 2 – 40, кривая 3 – 60.

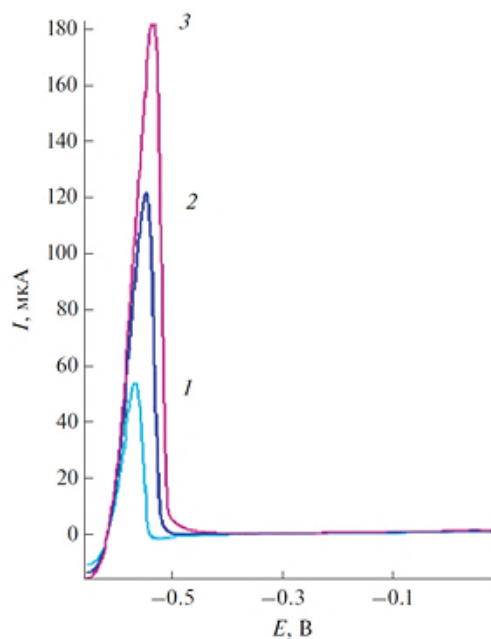


Рисунок 3.1 – Вольтамперные кривые электроокисления свинца

На рисунке 3.2 приведена зависимость тока пика электроокисления свинца от потенциала электроконцентрирования. Предельный диффузионный ток электровосстановления ионов свинца (II) наблюдается при потенциале -1,5 В.

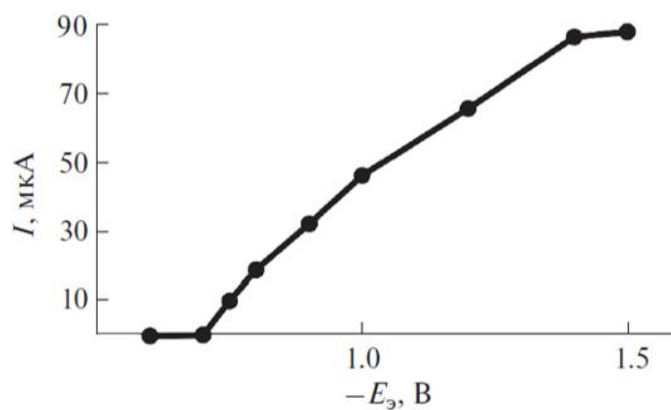


Рисунок 3.2 – Зависимость тока пика свинца от потенциала электроконцентрирования

3.2 Электроокисление системы свинец-платина

Установлено, что при добавлении в раствор, содержащий ионы свинца (II), гексахлороплатината (IV) водорода на поверхности электрода кроме свинца, появляется осадок сплава Pb-Pt. Появление бинарного осадка на поверхности ГЭ приводит к смещению потенциала выделения водорода на платине [81]. Большое количество водорода препятствует электроосаждению осадка Pb-Pt, так как блокирует поверхность электрода. В связи с этим для электроосаждения осадка Pb-Pt был выбран режим недонапряжения при потенциале -1,0 В.

На рисунке 3.3 представлены вольтамперные кривые, отражающие процесс электроокисления осадка Pb-Pt на поверхности ГЭ. Вольтамперные кривые были получены после электроосаждения сплава Pb-Pt при постоянной концентрации ионов свинца (II) равной 60 мг/дм^3 и различных концентрациях ионов платины (IV).

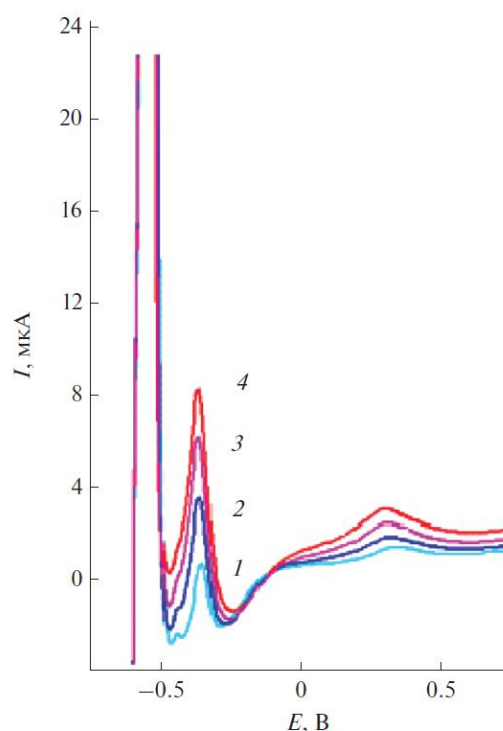


Рисунок 3.3 – Вольтамперные кривые электроокисления системы Pb-Pt при различных концентрациях ионов платины (IV) мг/дм^3 : кривая 1 – 0,4, кривая 2 – 0,6, кривая 3 – 0,8, кривая 4 – 1,0.

В процессе электроокисления осадка Pb-Pt на анодной вольтамперной кривой детектируется три пика при -0,55 В, -0,30 В и 0,30 В. Пик при потенциале -0,55 В соответствует процессу электроокисления свинца с поверхности ГЭ.

Предполагается, что пик при потенциале 0,30 В является результатом процесса электроокисления адсорбционных молекул водорода на платине. Это подтверждает форма максимума в диапазоне значений потенциала от 0 В до 0,30 В [80].

Стандартный электродный потенциал свинца и платины равен соответственно $E_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,35 \text{ В}$ и $E_{\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}}^{\circ} = 0,51 \text{ В}$. Из этого можно сделать вывод, что при потенциале -1,00 В на поверхность электрода первой осаждается платина. Так как платина обладает меньшим значением перенапряжения для электроконцентрирования. Предполагается, что электроосаждение свинца происходит как на поверхности электрода, так и на поверхности осажденной платины с образованием бинарного сплава.

На рисунке 3.4 представлена зависимость токов пика электроокисления свинца и пика селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной. Установлено, что при увеличении содержания ионов платины (IV) площадь пика, отражающего процесс электроокисления свинца, уменьшается. При этом появляется пик, площадь которого увеличивается при увеличении содержания ионов платины (IV) в растворе.

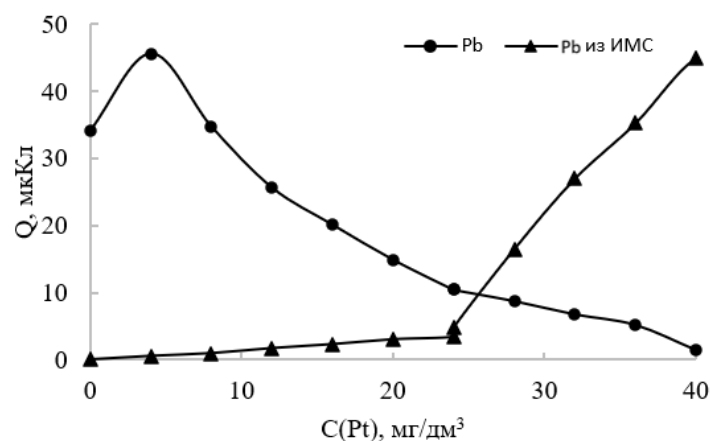


Рисунок 3.4 – Зависимость площади пиков электроокисления свинца и пика селективного электроокисления свинца из ИМС от концентрации ионов платины (IV) при $C_{\text{Pb(II)}} = 25 \text{ мг/дм}^3$

Стоит отметить, что пик при значении потенциала $-0,30$ В зависит и от концентрации ионов свинца (II) и от концентрации ионов платины (IV). График, описывающий эту зависимость представлен на рисунке 3.5.

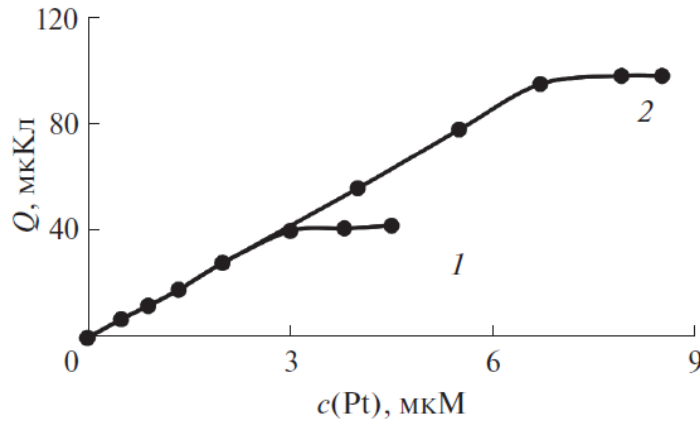


Рисунок 3.5 – Зависимость площади под анодным пиком при потенциале $-0,30$ В в системе Pt-Pb от концентрации ионов платины (IV) при концентрациях ионов свинца (II) в растворе: кривая 1 – $9,4 \cdot 10^{-6}$ М, кривая 2 – $1,8 \cdot 10^{-5}$ М

Подтверждено, что при постоянном содержании ионов свинца (II) в растворе и изменяемых концентрациях ионов платины, общее количество электричества под всеми пиками, остается постоянным, при этом изменяется только соотношение между вкладами пиков. Предполагается, что электричество затрачивается на электроокисление различных фазовых структур, которые содержат свинец, образующихся на поверхности электрода. Это возможно, если пик при потенциале $-0,30$ В отражает процесс селективного электроокисления свинца из устойчивых фазовых соединений с платиной.

На рисунке 3.6 показана зависимость тока анодного пика при $-0,30$ В от скорости изменения потенциала. Тангенс угла наклона равен $0,79$, что является также критерием Семерано. Значения тангенса угла больше $0,50$, следовательно, природа данного пика адсорбционная.

При постоянной концентрации ионов свинца (II) в растворе наблюдается прямолинейная зависимость, показывающая изменение площади пика электроокисления свинца из ИМС от концентрации ионов платины (IV) (рисунок 3.7).

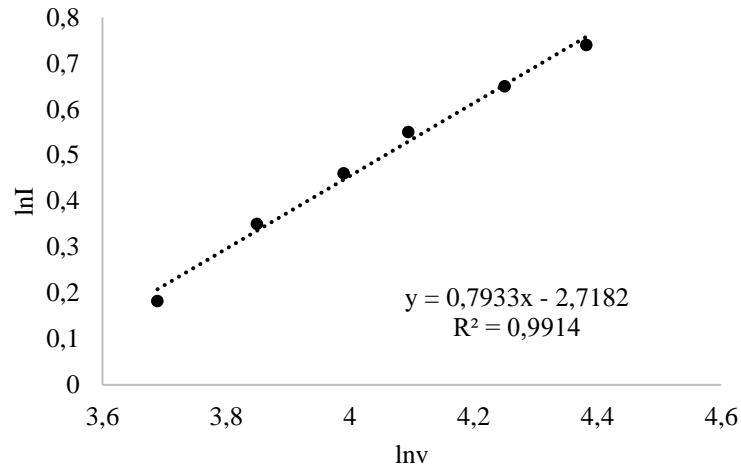


Рисунок 3.6 – Зависимость $\ln I$ - $\ln v$ для процесса селективного электроокисления свинца из ИМС PbPt

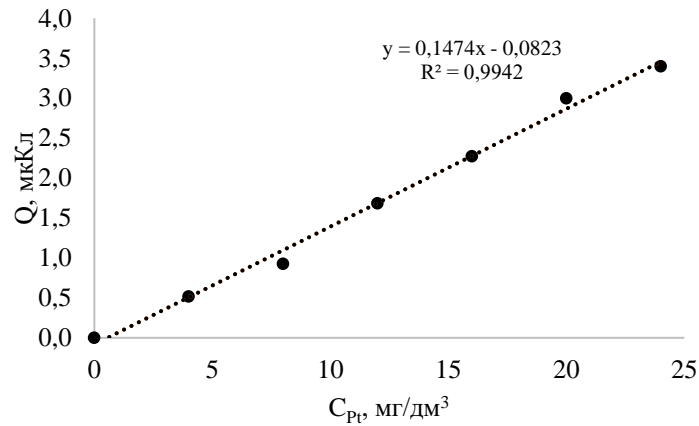


Рисунок 3.7 – Зависимость площади под пиком селективного электроокисления свинца из ИМС от концентрации ионов Pt (IV), $C_{Pb(II)} = 25 \text{ мг/дм}^3$

Данная зависимость может быть использована для нахождения неизвестной концентрации платины (II, IV) в растворе. При нахождении неизвестной концентрации (IV) платины использовали графический метод добавок (рисунок 3.8, 3.9). В раствор с неизвестной концентрацией платины (IV) вводили добавку стандартного раствора платины (IV). Далее проводили электроконцентрирование платины на поверхности ГЭ и фиксировали высоту пика селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной.

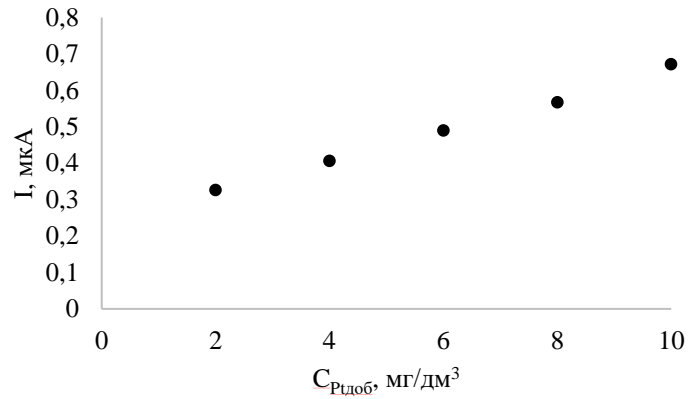


Рисунок 3.8 – Зависимость тока пика селективного электроокисления свинца от концентрации ионов платины (IV)

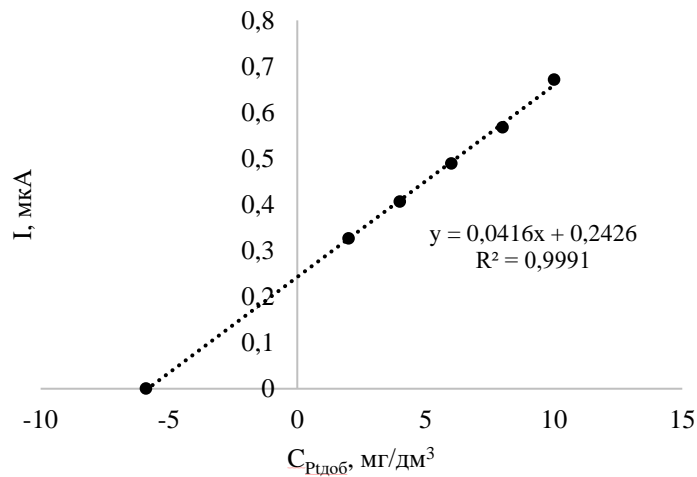


Рисунок 3.9 – Графическое отображения метода добавок для определения ионов платины (IV)

По условиям эксперимента при постоянной концентрации ионов свинца (II) 25 мг/дм^3 было введено $5,9 \text{ мг/дм}^3$ ионов платины (IV). Прямая описывающая зависимость тока пика электроокисления свинца из ИМС с платиной на рисунке имеет вид $y = 0,0410x + 0,2419$ ($R^2 = 0,9991$). Из уравнения неизвестная концентрация платины в растворе составляет $5,90 \pm 0,04 \text{ мг/дм}^3$.

3.3 Оценка фазовой структуры бинарного осадка свинец-платина

Свинец и платина, согласно фазовой диаграмме (рисунок 3.10), могут образовывать три ИМС: Pt_3Pb , $PtPb$, $PtPb_4$.

Для установления фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление свинца из ИМС с платиной при потенциале $-0,30 \text{ В}$, в работе

использовали термодинамический подход. Данный подход позволяет рассчитать равновесный потенциал сплава Pb-Pt в приближении теории регулярных растворов [82].

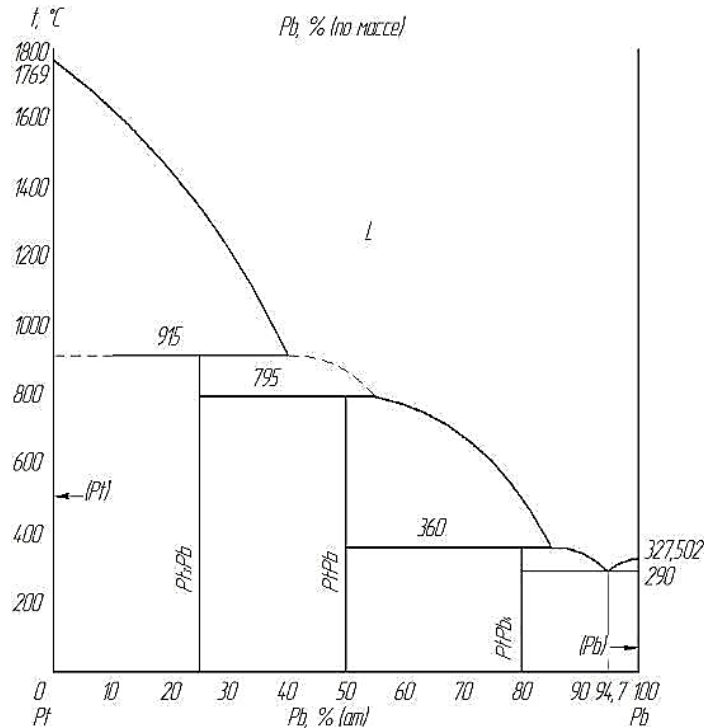


Рисунок 3.10 – Фазовая диаграмма свинец-платина [83]

Растворы, поведение которых можно описать уравнением (3.1), Гильдебранд назвал регулярными. В таких системах наблюдается статистически беспорядочное распределение компонентов с энтропией смешения, равной идеальной энтропии.

$$\mu_a = \mu_a^1 + R \cdot T \cdot \ln(x_a) + \varphi_b^2 \cdot \bar{V}_a \cdot (\delta_a - \delta_b)^2 \quad (3.1)$$

где x_a – мольная доля компонента, 1 – степень, обозначает чистую жидкость, φ_b – объемная доля компонента, \bar{V}_a – мольный объем компонента, δ – параметр растворимости.

Модель регулярных растворов может быть применима для описания термодинамического поведения компонентов в сплавах. В таких системах межатомное взаимодействие компонентов не изменяет расположение атомов в сплаве, поэтому $\Delta \bar{H}_{см} \neq 0$, потому что $\Delta \bar{S}_{см} = 0$. Для регулярных растворов справедливо равенство $|\Delta H_{см}| = T |\Delta S_{см}|$ и, следовательно, $\Delta \bar{G}_{см} \cong \Delta H_{см}$.

Для установления фазового состава осадка, по уравнению 3.2 было рассчитано смещение равновесного потенциала системы $Pb^{2+}/PbPt$ для различных ИМС Pb-Pt:

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cn} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm}, \quad (3.2)$$

где E_p – равновесный потенциал свинца; E_p^{cn} – равновесный потенциал электрод - сплав металлов; X_i – мольная доля свинца в сплаве; ΔH_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС.

Для расчета теплоты смешения компонентов при образовании ИМС с различной мольной долей свинца использовали модель «парного взаимодействия» [83]:

$$\Delta H_{cm} = z_{Pb} \cdot n_{Pb} \cdot \frac{r_{Pb}}{r_{Pt}} \left[\varepsilon_{Pb-Pt} - \frac{\varepsilon_{Pt-Pt}}{2} \right] - z_{Pb} \cdot n_{Pb} \cdot \frac{\varepsilon_{Pb-Pb}}{2}, \quad (3.3)$$

где $z_{Pb} = 5$ – координационное число единичных связей атомов свинца на поверхности сплава [84], r – атомный радиус, n – число атомов свинца в сплаве, ε – энергии разрыва химических связей [85].

Энергия разрыва химической связи Pb-Pb известна и равна 99,95 кДж/моль. Энергия разрыва связи Pt-Pt рассчитывали с использованием значения теплоты сублимации платины, значение которой равно 560 кДж/моль [86]:

$$\varepsilon_{Pt-Pt} = \frac{Q_{субл}}{6} = 93,33 \text{ кДж/моль}. \quad (3.4)$$

Теплоты смешения при образовании сплава равны образованию ковалентной связи между металлами [87]. Поэтому для расчета энергии химической связи Pb-Pt было использовано уравнение Полинга [88]:

$$\varepsilon_{Pb-Pt} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{Pb-Pb} + \varepsilon_{Pt-Pt}) + 100 (\chi_{Pb} - \chi_{Pt})^2 - 6,5 (\chi_{Pb} - \chi_{Pt})^4, \quad (3.5)$$

где $\varepsilon_{Pb-Pb}, \varepsilon_{Pt-Pt}$ — энергии образования связи между атомами металлов; χ_{Pb}, χ_{Pt} — значение электроотрицательности свинца и платины [88].

Стандартный равновесный потенциал пары Pb^{2+}/Pb равен -0,346 В относительно хлоридсеребряного электрода [89]. Откуда равновесный потенциал системы Pb^{2+}/Pb при концентрации ионов свинца $3,38 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ равен:

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^p = -0,346 + \frac{0,059}{2} \lg 3,38 \cdot 10^{-6} = -0,44 \text{ В}. \quad (3.6)$$

Равновесные потенциалы электрода $Pb^{2+}/Pb-Pt$ для каждого ИМС свинец-платина рассчитывали по формуле:

$$E_{Pb^{2+}/Pb_xPt_y}^P = E_{Pb^{2+}/Pb}^P - \Delta E. \quad (3.7)$$

В таблице 3.1 приведены мольные доли свинца в каждом ИМС с платиной.

Таблица 3.1 – Расчетная мольная доля свинца в ИСМ с платиной

| ИМС | Pb ₄ Pt | PbPt | PbPt ₃ |
|---------------------|--------------------|------|-------------------|
| Мольная доля свинца | 0,80 | 0,50 | 0,25 |

По уравнению была рассчитана энергия связи Pb-Pt значение которой равно 96,75 кДж/моль. В таблице 3.2 приведены значения теплоты смешения компонентов для различных ИМС свинца с платиной.

Таблица 3.2 – Теплоты смешения свинца и платины для разных ИМС

| Состав ИМС | Pb ₄ Pt | PbPt | PbPt ₃ |
|----------------------------|--------------------|------|-------------------|
| $\Delta H_{см}$, кДж/моль | 261,6 | 65,4 | 65,4 |

В таблице 3.3 приведены значения смещения равновесных потенциалов электроокисления свинца из ИМС с платиной.

Таблица 3.3 – Значения смещения равновесного потенциала системы $Pb^{2+}/PbPt$ при $E_{p(Pb^{2+}/Pb)} = -0,44$ В

| Состав ИМС | Число атомов n_{Pb} | $\Delta E_{расч}$, В | $E_{расч}$, В |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Pb ₄ Pt | 4 | -0,06 | -0,38 |
| PbPt | 1 | -0,09 | -0,35 |
| PbPt ₃ | 1 | -0,24 | -0,20 |

Наиболее близко по значению к наблюдаемому на анодной вольтамперной кривой пику при потенциале -0,30 В подходит пик при потенциале -0,35 В, который соответствует ИМС PbPt. Полученные результаты расчетов позволяют использовать аналитический сигнал при потенциале -0,30 В для определения содержания ионов платины (II, IV) методом ИВА.

Для получения статистически значимых значений аналитического сигнала при определении ионов платины (II, IV) методом ИВА предлагается использовать соотношение концентраций Pb:Pt не менее, чем 5:1.

Предел обнаружения определяемых концентраций платины в растворе по пику селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной, оценивали по 3σ - критерию [90]:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 0,020}{0,15} = 0,4 \text{ мг/дм}^3. \quad (3.8)$$

где $\text{tg}\theta$ – тангенс угла наклона калибровочной прямой, $S_{\text{хол}}$ – стандартное отклонение холостого опыта (0,02). При навеске в 1 г это будет соответствовать 0,4 г/т.

3.4 Совместное определение платины и родия

Ранее в работах [91, 92] было исследовано электроокисление системы Pb-Rh. Авторами работ было зафиксировано на анодной вольтамперной кривой четыре пика. Пик при потенциале -0,55 В, как и в данной работе, соответствует процессу электроокисления свинца (II) с поверхности электрода. Три дополнительных анодных пика фиксировались при потенциалах -0,42 В, -0,30 В, -0,16 В, которые появляются при введении ионов родия (III) в раствор. Было установлено, дополнительные пики отражают процесс селективного электроокисления свинца из ИМС с родием, образованные на поверхности электрода или родиевых центров (рисунок 3.11 [91]).

Таким образом, процесс электроокисления свинца из ИМС с платиной на анодной вольтамперной кривой происходит при том же потенциале, что и процесс электроокисления свинца из ИМС с родием. Авторами [91] было установлено, что пик при потенциале -0,30 В отражает процесс селективного электроокисления свинца из ИМС состава Pb₂Rh. Поэтому, для совместного определения платины и родия без их разделения был выбран пик при потенциале -0,3 В.

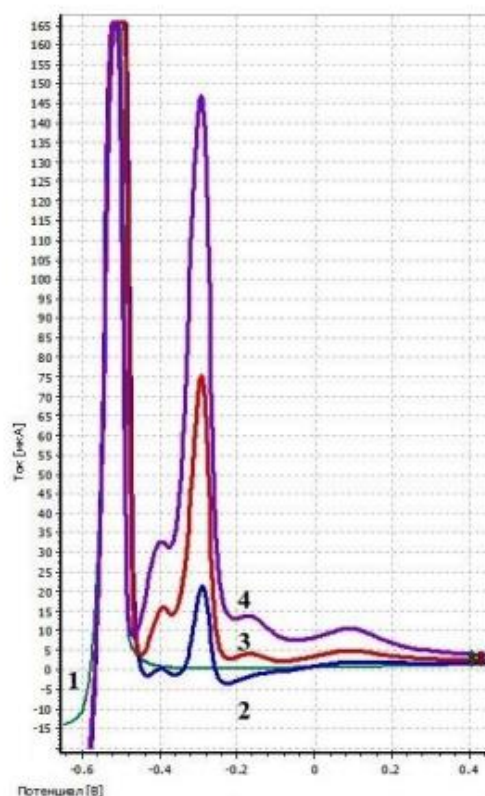


Рисунок 3.11 – Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода

В данной работе было обнаружено, что при добавлении ионов родия (III) в раствор, содержащий ионы свинца (II) и платины (IV), токи этих анодных пиков увеличиваются. Установлено, что ток пика при потенциале $-0,30$ В зависит и от концентрации ионов платины (IV), и от концентрации ионов родия (III), что хорошо видно на рисунке 3.12.

Предполагалось, что в процессе селективного электроокисления свинца из сплава Pb-Pt-Rh на поверхности электрода, который включает в себя твердый раствор платины и родия, должно наблюдаться смещение значения потенциала пика отражающего данный процесс в зависимости от мольной доли каждого определяемого металла в осадке. Однако, потенциал селективного электроокисления свинца, даже при наличии двух платиновых металлов в осадке, остается постоянным. Замечено, что увеличивается только ток селективного электроокисления свинца. Это объясняется увеличением концентрации ионов платины (IV) и родия (III) в растворе, что ведет к увеличению площади осадков на поверхности ГЭ. Данный факт

объясняется тем, что наноструктурированные осадки платины и родия не образуют между собой твердый раствор [93].

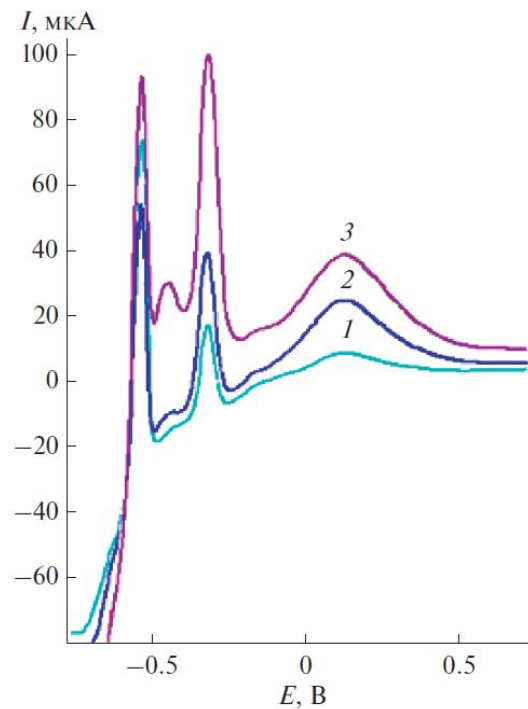


Рисунок 3.12 – Вольтамперные кривые электроокисления осадка свинец-платина-родий
 кривая 1 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 0,5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)}$;
 кривая 2 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)}$;
 кривая 3 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Rh (III)}$

Полученные данные позволяют использовать аналитический сигнал селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной и родием при потенциале $-0,30 \text{ В}$ для совместного определения ионов платины (II, IV) и родия (III) в растворе.

Установлено, что градуировочная зависимость при избытке ионов платины в 10 раз не нарушается и определение ионов родия (III) возможно. Аналогично установлено, что при соотношении концентраций ионов родия (III) и платины (IV) равной 10:1 градуировочная зависимость также не нарушается (рисунок 3.13).

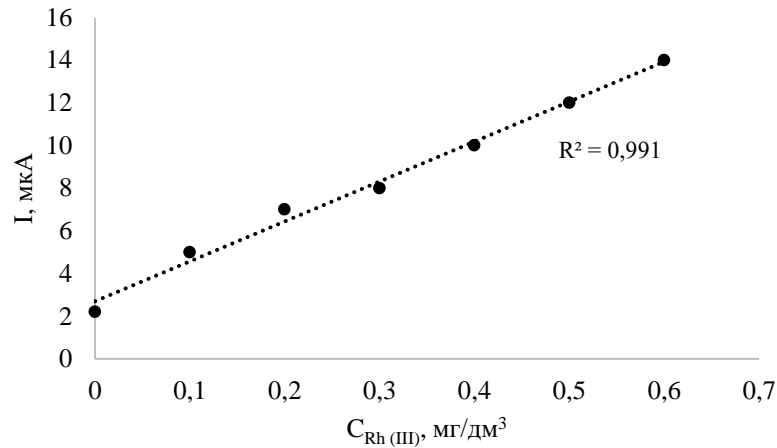


Рисунок 3.13 – Зависимость тока пика при потенциале $-0,30 \text{ В}$ от концентрации ионов родия (III) в растворе в присутствии платины (IV) = 2 мг/дм^3

В работе были получены градуировочные зависимости (рисунок 3.14) для определения ионов платины (IV) и ионов родия (III) по количеству электричества, затраченного на селективное электроокисление свинца из ИМС с платиной и родием.

Для определения концентрации определяемого металла в растворе использовали метод добавок в графическом варианте. Раствор для анализа содержал 60 мг/дм^3 ионов свинца (II), $5,9 \text{ мг/дм}^3$ платины (IV) и 12 мг/дм^3 родия (III).

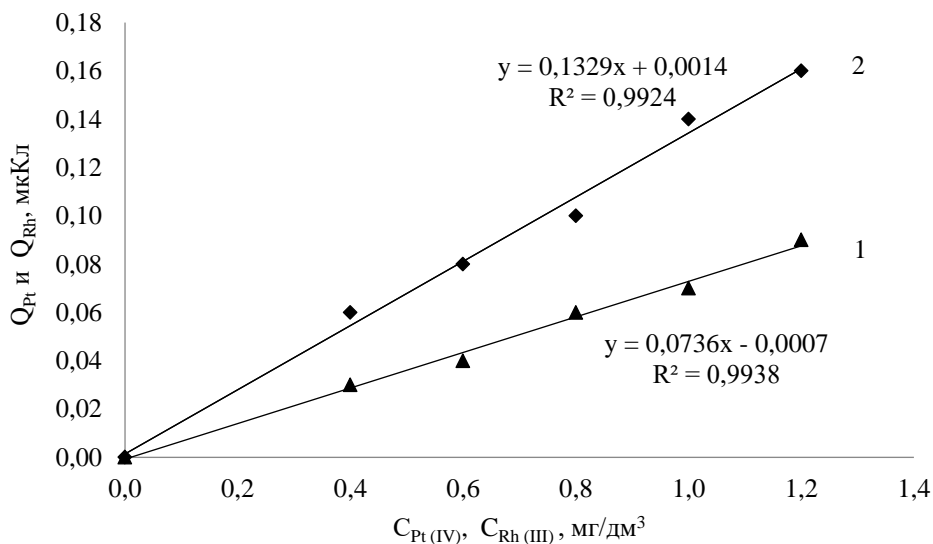


Рисунок 3.14 – Градуировочные прямые для определения платины (1) и родия (2) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления свинца из ИМС

Предел обнаружения ионов платины (IV) по площади под пиком селективного электроокисления свинца из ИМС PtPb и ионов родия (III) по площади под пиком

селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh оценивали по 3σ -критерию [90]:

$$C_{\min, Pt} = 3 \cdot S_{\text{хол}} / \text{tg}\theta = 3 \cdot 0,02 / 0,074 = 0,82 \text{ мг/дм}^3 \quad (3.9)$$

$$C_{\min, Rh} = 3 \cdot S_{\text{хол}} / \text{tg}\theta = 3 \cdot 0,02 / 0,133 = 0,45 \text{ мг/дм}^3 \quad (3.10)$$

где $\text{tg}\theta$ – тангенс угла наклона градуировочной прямой, $S_{\text{хол}}$ – стандартное отклонение холостого опыта (0,02).

Различие в чувствительности определения платины и родия связано, как с разным составом ИМС, из которых происходит селективное электроокисление свинца, так и с разной кинетикой самого процесса электроокисления.

Количество электричества, пошедшее на процесс селективного электроокисления свинца из электролитического осадка $Pb-Pt-Rh$, позволяет определять содержание этих элементов методом калибровочной прямой без разделения ионов платины (IV) и родия (III) в растворе (рисунок 3.15). Введено ионов родия (III) $0,12 \text{ мг/дм}^3$. Найдено ионов родия (III): $0,12 \pm 0,04 \text{ мг/дм}^3$, $C_{Pb(II)} = 25 \text{ мг/дм}^3$.

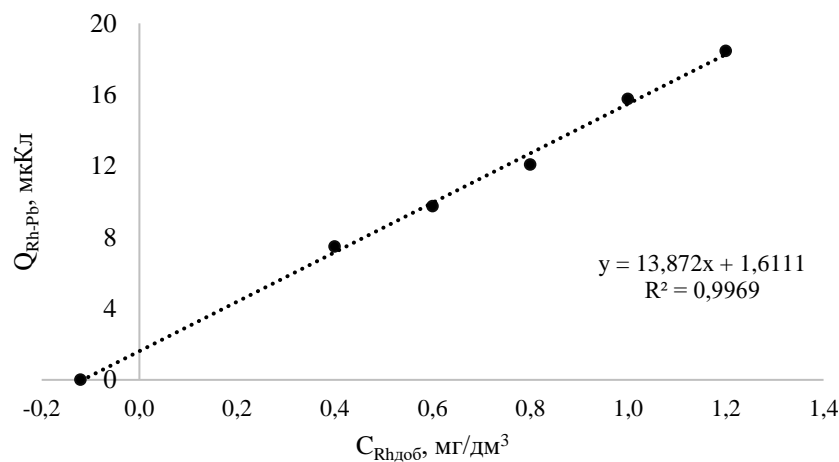


Рисунок 3.15 – Определение содержания ионов родия (III) методом градуировочной прямой

Проверку правильности результатов определения ионов платины (IV) и родия (III) оценивали методом “введено-найдено”. Результаты приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты определения содержания ионов платины (IV) и ионов родия (III) в модельных растворах ($n = 9$; $P = 0,95$)

| Введено ионов Pt (IV), мг/дм ³ | Найдено ионов Pt (IV), мг/дм ³ | Введено ионов Rh (III), мг/дм ³ | Найдено ионов Rh (III), мг/дм ³ |
|---|---|--|--|
| 0,20 | 0,18±0,03 | 0,02 | 0,017±0,003 |
| 0,50 | 0,52±0,11 | 0,05 | 0,048±0,002 |
| 1,00 | 1,12±0,22 | 1,00 | 0,97±0,15 |
| 1,50 | 1,49±0,24 | 1,50 | 1,52±0,25 |

В таблице 3.5 приведены метрологические аспекты методики определения платины и родия методом ИВА.

Таблица 3.5 – Проверка правильности методики ($n = 5$, $P = 0,95$)

| Метрологические характеристики | Элемент | |
|---|---------|------|
| | Pt | Rh |
| Диапазон измерений, мг/дм ³ | 2-200 | 1-50 |
| Показатель повторяемости (относительное стандартное отклонение повторяемости), σ_r , % | 8 | 10 |
| Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$, % | 12 | 12 |
| Границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$, $\pm\delta_c$ | 6 | 6 |
| Границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$, $\pm\delta_{дл}$, % | 26 | 26 |

ГЛАВА 4. ОПЕРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВАХ

4.1 Характеристика объектов исследования

Благодаря широкому применению сплавы родия и платины имеют большое промышленное значение, чем любая другая система благородных металлов. В первой главе подробно описываются химический и физические свойства платинородиевых сплавов. Данные сплавы реализуются как в виде проволоки, так и в виде технических изделий: катализаторные сетки, фильерные питатели для производства стекловолокна и базальтового волокна, лабораторная посуда и термопары. В Сибири поставщиком таких сплавов и продукции на их основе является ОАО «Красцветмет».

Сегодня фильерные питатели, изготовленные из платинородиевого сплава, являются самыми востребованными на рынке и пока не нашли конкурентов. Производительность линии по производству базальтового волокна составляет 1500-2000 т/год. В процессе получения волокна при высоких температурах платина и родий вступают в реакции с компонентами расплава базальта и футеровкой. Также при непрерывно высоких температурах происходит процесс возгонки платины. Эти факторы ведут к тому, что со временем фильерные питатели теряют свои необходимые технические характеристики и нуждаются в замене. Средний срок службы фильерных питателей составляет до 5 лет [94].

По окончании срока службы отработанные фильерные питатели передают в компании, основная деятельность которых аффинаж драгоценных металлов. Первым шагом в переработке фильерных питателей является анализ, показывающий долю драгоценных металлов в материале, а именно платины и родия. Для проведения анализа и дальнейшей переработки фильерные питатели измельчают или растачивают. Аналогичные действия происходят и с другими техническими изделиями, утратившими свои эксплуатационные свойства, такие как лабораторная посуда, тигли и термопары.

Объектом исследования в данной работе выступили платинородиевые сплавы, полученные в результате расточки отработанных фильтрных питателей с разной долей родия в изделиях.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) было установлено предположительное содержание платины и родия в каждом образце сплава. Результаты анализа представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Содержание родия в каждом образце сплава

| Сплав | Содержание платины, % | Содержание родия, % |
|-------|-----------------------|---------------------|
| 1 | 95 ± 17 | $5,0 \pm 1,9$ |
| 2 | 90 ± 16 | $10,1 \pm 3,8$ |
| 3 | 84 ± 14 | $15,5 \pm 5,6$ |

В таблице 4.2 представлены основные характеристики образцов, полученные в результате гранулометрического анализа. Анализ проводился на приборе анализатора размера частиц «Microtrac S-3500». Данный прибор имеет диапазон измерений – от 0,289 до 1408 мкм. Поэтому перед анализом сплавы были просеяны через сито диаметром 500 мкм. При фракционировании сплава №1 доля частиц, имеющая размер менее 500 мкм составляла 8,5 %. При фракционировании сплава №2 доля частиц, имеющая размер менее 500 мкм составляла 47 %. Из этого следует вывод, что сплав №2 имеет в своем составе наиболее крупные частицы. Сплав №3 имеет частицы, размер которых не превышает 500 мкм.

Стоит отметить, что по результатам гранулометрического анализа размер частиц после фракционирования превышает 500 мкм. Это объясняется неправильной формой частиц, которая вносит погрешность при определении размеров частиц.

Сократить время вскрытия сплава можно путем включения операции рассеивания сплава и вскрытия частиц, обладающих меньшим размером. Поэтому все исследования проводили с частицами, размер которых не превышает 500 мкм.

Размер частиц является важной характеристикой объекта исследования, так как размер частиц имеет прямое влияние на скорость растворения. Помимо этого

параметра на скорость растворения и на химическую активность материала также влияет характеристика поверхности самих частиц [95].

Таблица 4.2 – Результаты гранулометрического анализа сплавов

| Характеристика | Сплав №1 | Сплав №2 | Сплав №3 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| Средний размер частиц, определенный из объемного распределения, мкм | 596,0 | 588,2 | 334,3 |
| Преимущественный диапазон размеров частиц, мкм | 418,6- 837,2 | 418,6- 837,2 | 209,3- 837,2 |
| Доля частиц, % | 82,5 | 80,8 | 64,8 |

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) получены изображения частиц платинородиевых сплавов (рисунок 4.1). Частицы сплавов №1 и №2 имеют, с одной стороны, ровную поверхность, что является следствием расточки изделия. Сплав под номером три имеет наиболее деформированную поверхность из всех сплавов. Данный факт объясняется тем, что при снятии стружки частицы дополнительно ломаются, вследствие высокой твердости у сплава №3, в отличии от сплава №1 и сплава №2.

Такие свойства сплава можно объяснить двумя факторами, которые придают отличительные свойства в зависимости от доли родия в сплаве. Известно, что с увеличением твердости повышается хрупкость сплавов [96]. В таблице 4.3 представлены физические свойства платинородиевых сплавов. Из таблицы видно, что с увеличением доли родия в сплаве, увеличивается показатель твердости.

Вторым фактором является то, что родий сам по себе является хрупким металлом. Именно поэтому родий не используют в ювелирном деле в качестве основного материала, а только покрывают им ювелирные изделия.

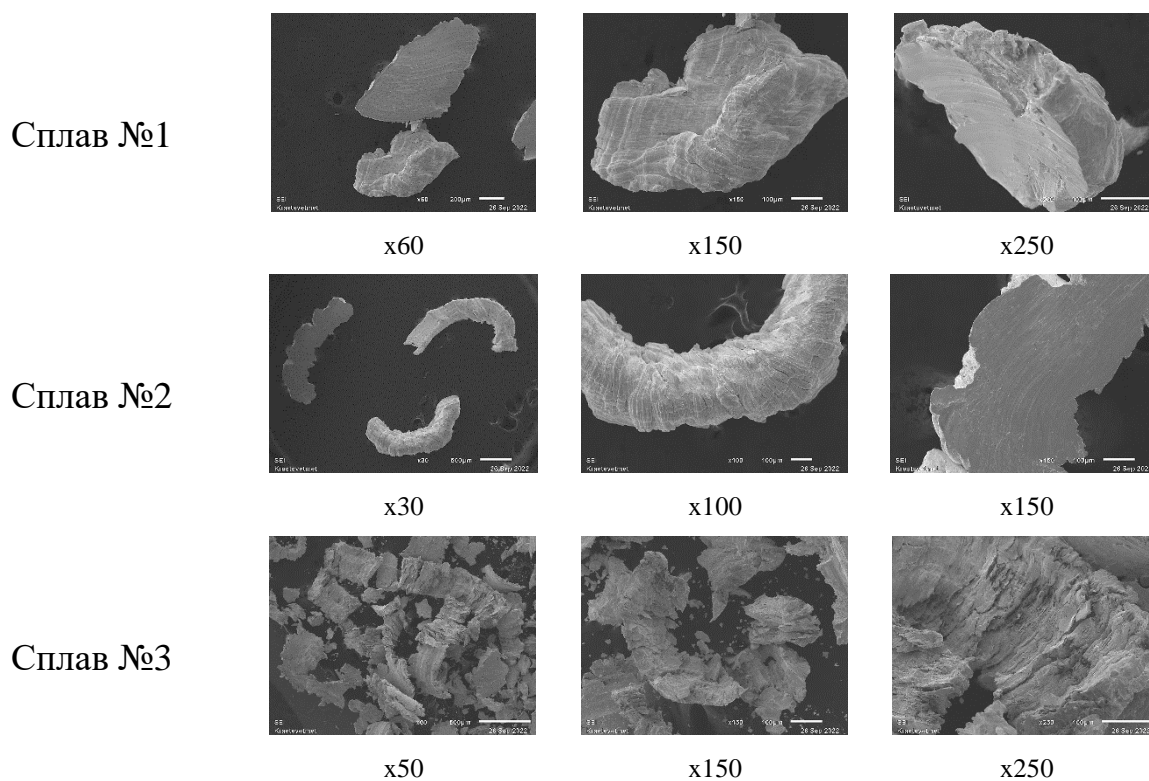


Рисунок 4.1 – Изображения поверхности сплавов под увеличением

Таблица 4.3 – Показатель твердости для платинородиевых сплавов [97]

| Содержание родия, % | Твердость HV, МПа |
|---------------------|-------------------|
| 0 | 40 |
| 5 | 55 |
| 10 | 65 |
| 20 | 82 |
| 30 | 95 |
| 40 | 100 |

По результатам гранулометрического анализа, а также анализов РФА и РЭМ можно предположить, что процесс растворения платинородиевых сплавов вероятнее всего займет разное количество времени ввиду отличающихся характеристик поверхности, а также размера частиц сплавов.

4.2 Пробоподготовка

Исследовательские и аналитические лаборатории, занимающиеся благородными металлами, заинтересованы в экспрессных, точных и универсальных методах анализа. Однако не стоит забывать, что пробоподготовка является неотъемлемой частью любого аналитического анализа.

Сегодня, современные аналитические лаборатории в своей практике используют на первой стадии пробоподготовки растворение пробы и перевод благородных металлов в раствор. Вне зависимости от выбранного метода анализа в большинстве случаев проводят отделение благородных металлов от матрицы пробы, что сводит к минимуму матричное влияние.

Так как металлы платиновой группы обладают высокой коррозионной стойкостью, в том числе и в агрессивных средах, то особое внимание уделяется способу перевода металлов в раствор. Платина при комнатной температуре реагирует с царской водкой, смесью азотной и соляной кислот, а родий реагирует только при кипячении [45].

Помимо этого, вероятнее всего поверхность сплавов частично состоит из окисленных форм платины и родия: PtO_2 , PtO , Rh_2O_3 ; ввиду высоких температур в процессе эксплуатации фильерных питателей [98]. Наличие окисленных форм металлов увеличивает химическую пассивность исследуемых образцов.



Так же стоит отметить, что поведение платинородиевого сплава кардинально отличается от платины и родия по отдельности и зависит от доли родия в сплаве: сплав с содержанием родия 10 % устойчив к атмосфере хлора, тогда как сплав с содержанием родия 30–40 % не растворяется в царской водке даже при кипячении.

Описанные выше факторы доказывают, что необходимо разработать универсальную методику вскрытия платинородиевых сплавов с переменной долей родия в сплаве.

4.2.1 Гидрохлорирование сплава

Жидкофазное хлорирование является одним из эффективных способов перевода МПГ в раствор. При использовании такого метода вскрытия коэффициенты извлечения в раствор составляют более 95 %.

Хлорирование проводилось в стеклянной стакане объемом 50 мл. Процесс проводили с использованием газообразного хлора, который подавался непосредственно в раствор. Расход хлора составлял 50 л/час. Объем хлора был установлен экспериментальным путем. Данный расход позволяет вести процесс хлорирования, не допуская потерь хлора.

В колбу загружали навеску измельченного сплава, добавляли соляную кислоту концентрацией 6 М. Соотношение Т:Ж составляло 1:4. Далее нагревали до температуры 70 °С и начинали подачу хлора. Время гидрохлорирования составило 5 часов. Химизм процесса можно описать следующими уравнениями:



Существование хлорокомплексов платины $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в хлоридных растворах равновероятно и обусловлено близостью значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в системах. Однако в кислых среда при концентрации хлорид иона больше 0,1 М доминирует форма $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Важным параметром любого процесса, целью которого является перевод металлов в раствор, сопровождающийся изменением степени окисления, является значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). По нему можно судить о протекании процесса растворения и его окончании. Поэтому в течение всего опыта каждые 15 минут производилась фиксация значения ОВП. Данные представлены на рисунке 4.1.

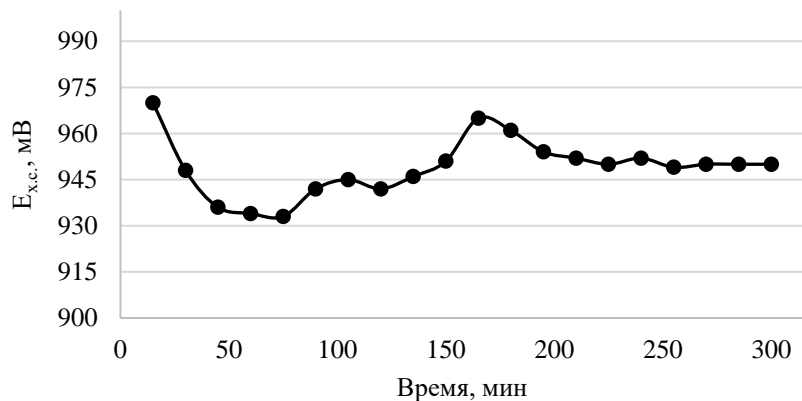


Рисунок 4.2 – Динамика изменения ОВП в процессе гидрохлорирования

На рисунке 4.2 видно, что значение ОВП в процессе гидрохлорирования было постоянно в последние 75 минут. Устойчивое значение ОВП может указывать на завершенность процесса.

По завершению 5 часов эксперимента смесь охладили и отфильтровали через фильтр «синяя лента», нерастворимый остаток высушили до постоянной массы. Однако убыль массы в опыте со сплавом № 3 составила 54 %, что говорит о том, что растворение сплава произошло не полностью. В таблице 4.4 представлены коэффициенты распределения металлов между раствором и нерастворившимся сплавом. Так как по сравнению с родием платина является более активным металлом, то коэффициент извлечения в раствор для платины выше, чем для родия.

Таблица 4.4 – Коэффициенты распределения платины и родия по результатам процесса гидрохлорирования сплава №3

| | Pt, % | Rh, % |
|-----------------------|-------|-------|
| Раствор | 56,3 | 42,5 |
| Нерастворимый остаток | 43,7 | 57,5 |

Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод о неполном вскрытии сплава №3, в виду высокой коррозионной стойкости сплава, даже для такого сильного окислителя, как хлор.

Для сплавов №1 и №2 так же были проведены эксперименты по растворению с использованием газообразного хлора. Убыль массы для сплава №1 составила 43 %. Для сплава №2 убыль массы составила 37 %. По результатам экспериментов можно

заметить, что при одинаковых условиях процесса гидрохлорирования для каждого сплава значение, отражающее убыль массы, отличается. Такое явление можно объяснить различной химической активностью сплавов.

Помимо невысокой эффективности процесса вскрытия платинородиевых сплавов методом гидрохлорирования, стоит также отметить и другие недостатки метода. Хлор относится ко второму классу опасности и при работе с ним необходимо строго соблюдать меры безопасности, использовать газоанализаторы в рабочей зоне и соблюдать правила хранения баллонов с хлором. Описанные выше факторы усложняют методику пробоподготовки для платинородиевых сплавов.

4.2.2 Растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот

Большинство МПГ способны растворяться в царской водке, в том числе и платина, поэтому этот метод популярен для перевода металлов в раствор.

Для сравнения двух методов вскрытия, было проведено растворение сплава в смеси азотной и соляной кислот. Постоянными параметрами оставались: масса загрузки и время процесса. В таблице 4.5 приведены данные по процессам гидрохлорирования и царсководочного растворения с коэффициентами распределения как для платины, так и по родию.

Таблица 4.5 – Результаты по растворению платинородиевого сплава

| | Единицы измерения | Pt | Rh |
|----------------------------|-------------------|------|------|
| Гидрохлорирование | | | |
| Раствор | % | 56,3 | 42,5 |
| Нерастворимый остаток | % | 43,7 | 57,5 |
| Царсководочное растворение | | | |
| Раствор | % | 78,2 | 67,4 |
| Нерастворимый остаток | % | 21,8 | 32,6 |

Сравнивая коэффициенты распределения между раствором и осадком в процессе гидрохлорирования и в процессе царсководочного растворения видно, что царсководочное растворение сплава является более эффективным процессом и

позволяет перевезти большее количество как платины, так и родия в раствор. На это указывает и убыль массы для сплава №3 в процессе с использованием газообразного хлора, где убыль массы составила 54 %. Тогда как в процессе царководочного растворения убыль массы для сплава №3 составила 76%. Помимо высокой доли перевода металлов в раствор метод с использованием кислот является более простым и легко реализуемым в лабораториях, по сравнению с методом гидрохлорирования. Поэтому дальнейшие исследования по вскрытию сплавов проводились с использованием смеси соляной и азотной кислот.

Для исследования кинетики растворения сплавов от времени были проведены эксперименты с отбором проб. Навеску сплава помещали в колбу добавляли азотную и соляную кислоты в молярном соотношении 1:3. Эксперимент вели при температуре 80 °С. По окончании эксперимента смесь фильтровали через фильтр «синяя лента». Не растворившийся остаток промывали водой, сушили и взвешивали. На рисунках 4.3 - 4.5 представлены зависимости перехода платины и родия в раствор от времени.

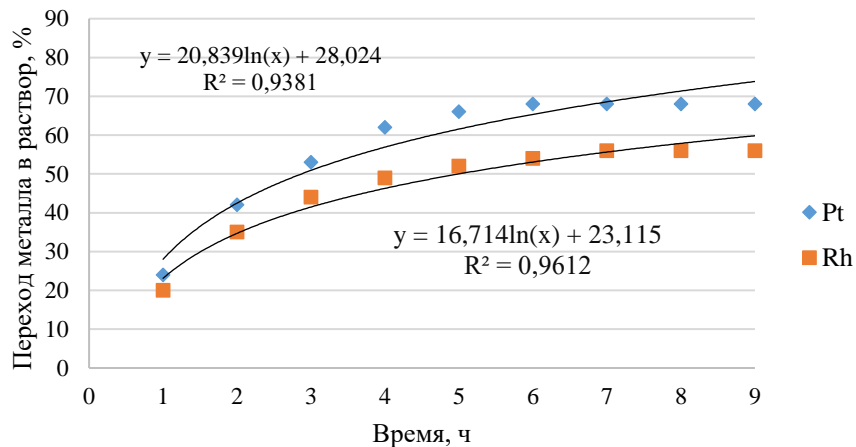


Рисунок 4.3 – Кинетика растворения сплава №1

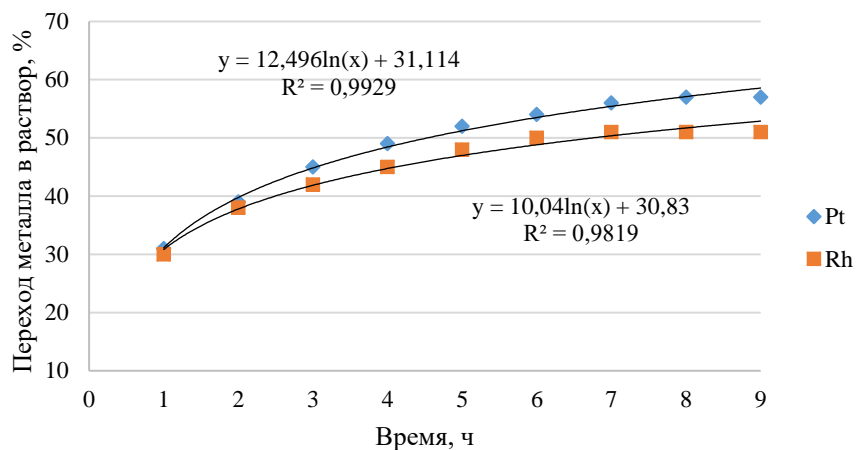


Рисунок 4.4 – Кинетика растворения сплава №2

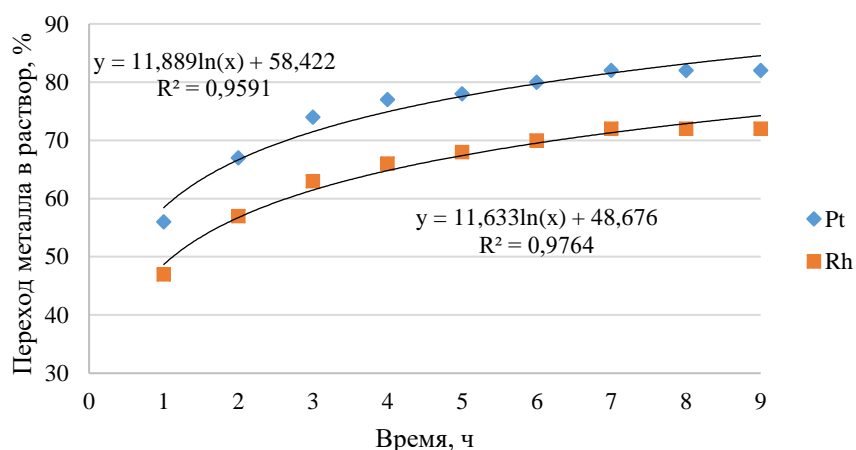


Рисунок 4.5 – Кинетика растворения сплава №3

Как видно из рисунков 4.3-4.5 процесс перехода как платины, так и родия в раствор описывается логарифмической функцией. Во всех экспериментах по царсководочному растворению наблюдается увеличение степени перехода металлов в раствор в зависимости от продолжительности процесса. Данный факт указывает, что процесс растворения имеет диффузионную природу.

Для подтверждения того факта, что лимитирующей стадией процесса является диффузия, были проанализированы данные, используя в общей сложности 25 кинетических уравнений, в девяти из которых в основе лежит диффузионный механизм [99].

Модель Kroger-Ziegler оказалась наиболее подходящей для описания процесса растворения металлов в смеси азотной и соляной кислот (рисунок 4.6).

$$k \ln t = (1 - (1 - x)^{1/3})^2, \quad (4.6)$$

где x – степень перехода металла в раствор, k – константа скорости, t – время процесса.

Применимость данной модели указывает на то, что коэффициент диффузии не постоянен, а переменен. Данный факт связан с неоднородностью поверхности твердого тела. К аналогичным результатам пришли авторы статьи [100], в которой проводили установление кинетических зависимостей процесса выщелачивания Pt, Pd и Rh из отработанных автомобильных катализаторов с использованием хлоридных растворов. Авторы работы утверждают, что коэффициент диффузии был бы постоянен, если бы поверхность катализатора была бы однородной. Неоднородную поверхности частиц платинородиевых сплавов подтвердили ранее приведенные результаты РЭМ (рисунок 4.1).

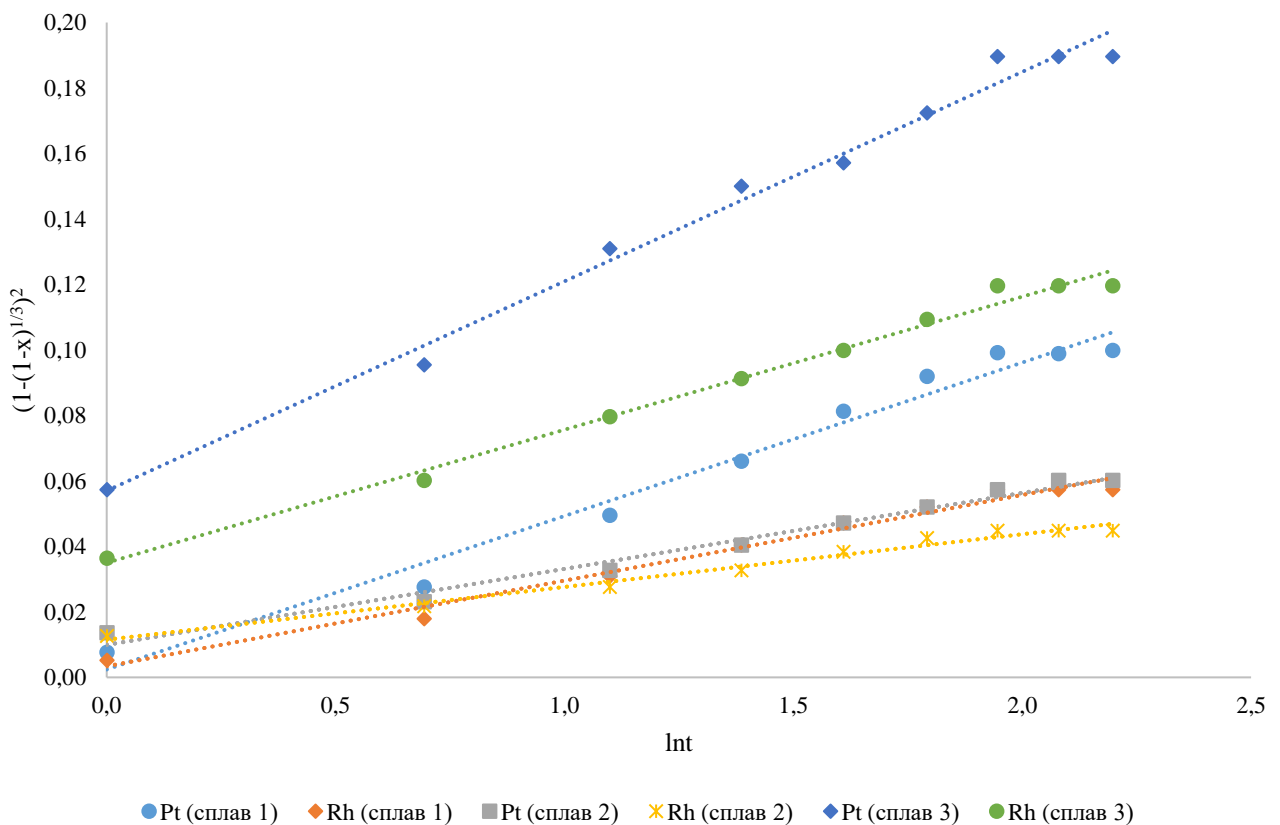


Рисунок 4.6 – График зависимости параметра кинетического уравнения от времени растворения

В отечественной литературе данное уравнение является основой модели Яндера. Модель описывает случай, когда компонент благодаря высокой

поверхностной диффузии, быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частицы. Это предположение справедливо, если: а) компонент, в данной работе смесь азотной и соляной кислоты, присутствует в избытке; б) твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента через слой продукта к сплаву.

В таблице 4.6 приведены уравнения, описывающие прямолинейные зависимости в координатах $\ln t - (1-(1-x)^{1/3})^2$.

Таблица 4.6 – Скорость растворения Pt и Rh для каждого процесса

| Процесс | Уравнение | R ² | Скорость реакции, сек ⁻¹ |
|----------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------------|
| Растворение Pt в сплаве №1 | $y = 0,0469x + 0,0024$ | 0,9778 | 0,0469 |
| Растворение Rh в сплаве №1 | $y = 0,0262x + 0,0034$ | 0,984 | 0,0262 |
| Растворение Pt в сплаве №2 | $y = 0,0232x + 0,0099$ | 0,9816 | 0,0232 |
| Растворение Rh в сплаве №2 | $y = 0,0161x + 0,0115$ | 0,9816 | 0,0161 |
| Растворение Pt в сплаве №3 | $y = 0,064x + 0,057$ | 0,9811 | 0,0640 |
| Растворение Rh в сплаве №3 | $y = 0,0406x + 0,035$ | 0,9904 | 0,0406 |

Как было сказано ранее, из литературы известно, что увеличение доли родия в сплаве ведет к увеличению устойчивости сплава в окислительных средах. Таким образом сплав №3 должен иметь наименьшие скорости перехода металлов в раствор. Однако, анализируя скорости реакций для каждого процесса можно заметить иную картину. Наибольшие значения скоростей растворения как для платины, так и для родия имеют зависимости, описывающие процесс растворения сплава №3 с

наибольшей долей родия в сплаве. Объяснить такой факт можно, используя ранее приведённые анализы РЭМ (рисунок 4.1) и результаты анализа удельной поверхности (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Результаты анализа удельной поверхности для сплавов

| Сплав | №1 | №2 | №3 |
|---|------|------|------|
| Удельная поверхность, м ² /г | 0,57 | 0,36 | 0,95 |

Наиболее развитую и деградированную поверхность имеет сплав №3, что и объясняет его высокую химическую активность по сравнению с другими сплавами. Можно предположить, что происходит взаимное влияние двух параметров. С одной стороны, доля родия в сплаве уменьшает химическую активность сплава. С другой стороны, характер поверхности сплава, а также размер частиц увеличивают химическую активность сплава. По результатам эксперимента, можно предположить, что превалирующий эффект вносит второй фактор.

Наименьшие скорости растворения как по платине, так и по родию имеет сплав №2. Вероятнее всего для этого сплава оба фактора (наименьшая удельная поверхность и увеличение доли родия в сплаве) совместно уменьшают его химическую активность.

Сплав №1 с наименьшей долей родия в сплаве, как и предполагалось, не является самым химически активным сплавом, ввиду среднего значения удельной поверхности по сравнению со сплавом №3.

Стоит отметить, что для всех сплавов скорость перехода платины в раствор больше, чем скорость перехода в раствор родия. Данный факт объясняется химическими свойствами платины и родия. Родий по своей природе является кинетически заторможенным металлом.

Так как характеристика частиц сплава напрямую может влиять на скорость растворения сплава, что подтверждается ранее полученные результаты, в работе так же исследовано влияние механоактивации на процесс растворения.

Механоактивация - это процесс активирования твердого вещества с помощью механической обработки. В результате процесс механоактивации приводит к

увеличению кривизны поверхности, а также накоплению структурных дефектов. Часто, помимо измельчения, увеличивается и химическая активность образцов.

Так в работе [101] установлено, что процесс механоактивации оказывает наибольшее влияние на родий, по сравнению с палладием и платиной. Показано, что при извлечении при использовании царской водки после механоактивации, степень извлечения по платине и палладию выросла на 35%, а по родию увеличилась в 2 раза.

Механоактивация проводилась в планетарной мельнице АГО-2С. В специальный стакан загружали навеску сплава и стальные шары. Соотношение массы сплава и стальных шаров составляло 1:10. Время механоактивации составляло 10 минут. Далее смесь сплава и шаров просеивали через сито диаметром 1000 мкм для удаления шаров.

Для понимания эффективности использования данного метода активации было проведено царсководочное растворение механоактивированных сплавов. Результаты опытов представлены в таблице 4.8. Как видно из таблицы, использование стадии механоактивации позволяет сократить время растворения сплавов. При растворении исходных образцов, не подвергшихся механоактивации, за 9 часов не удалось 100 % перевести металлы в раствор.

Таблица 4.8 – Время полного вскрытия механоактивированных сплавов (n=3, P=0,95)

| | Время полного вскрытия, ч |
|----------|---------------------------|
| Сплав №1 | 4,1±0,4 |
| Сплав №2 | 4,5±0,4 |
| Сплав №3 | 1,0±0,1 |

Ранее было выдвинуто предположение, что на скорость растворения сплава может влиять как доля родия в сплаве, так и размер частиц сплава. Поэтому был проведен гранулометрический анализ исходных и механоактивированных сплавов. В таблице 4.9 представлены основные значения гранулометрического анализа для каждого образца.

Сравнивая исходные образцы сплавов до механоактивации можно заметить, что сплав №3 имеет меньшее значение среднего размера частиц, по сравнению с

остальными сплавами. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении механоактивированных образцов. Предположительно, именно этот факт оказывает преимущественное влияние на скорость растворения сплава при царсководочном растворении.

Таблица 4.9 – Основные значения гранулометрического анализа

| Образец | | Средний размер частиц, определенный из объемного распределения, мкм |
|----------|-----------------------|---|
| Сплав №1 | Исходный | 596,0 |
| | После механоактивации | 523,0 |
| Сплав №2 | Исходный | 588,2 |
| | После механоактивации | 422,6 |
| Сплав №3 | Исходный | 334,3 |
| | После механоактивации | 157,4 |

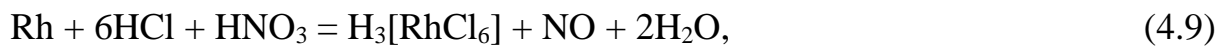
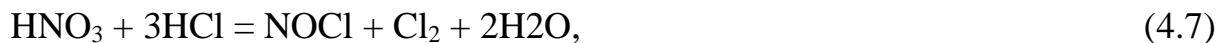
Факт того, что преимущественный диапазон размеров частиц ниже у сплава №3, чем у других сплавов, при одинаковом измельчении исходных сплавов и равном времени механоактивации объясняется его отличительными свойствами (повышенная хрупкость), о чем говорилось ранее при исследовании образцов. Поэтому при измельчении сплавов с высокой долей родия (более 15%) можно получить частицы меньшего размера.

Для сплавов №1 и №2 также наблюдается закономерная зависимость. Для сплава №2 с большей долей родия наблюдается меньшее значение среднего размера частиц, по сравнению со сплавом №1. Что также подтверждает прямое влияние доли родия на хрупкость сплава.

Однако стоит отметить, что механоактивация имеет ряд ограничений. Минимальный вес пробы составляет 15-20 г. Так же включение стадии механоактивации в методику пробоподготовки влечет за собой покупку дополнительного оборудования для лаборатории. Поэтому в работе помимо процесса механоактивации, которая ведет к уменьшению времени растворения сплавов,

исследовалась возможность изменения основных параметров самого процесса царсководочного растворения.

В работе проводились исследования по изменению отношения азотной и соляной кислот. Соотношение азотной и соляной кислот описывается химическими уравнениями и составляет 1:3. Однако при рассмотрении уравнений, описывающих взаимодействие металлов с кислотами, соотношение меняется и составляет $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 4.8$.



Результаты экспериментов по растворению сплава №3 по стехиометрии представлены в таблице 4.10.

Как видно по результатам эксперимента, изменение соотношения кислот не привело к увеличению эффективности растворения сплава. Для родия в эксперименте по растворению сплава по стехиометрическому отношению кислот переход в раствор снизился на 17,7 %. Для платины изменение соотношения кислот не привело к ощутимому результату.

Таблица 4.10 – Результаты эксперимента по царсководочному растворению с разным соотношением кислот для сплава №3 (n=3, P=0,95)

| Растворение | Время, ч | Переход Pt в раствор, % | Переход Rh в раствор, % |
|-----------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| Классическое | 9 | 71,4±1,4 | 81,2±2,4 |
| По стехиометрии | 9 | 73,7±1,5 | 63,5±1,9 |

Во время всех процессов по растворению сплавов в смеси азотной и соляной кислот фиксировали значение ОВП. В таблице 4.6 представлено среднее значение ОВП по всем процессам. Уменьшение значения ОВП со временем свидетельствует об уменьшении концентрации нитрозил хлорида как окислителя в реакционной смеси.

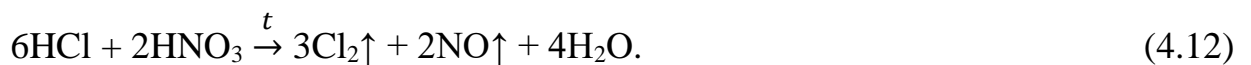
Таблица 4.11 – Среднее значение ОВП в процессе царсководочного растворения

| Время, ч | Значение ОВП, мВ |
|----------|------------------|
| 0 | 960 |
| 1 | 900 |
| 2 | 850 |
| 3 | 850 |
| 4 | 850 |
| 5 | 845 |
| 6 | 840 |
| 7 | 840 |
| 8 | 830 |
| 9 | 800 |

Сильные окислительные способности системы HNO_3 и HCl обусловлены образованием сложной смеси высокоактивных продуктов, в том числе ассоциатов, оксида азота (II), хлора и нитрозил хлорида:



Суммарное уравнение реакции между азотной и соляной кислотой:



Однако анализируя ряд параллельных реакций, можно предположить, что скорость реакции образования нитрозил хлорида и его дальнейшее разложение на оксид азота (II) и хлор во много раз быстрее, чем скорость реакции взаимодействия окислителей со сплавом на его поверхности в растворе. Следовательно, царсководочное растворение эффективно только в первые пару часов, что подтверждают ранее приведённые кинетические зависимости. Не стоит также исключать тот факт, что сплав может выступать в качестве катализатора в реакции разложения нитрозил хлорида.

На основе полученных результатов ранее проведенных экспериментов была разработана усовершенствованная методика классического царского раствора.

Растворение сплава с дозированием азотной кислоты осуществлялось следующим образом. Навеску массой 10 г помещали в колбу, заливали соляной кислотой в объеме 47 мл и нагревали до температуры 80 °С, далее фиксировали значение ОВП и дозированно вводили концентрированную азотную кислоту в объеме 0,1 мл до достижения необходимого значения ОВП. Время эксперимента 3 часа.

Пороговое значение ОВП выбрано, основываясь на диаграммах Пурбе для платины и родия [102]. Растворение платины происходит с образованием формы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, которая исходя из диаграммы Пурбе (рисунок 4.7) при отрицательных значениях рН существует при значении ОВП больше 0,53 В. Растворение родия происходит с образованием формы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, которая по диаграмме Пурбе (рисунок 4.8) при отрицательных значениях рН существует при значении ОВП выше 0,12 В.

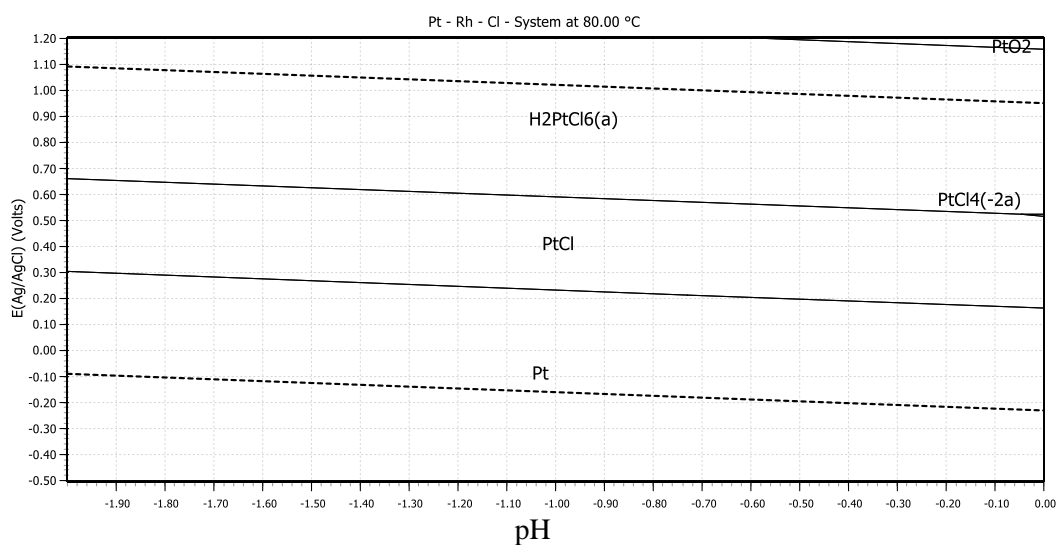


Рисунок 4.7 – Диаграмма Пурбэ для системы Pt-HCl-HNO₃, T = 80°C

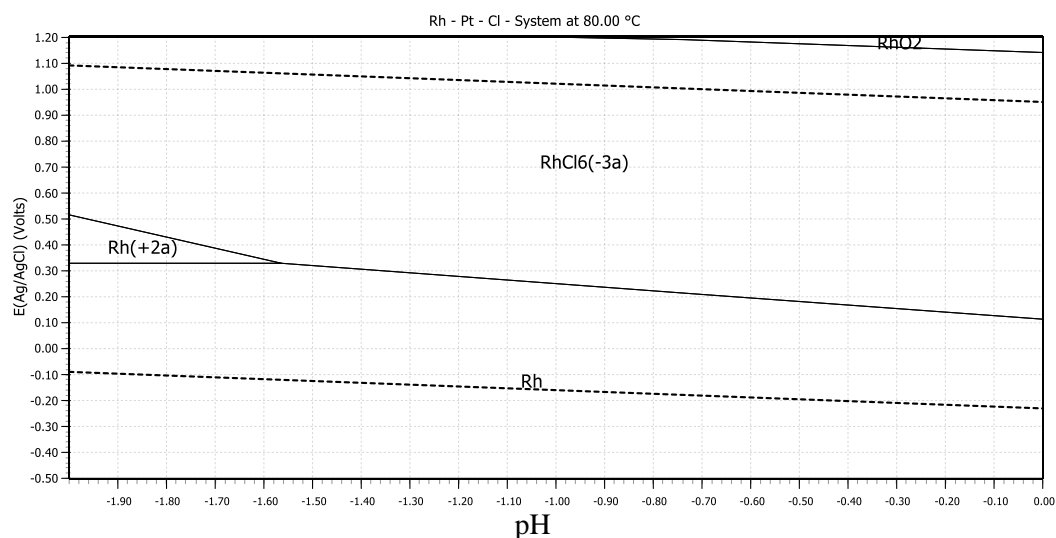


Рисунок 4.8 – Диаграмма Пурбэ для системы Rh-HCl-HNO₃, T = 80°C

Расчетное значение рН для смеси HNO₃-HCl составляет -0,9. При этом значении рН, согласно диаграммам Пурбэ для платины переход из Pt в форму [PtCl₆]²⁻ начинается при потенциале 0,58 В. Для родия переход в форму [RhCl₆]³⁻ при значении рН=-0,9 начинается при потенциале 0,24 В. Разница стандартных электродных потенциалов относительно водородного электрода и хлоридсеребрянного составляет 0,22 В.

Для порогового значения ОВП было выбрано два значения 0,85 В и 0,90 В относительно Ag/AgCl. При выборе порогового значения учитывались два важных фактора. Во-первых, диаграммы Пурбэ наглядно отражают термодинамически устойчивые формы, но не включают в себя кинетические факторы процесса. Во-вторых, максимально возможное значение ОВП системы HCl-HNO₃-PtRh было зафиксировано 0,90 В относительно Ag/AgCl.

В таблице 4.12 представлены данные перехода платины и родия в раствор в эксперименте по растворению исходного сплава №3 при дозированном вводе азотной кислоты при разном пороговом значении ОВП. Как видно из таблицы, наиболее эффективное растворение сплава происходит при поддержании значения ОВП равным 0,90 В.

Таблица 4.12 – Результаты экспериментов с дозированным вводом азотной кислоты для сплава №3 (n=3, P=0,95)

| Пороговое значение ОВП, В | Время, ч | Переход Pt в раствор, % | Переход Rh в раствор, % |
|------------------------------|----------|----------------------------|----------------------------|
| 0,85 | 3 | 60,9±1,2 | 60,9±1,2 |
| 0,90 | 3 | 84,2±1,7 | 87,1±2,6 |

В таблице 4.13 представлены результаты экспериментов по вскрытию каждого сплава с дозированным вводом азотной кислоты при пороговом значении ОВП равным 0,90 В.

Таблица 4.13 – Время полного вскрытия каждого сплава (n=3, P=0,95)

| Сплав | Время полного вскрытия, ч |
|-------|---------------------------|
| №1 | 5,4±0,5 |
| №2 | 7,0±0,7 |
| №3 | 4,5±0,5 |

В таблице 4.14 приведено соотношение азотной и соляной кислот для каждого процесса. Как видно из таблицы при использовании метода дозирования объем азотной кислоты, необходимый для растворения сплавов меньше, чем при растворении сплавов в классическом методе с соотношением кислот $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$. Так же стоит отметить, что соотношение кислот методом дозирования равно молярному соотношению кислот по стехиометрии.

Таблица 4.14 – Соотношение азотной и соляной кислот для каждого процесса

| Опыт | Соотношение $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ |
|---|---------------------------------------|
| Классическое растворение сплава | 1,0:3,0 |
| Растворение сплава по стехиометрии | 0,6:3,0 |
| Растворение сплава методом дозирования с поддержанием ОВП = 0,9 В | 0,6:3,0 |

Метод с использованием дозированного ввода азотной кислоты с поддержанием постоянного значения ОВП равным 0,90 В не только сокращает время растворения каждого сплава, но и по приблизительным расчетам при таком способе вскрытия происходит уменьшение объема выделяющихся оксидов азота в два раза, что также является немаловажным фактором.

4.2.3 Сорбция

Отработанные технические изделия могут содержать микроколичества неблагородных металлов. Также было замечено, что при проведении механоактивации стальными шарами происходит натир и при дальнейшем растворении сплава в пробе детектируется железо (до 100 мг/дм³). Так как некоторые неблагородные металлы, например железо, окисляются в области положительных потенциалов, они могут помешать при определении платины и родия методами ИВА. В таблице 4.15 представлены данные по концентрации неблагородных металлов в растворе после царсководочного растворения сплавов, полученные методом АЭС-ИСП.

Таблица 4.15 – Средний состав растворов после царсководочного растворения (n=12, P=0,95)

| Концентрация, мг/дм ³ | | | |
|----------------------------------|------------|----------|----------|
| Fe | Al | Mg | Cr |
| 100 ± 11 | 1200 ± 180 | 350 ± 30 | 200 ± 19 |

Для отделения ионов платины и родия от матрицы пробы, состоящей из неблагородных металлов, использовали сорбцию. В качестве сорбента использовали катионит КУ-2-8 в Н-форме. Его выбор основывался на том, что платина и родий в хлоридном растворе находятся в форме анионов [PtCl₄]²⁻ и [RhCl₆]³⁻, в отличие от неблагородных металлов, которые находятся в виде катионов. Помимо этого, преимуществами катионита являются: простота регенерации, отсутствие использования дорогих реактивов, а также многократное применение.

Для проведения процесса сорбции раствор после процесса растворения сплава доводили до значения pH = 0. Такая процедура необходима из-за диапазона рабочих

значений рН катионита (0-14). После раствор пропускали через колонку объемом 20 мл с катионитом со скоростью 2 мл/мин.

Также стоит отметить, что при доведении значения рН=0 происходит аквазация комплексов платины и родия. Так при 0,01М HCl платина в растворе находится в форме $[Pt(OH)Cl_5]^{2-}$ и $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$. Установлено, что аквакомплексы как платины, так и родия являются электрохимически активными и использование метода ИВА для определения платины и родия возможно.

4.3 Результаты определения платины и родия методом инверсионной вольтамперометрии

Правильность разработанной методики совместного определения платины и родия проверена на стандартных образцах платинородиевого сплава (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Проверка правильности методики определения платины и родия методом ИВА в образцах (n=5; P = 0,95)

| Объект анализа | Содержание платины в стандартном образце по паспорту, % | Найдено платины, % |
|-----------------------------|---|--------------------|
| Стандартный образец PtRh5 | 94,8 – 95,2 | 95,1 ± 9,8 |
| Стандартный образец PtRh7,5 | 92,3 – 92,7 | 92,5 ± 9,5 |
| Стандартный образец PtRh10 | 89,8 – 90,2 | 90,0 ± 9,3 |
| Объект анализа | Содержание родия в стандартном образце по паспорту, % | Найдено родия, % |
| Стандартный образец PtRh5 | 4,8 – 5,2 | 5,0 ± 0,7 |
| Стандартный образец PtRh7,5 | 7,3 – 7,7 | 7,6 ± 0,9 |
| Стандартный образец PtRh10 | 9,8 – 10,2 | 9,9 ± 1,5 |

На основе разработанной методики анализа проведено исследование содержания платины и родия в платинородиевых сплавах, полученных в результате расточки отработанных технических изделий (сплав №1, сплав №2, сплав №3).

Правильность методики совместного определения платины и родия методом ИВА определяли путем сравнения результатов полученными методом АЭС-ИСП (таблица 4.17).

Результаты по совместному определению платины и родия методом ИВА согласуются с данными, полученными методом АЭС-ИСП.

Разработанная схема (рис 4.9), направленная на совместное определение платины и родия в отработанных технических изделиях на основе платины и родия:

1. Является легко воспроизводимой в аналитических лабораториях.
2. Позволяет за меньшее количество времени растворить объекты исследования на основе упорного сплава.
3. Сокращает выделение оксидов азота в два раза на стадии растворения.
4. Не требует дорогостоящего оборудования.

Таблица 4.17 – Результаты определения платины и родия в сплавах (n=5; P = 0,95)

| | Содержание платины, % | | |
|----------------|-----------------------|------------|------------|
| Объект анализа | РФА | АЭС – ИСП | ИВА |
| Сплав №1 | 95 ± 33 | 94,9 ± 8,7 | 95,1 ± 8,9 |
| Сплав №2 | 90 ± 31 | 90,1 ± 8,2 | 90,0 ± 9,6 |
| Сплав №3 | 84 ± 29 | 82,5 ± 7,8 | 82,3 ± 8,5 |
| | Содержание родия, % | | |
| Объект анализа | РФА | АЭС – ИСП | ИВА |
| Сплав №1 | 5,0 ± 1,9 | 5,1 ± 0,6 | 5,0 ± 0,6 |
| Сплав №2 | 10,1 ± 3,8 | 9,9 ± 0,9 | 10,0 ± 1,2 |
| Сплав №3 | 15,5 ± 5,6 | 17,6 ± 1,8 | 17,6 ± 1,9 |

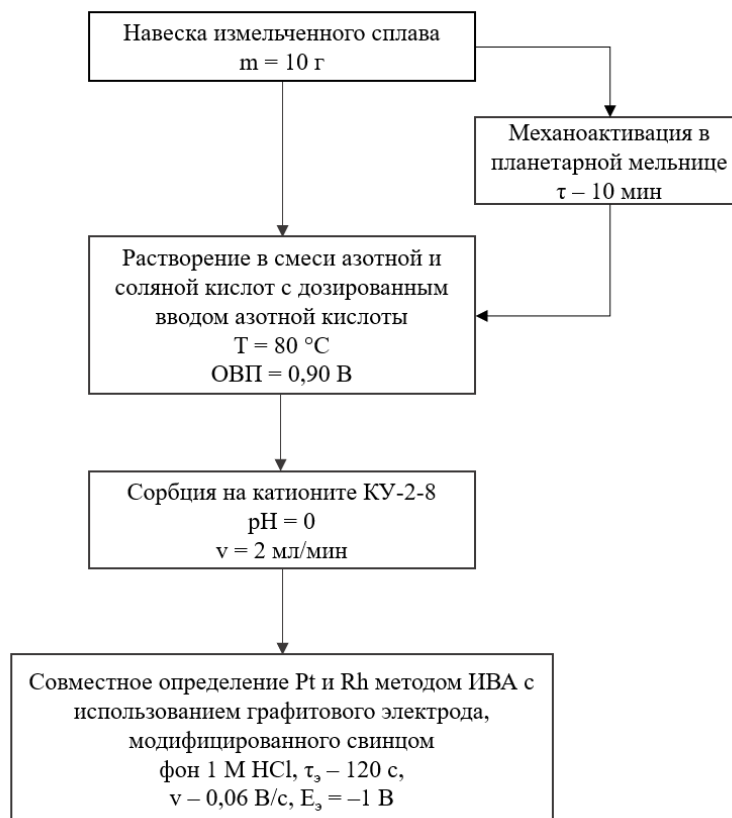


Рисунок 4.9 – Схема пробоподготовки сплавов для определения платины и родия методом ИВА

Применяя царсководочное растворение с дозированным вводом азотной кислоты удастся сократить время вскрытия, сократить использование азотной кислоты и свести к минимуму выделение нитрозил хлорида и оксидов азота. Стадия механоактивации позволяет дополнительно сократить время вскрытия сплавов. Сорбция на сильнокислотном катионите КУ-2-8 позволяет отделить платину и родий от благородных металлов. Разработанная методика совместного определения ионов платины (II, IV) и родия (III) позволяет не использовать стадию разделения платины и родия, что является затруднительным этапом пробоподготовки, а также определять концентрацию ионов платины (II, IV) и родия (III) с высокой точностью по пику селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной и родием с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы электроокисления осадков свинец-платина и свинец-платина-родий осажденных на поверхности ГЭ, модифицированного свинцом.
2. В приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал Pb^{2+}/Pb (Pt) и высказано предположение по фазовому составу ИМС, из которого происходит селективное электроокисления свинца.
3. Впервые показано, что пик селективного электроокисления свинца из ИМС $PbPt$ и Pb_2Rh при потенциале $-0,3$ В можно использовать в качестве аналитического сигнала для совместного определения ионов платины (II, IV) и ионов родия (III) методом ИВА. Предел обнаружения для платины (II, IV) и родия (III) составляет соответственно $-0,82$ мг/дм³ и $0,45$ мг/дм³.
4. Изучен процесс царсководочного растворения платинородиевых сплав, а также построены кинетические зависимости растворения, указывающие на необходимость использования методики дозированного ввода азотной кислоты с постоянным поддержанием значения ОВП. Установлено, что механоактивация имеет положительное влияние в процессе растворения и ускоряет этот процесс.
5. Разработана методика пробоподготовки отработанных технических изделий на основе платинородиевого сплава для определения ионов платины (II, IV) и родия (III) методом ИВА. Методика предусматривает стадию пробоподготовки, которая включает в себя: стадию механоактивации для сокращения времени растворения образца, царсководочное растворение пробы с дозированным вводом азотной кислоты в систему и отделение неблагородных металлов на катионите КУ2-8.
6. Предложен алгоритм методики вольтамперометрического определения платины и родия в отработанных технических изделиях на основе платинородиевого сплава, а также установлены основные метрологические характеристики методики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ppm – миллионная доля;

МПП – металлы платиновой группы;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

БМ – благородные металлы;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;

ИВА – инверсионная вольтамперометрия;

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия;

ИМС – интерметаллическое соединение;

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

ГЭ – графитовый электрод;

х.ч. – химически чистые;

ос. ч. – особо чистые;

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал;

E – потенциал, В;

C – концентрация, мг/дм³;

Q – количество электричества, Кл;

I – ток, А;

τ – время электролиза, с;

v – скорость развертки, В/с;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes A. E. et al. Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts //Resources. – 2022. – Т. 10. – №. 9. – С. 93.
2. Денисов А. А. Каталитические композиции пространственной конфигурации на металлических носителях в реакции окисления СО кислородом воздуха (Обзор) //Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – №. 2. – С. 63-70.
3. Guisnet M., Gnep N. S., Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts //Microporous and mesoporous materials. – 2000. – Т. 35. – С. 47-59.
4. Theis J. R. et al. NO_x release characteristics of lean NO_x traps during rich purges //SAE transactions. – 2003. – С. 758-775.
5. Janssen F. J. Environmental catalysis—stationary sources //Environmental Catalysis; Wiley: Hoboken, NJ, USA. – 2008. – С. 119-179.
6. Ohkuma T. et al. Preferential hydrogenation of aldehydes and ketones //Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Т. 117. – №. 41. – С. 10417-10418.
7. Helmers E. Palladium emissions in the environment analytical methods, environmental assessment and health effects //Springer Berlin Heidelberg – 2006. – Т. 8. – №. 14. – С. 247-284.
8. Hofmann R. J., Vlatković M., Wiesbrock F. Fifty years of hydrosilylation in polymer science: a review of current trends of low-cost transition-metal and metal-free catalysts, non-thermally triggered hydrosilylation reactions, and industrial applications //Polymers. – 2017. – Т. 9. – №. 10. – С. 534-598.
9. Tarasov B. P., Muradyan V. E., Volodin A. A. Synthesis, properties, and examples of the use of carbon nanomaterials //Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Т. 60. – С. 1261-1273.
10. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Y., Kalinin A.V. 2D carbon-supported platinum catalysts for hydrosilylation reactions //Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – Т. 90. – № 10. – С. 1944-1948.

11. Lojou E. Hydrogenases as catalysts for fuel cells: Strategies for efficient immobilization at electrode interfaces // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Т. 56. – №. 28. – С. 10385-10397.
12. Plenk Jr H. The role of materials biocompatibility for functional electrical stimulation applications // *Artificial organs*. – 2011. – Т. 35. – №. 3. – С. 237-241.
13. Замай Т. Н. и др. Снижение токсичности цисплатина путем его конъюгации с арабиногалактаном // *Биологические мембраны*. – 2020. – Т. 37. – №. 1. – С. 69-75.
14. Богомильский М. Р. и др. Электрофизиологическая оценка слуховой функции после введения цисплатина // *Вестник оториноларингологии*. – 2010. – №. 3. – С. 24-26.
15. Никольская Е. Д. и др. Противоопухолевая активность карбоплатина в составе сополимера молочной и гликолевой кислот // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – №. 10. – С. 1867-1872.
16. Кузнецова И. В., Сугатов Д. С., Грызлова В. И. Технология получения нанесенного катализатора на основе алюмосиликатной матрицы, модифицированной оксидом европия // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2022. – Т. 84. – №. 1 (91). – С. 208-213.
17. Сугатов Д. С. Использование редкоземельных металлов в составе автомобильных катализаторов // *Всероссийские студенческие ломоносовские чтения*. – 2022. – С. 495-500.
18. Дубко А. И. и др. Исследование активности палладиевых катализаторов на керамических носителях с добавками оксидов редкоземельных элементов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. 31. – №. 5 (186). – С. 52-53.
19. Wang L. et al. Research advances of rare earth catalysts for catalytic purification of vehicle exhausts— Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu // *Journal of Rare Earths*. – 2021. – Т. 39. – №. 10. – С. 1151-1180.

20. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. Гидроформилирование ненасыщенных соединений с использованием гетерогенных катализаторов на основе родия и кобальта: анализ работ последних лет //World Science: Problems And Innovations. – 2020. – С. 32.

21. Бурханова Л. Б. и др. Повышение эффективности работы блока гидроформилирования производства бутиловых спиртов //Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – №. 3. – С. 48-51.

22. Захарян Е. М. Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук 02.00.13 / Захарян Елена Михайловна; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 148 с.

23. Абызбаева А. Б., Конуспаев С. Р. Катализаторы Au⁺ Rh/SIRAL-40 для селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений //X Химические технологии функциональных материалов. – 2017. – С. 260.

24. Патент N 2635963 Российская Федерация. Устройство и способ управляемой скважинной генерации ионизирующего излучения без использования радиоактивных изотопов химических элементов : № 2012120609/28А : заявлено 20.10.2012 : опубл. 28.04.2011 / Теагуэ Фил.

25. Колесникова О. П. и др. Скрининг иммуноактивных и противоопухолевых свойств комплексов триэаноламина с солями биомикроэлементов //Сибирский научный медицинский журнал. – 2009. – №. 6. – С. 73-79.

26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. – 1024 с.

27. ГОСТ 13498-2010. Платина и сплавы на ее основе. национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в

действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 2010 г.

28. Fan X. et al. SnO₂ patched ultrathin PtRh nanowires as efficient catalysts for ethanol electrooxidation //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Т. 7. – №. 48. – С. 27377-27382.

29. Zhu Y. et al. Subnanometer PtRh nanowire with alleviated poisoning effect and enhanced C–C bond cleavage for ethanol oxidation electrocatalysis //ACS Catalysis. – 2019. – Т. 9. – №. 8. – С. 6607-6612.

30. Lee J. et al. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review //Separation and Purification Technology. – 2020. – Т. 246. – С. 116896.

31. Парилов Ю. С. Проблемы благороднометалльного оруденения Казахстана //Промышленность Казахстана. – 2012. – №. 2. – С. 32-40.

32. Седельникова, Г. В. Новые методы и методики анализа минерального сырья благородных металлов / Г. В. Седельникова, А. В. Мандругин // Руды и металлы. – 2010. – № 1. – С. 100-103.

33. Кубракова, И. В. Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 4. – С. 328-342.

34. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии //Аналитика и контроль. 2007.№ 2/3. – 2007. – С. 131-181.

35. Манзюк М. В., Авдиенко Т. Н., Супрунович В. И. Определение платины (IV) йодидом калия электрохимическими методами //Приволжский научный вестник. – 2016. – №. 1 (53). – С. 28-31.

36. Kolpakova N. A. et al. Determination of Au (III) and Ag (I) in carbonaceous shales and pyrites by stripping voltammetry //Minerals. – 2019. – Т. 9. – №. 2. – С. 78.

37. Kolpakova N. A. et al. Determination of platinum metals in carbonaceous mineral raw materials by stripping voltammetry //Procedia Chemistry. – 2015. – Т. 15. – С. 335-341.

38. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Карачаков Д. М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии //Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – №. 1. – С. 52-56.

39. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Тузиков С.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах //Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 60. – № 3. – С. 303-306.

40. Колпакова Н. А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических тканях у больных раком легкого //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2003. – Т. 306. – №. 4. – С. 84-86.

41. Serrano N. et al. Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – Т. 46. – С. 15-29.

42. Житенко Л. П., Хомутова Е. Г., Останина О. И. Проблемы разработки новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов и их сплавов //Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. – 2010. – Т. 5. – №. 1. – С. 43-46.

43. Патент N 2327983 Российская Федерация. Способ фотометрического определения родия : N 2007116422 : заявлено 02.05.2007 : опубл. 27.06.2008 /Волкова Г. В., Метелица С. И., Лосев В. Н.

44. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. /Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

45. Machado R. C. et al. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements //Microchemical Journal. – 2017. – Т. 130. – С. 271-275.

46. Белоусов О. В. и др. Применение методов автоклавного растворения при исследовании катализаторов нефтепереработки //Катализ в промышленности. – 2017. – №. 1. – С. 46-50.
47. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов //М.: Янус-К. – 1997. – Т. 1197. – С. 384.
48. Колпакова Н. А., Борисова Н. В., Невоструев В. А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл //Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – №. 8. – С. 835-838.
49. Shekhovtsova N. et al. Estimation of the composition of electrolytically prepared intermetallic bismuth–platinum deposits //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Т. 16. – С. 2419-2423.
50. Ustinova E., Gorchakov E., Kolpakova N. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Т. 16. – С. 2455-2458.
51. Дрозд Л. Е., Нейман Е. Я. Вольтамперометрия металлов платиновой группы, серебра и золота //Обзор работ за. – 1984. – №. 2514-89. – С. 90.
52. Колпакова Н.А.Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии //Журнал аналитической химии. – 1988. – Т.46. – №10. – С. 1910-1914.
53. Шайдарова Л. Г. Инверсионно-вольтамперометрическое определение палладия, платины и золота с помощью угольно-пастового электрода, модифицированного краун - эфирами // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49. – № 5. – С. 501-504.
54. Barefoot R. R., Van Loon J. C. Recent advances, in the determination of platinum group elements and gold // Talanta. – 1999. – V. 49. – № 1. – P. 1-14.
55. Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Модифицированные органическими сульфидами угольно-пастовые электроды в электроаналитической химии

платиновых металлов //XIV Всесоюзный Черняевский совет по химическому анализу и геополитике платиновых металлов. Новосибирск, 1989. – Т. 2. – С. 60-61.

56. Tanaka S., Yoshida H. Stripping voltammetry of silver(I) with a carbonpaste electrode modified with thiacyclopentadiene compounds //Talanta. – 1989. – V. 36. – №10. – P. 1044-1046.

57. Колпакова Н.А., Швец Л.А. Выбор индикаторного электрода при определении осмия методом ИВ //Заводская лаборатория. –1986. – Т. 52. – № 12. – С. 4.

58. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И. и др. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод //Экологические системы и приборы. – 2011. – № 4. – С. 18-25.

59. Галкин П. С., Новожилов И. Н. Формирование аналитического сигнала платины в методе анодной вольтамперометрии на электродах из композиционного углеродного материала и углеродного волокна //Материалы IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – 2012. – С. – 2012. – Т. 95.

60. Колпакова Н. А., Борисова Н. В., Невоструев В. А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл //Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – №. 8. – С. 835-838.

61. Колпакова Н. А. и др. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото //Журнал структурной химии. – 2010. – Т. 51. – №. S7. – С. 203-208.

62. Ustinova E., Gorchakov E., Kolpakova N. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Т. 16. – С. 2455-2458.

63. Устинова Э. М., Горчаков Э. В., Колпакова Н. А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина //Известия Томского

политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2012. – Т. 320. – №. 3. – С. 56-58.

64. Устинова Э. М. и др. Исследование поверхности графитовых электродов с осадками индия и платины //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 322. – №. 3. – С. 22-25.

65. Пакриева Е. Г., Нестеров А. А., Колпакова Н. А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих родий (III) методом инверсионной вольтамперометрии //Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 8-3. – С. 692-695.

66. Колпакова Н. А., Егошина А. В. Селективное электроокисление свинца из бинарного электролитического осадка свинец–платина //Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – №. 8. – С. 730-735.

67. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением ионов золота //Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2003. – №. 4. – С. 50-51.

68. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited PtIn alloy phases // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – № 7. – P.2455-2458.

69. Пат. 2498290 RU, МПК G 01 N 27/48. Способ определения родия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления меди из Rh_xCu_y / Э. В. Горчаков [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – № 2012122427/28; заявл. 30.05.12; опубл. 10.11.13.

70. Kolpakova N. A., Nesterov A. A. Assessment of phase composition of electrolytic deposits by stripping voltammetry // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – p. 92-96.

71. Kolpakova N. A., Dyachenko E. N. Determination of rhodium content by the method of Stripping voltammetry in ores and technogenic raw materials //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2016. – Т. 85. – С. 1007.
72. Оськина Ю. А., Колпакова Н. А. Способ определения родия методом инверсионной вольтамперометрии //Байкальская школа-конференция по химии – 2017. – 2017. – С. 344-345.
73. Bogacheva L. V. et al. Sorption of palladium on hydrophobic polymers in the presence of alkylamines //Separation and purification technology. – 2002. – Т. 29. – №. 1. – С. 33-40.
74. Мельников А. М. и др. Ионообменные равновесия при совместном извлечении платины (II, IV) и родия (III) из солянокислых растворов //Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – №. 6. – С. 1129-1129.
75. Дубенский А. С., Большов М. А., Серегина И. Ф. Сорбционно-масс-спектрометрическое определение платиновых металлов в основных горных породах и рудах //Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – №. 1. – С. 39-47.
76. Li D. et al. Selective solid-phase extraction of trace Au (III), Pd (II) and Pt (IV) using activated carbon modified with 2, 6-diaminopyridine //Microchimica Acta. – 2011. – Т. 174. – С. 131-136.
77. Iftekhhar S. et al. Porous materials for the recovery of rare earth elements, platinum group metals, and other valuable metals: a review //Environmental Chemistry Letters. – 2022. – Т. 20. – №. 6. – С. 3697-3746.
78. Uheida A. et al. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles //Journal of colloid and interface science. – 2006. – Т. 301. – №. 2. – С. 402-408.
79. Мансуров Г. Н., Петрий О. А. Электрохимия тонких металлических пленок: состояние и перспективы //Вестник Московского государственного областного университета. – 2011. – №. 4. – С. 136-142.
80. Езерская Н. А., Киселева И. Н. Каталитические полярографические токи ионов водорода в растворах платиновых металлов и их применение для определения

микроконцентраций этих элементов //Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – №. 9. – С. 1541.

81. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем //Алма-Ата: Наука. – 1977. – С. 126.

82. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем. – Физматгиз, 1959. – 788 с.

83. Андреев Ю. Я. и др. Электрохимия металлов и сплавов. – Москва: МИСиС; – 2016. – 326 с.

84. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974.-351 с.

85. Бокрис, Д. Современные проблемы электрохимии / Д. Бокрис, Б. Комуэл // Пер. англ. под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1971. – 450 с.

86. Лесник А. Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. – М.:Физматиздат. – 1962. – 98 с.

87. Полинг, Л. Химия / Л. Полинг. - Москва : Мир, 1978. -. 683 с.

88. Справочник по электрохимии/ Под А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

89. Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии. - Изд-во Иркут. гос. унта, 2008. – 339 с.

90. Оськина Ю. А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук 02.00.02 / Оськина Юлия Александровна; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2018. – 112 с.

91. Оськина Ю. А., Колпакова Н. А. Способ определения родия методом инверсионной вольтамперометрии //Байкальская школа-конференция по химии-2017. – 2017. – С. 344-345.

92. Коваленко Н. Л., Белоусов О. В., Гризан В. Б. Восстановление хлороплатиноводородной кислоты родиевой чернью при 180° С //Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42. – №. 7. – С. 1134.
93. Канатов А. В., Федоров Э. В., Кулаков А. А. Проблемы ускоренного износа фильерного питателя в результате провисания фельерной пластины из платино-родиевых сплавов //Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности. – 2020. – С. 273-276.
94. Касимцев А. В., Жигунов В. В. Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов //Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – №. 3. – С. 5-12.
95. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. – Москва : Химия. – 1987. - 319 с.
96. Дмитренко В. П., Мануйлова Н. Б. Материаловедение в машиностроении. Металлы и сплавы. – Москва : ИНФРА-М, 2019. — 432 с.
97. Шрайер Л.Д. Коррозия. Справочное издание. – М.: Металлургия –1981. – 632.
98. Dickinson C. F., Heal G. R. Solid–liquid diffusion controlled rate equations //Thermochimica Acta. – 1999. – Т. 340. – С. 89-103.
99. Cao Y. et al. Kinetic study on the leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue by using chloride solutions //Materials transactions. – 2006. – Т. 47. – №. 8. – С. 2015-2024.
100. Павлов Е. А., Мальцев Э. В., Гущинский А. А. Интенсификация процесса вскрытия упорных промпродуктов аффинажного производства часть 1. Влияние механоактивации на структуру и реакционную способность металлов спутников платины и материалов их содержащих //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – №. 6-2. – С. 432-437.
101. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY. 2002.