

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

На правах рукописи

ДЬЯЧЕНКО ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И РОДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ
ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Н. А. Колпакова

Томск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Кинетические закономерности электродных процессов в растворах, содержащих ионы висмута (III), золота (III) и родия (III)	
1.1.1. Электрохимическое поведение висмута (III).....	13
1.1.2. Электрохимическое поведение золота (III)	16
1.1.3. Электрохимическое поведение родия (III)	18
1.2. Роль металлов-модификаторов углеродсодержащих электродов при определении элементов методом инверсионной вольтамперометрии	22
1.3. Термодинамические особенности селективного электроокисления компонента из бинарного сплава.....	31
1.4. Постановка задач исследования	40
Глава 2. Аппаратура и методика проведения эксперимента	
2.1. Приборы и электроды	42
2.2. Реактивы и посуда.....	43
2.3. Приготовление калибровочных растворов висмута (III), золота (III) и родия (III)	43
2.4. Микроволновое растворение проб минерального сырья.....	44
2.5. Расчет показателей правильности методики.....	45
Глава 3. Закономерности электроокисления компонентов из сплавов висмут-золото, висмут-родий, осажденных на поверхность графитовых электродов	
3.1. Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-золото и оценка фазовой структуры осадка висмут-золото на поверхности графитового электрода.....	49
3.2. Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-родий и оценка фазовой структуры осадка.....	56

Глава 4. Определение золота и родия методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье

4.1. Возможность определения ионов золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ)	65
4.2. Возможность определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ)	67
4.3. Характеристика объектов исследования	71
4.4. Методики пробоподготовки для определения золота и родия методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье.....	74
4.5. Результаты ИВ-определения золота и родия в минеральном сырье	
4.5.1. Результаты ИВ-определения золота.....	81
4.5.2. Результаты ИВ-определения родия.....	85
Основные результаты и выводы	88
Список литературы	90

Список используемых сокращений и обозначений

I – ток, A ;

E – потенциал, B ;

Q – количество электричества, $Kл$;

C – концентрация, $мг/дм^3$;

РПЭ – ртутно-пленочный электрод;

ИГЭ – импрегнированный графитовый электрод;

ТГЭ – толстопленочный графитовый электрод;

ХСЭ – хлоридсеребряный электрод;

ос.ч. – особо чистые;

х.ч. – химически чистые;

ч.д.а. – чистые для анализа;

ИВ – инверсионная вольтамперометрия;

АКВА – анодно-катодная вольтамперометрия;

ИМС – интерметаллическое соединение;

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия;

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия;

НАА – нейтронно-активационный анализ;

МС ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

РФА – рентгено-флуоресцентный анализ;

УФО – ультрафиолетовое облучение;

ТР – твердый раствор;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

СВЧ – сверх высокие частоты;

ЭОК – электроотрицательный компонент.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности является тенденция ко все более широкому вовлечению в промышленное использование месторождений с более бедными и сложными по составу рудами. Все чаще вовлекают в эксплуатацию значительное количество забалансовых запасов руд из отвалов и хвостов обогащения. Кроме того, используется сырье, содержащее большое количество примесей. Это бедные, тонковкрапленные, мышьяковистые и углистые руды, руды мелких месторождений, лежалые хвосты обогатительных и золотоизвлекательных фабрик. В связи с тем, что в последние годы значительное внимание уделено совершенствованию переработки золотосодержащих руд, разработке новых направлений в этой области, необходимы методики анализа золоторудного сырья на элементы платиновой группы. Отлаженная аналитика для сульфидных платиноидно-медно-никелевых и платинометалльных руд стала давать серьезные сбои при определении содержания металлов платиновой группы в нетрадиционных типах золоторудного сырья. Наблюдается большая неравномерность распределения металлов платиновой группы и золота по анализируемой пробе, сложность вскрытия больших навесок пробы, несовершенство методик переведения анализируемой пробы в раствор, низкие содержания определяемых элементов в пробе.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к числу инструментальных высокочувствительных методов анализа, позволяющий определять примеси в интервале содержаний $10^{-7} - 10^{-3} \%$. Если определение золота методом ИВ возможно с использованием графитового электрода (ГЭ), когда электроокисление осадка золота происходит в области рабочих потенциалов этого электрода, то при определении родия методом ИВ это невозможно. Зафиксировать на вольтамперных кривых процессы

электровосстановления ионов родия (III) и электроокисления осадков родия с поверхности ГЭ не удастся. Процесс электровосстановления родия (III) на ГЭ перекрывается параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода. Процесс электроокисления осадков металлического родия протекает при потенциалах более положительных, чем 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Анодные поляризационные кривые, зависящие от концентрации ионов родия (III), удалось получить только в случае, если электроосаждение осадков на поверхность ГЭ проводить в сплав с более электроотрицательным металлом-модификатором. При потенциалах электроконцентрирования на поверхности электрода формируются бинарные осадки, содержащие родий и модификатор, которые представляют собой интерметаллические соединения (ИМС). Осадки имеют наноразмерную структуру, что затрудняет оценку их фазового состава. При электроокислении бинарных осадков на вольтамперной кривой наблюдаются дополнительные анодные пики, зависящие как от концентрации определяемых ионов, так и от концентрации металла-модификатора, природа которых часто неизвестна.

Цель работы:

Разработать методики определения золота и родия в минеральном сырье и продуктах его переработки методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Исследовать процессы электроокисления висмута из бинарного электролитического осадка висмут-золото методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Рассчитать равновесный потенциал электрода $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Au})$ в приближении теории регулярных растворов и оценить величину

перенапряжения для процесса селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 .

3. Сравнить возможности определения золота методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 и по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ.
4. Исследовать процессы электроокисления висмута из бинарных электролитических осадков висмут-родий методом ИВ.
5. Рассчитать равновесные потенциалы электродов $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Rh})$ для всех ИМС в данной системе в приближении теории регулярных растворов, оценить природу анодного пика, наблюдаемого на вольтамперных кривых при электроокислении осадка висмут-родий, ток которого зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов родия (III), и оценить величину перенапряжения для процесса селективного электроокисления висмута из ИМС с родием.
6. Сравнить возможности «вскрытия» проб, содержащих родий, смесью кислот (автоклавное микроволновое вскрытие при воздействии высоких температур и давлении) и окислительного сплавления с тетрафтороброматом калия.
7. Разработать методику определения золота в минеральном сырье и продуктах его переработки методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.
8. Разработать методику определения родия в минеральном сырье и продуктах его переработки методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

Научная новизна работы

1. Рассчитан равновесный потенциал электрода $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Au})$ в приближении теории регулярных растворов. Показано, что селективное электроокисление висмута из ИМС Au_2Bi происходит с перенапряжением в

0,14 В, что характерно для электродных процессов, протекающих необратимо.

2. Показано, что пик селективного электроокисления висмута из ИМС Au_2Bi можно использовать в качестве аналитического сигнала для определения золота методом ИВ.

3. Установлено, что чувствительность определения золота методом ИВ по пику электроокисления золота с поверхности $\text{Bi}\Gamma\text{Э}$ в два раза выше, чем чувствительность определения золота по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Au_2Bi , что обусловлено составом ИМС, образующегося на поверхности $\Gamma\text{Э}$ на стадии предэлектролиза.

4. Рассчитан равновесный потенциал электрода $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Rh})$ в приближении теории регулярных растворов. Показано, что селективное электроокисление висмута из электролитического осадка висмут-родий происходит после образования на электроде ИМС состава BiRh .

5. Показано, что селективное электроокисление висмута из ИМС состава BiRh происходит с перенапряжением в 0,08 В, что характерно для электродных процессов, протекающих необратимо.

6. Показано, что пик селективного электроокисления висмута из ИМС состава BiRh можно использовать в качестве аналитического сигнала для определения родия методом ИВ.

Практическая значимость работы

1. На примере электроокисления осадка золото-висмут показано, что модифицирование поверхности $\Gamma\text{Э}$ металлом-модификатором повышает чувствительность определения золота методом ИВ.

2. При определении золота по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом чувствительность определения золота в два раза ниже, чем по пику электроокисления золота, что связано с составом ИМС (Au_2Bi), где висмут имеет минимальную мольную долю в составе ИМС с золотом.

3. По результатам анализа стандартных образцов (СО) медно-никелевых руд с последующим определением золота и родия методом ИВ не обнаружено принципиальных различий при кислотном разложении руд минерального сырья в “закрытой системе” (автоклавное микроволновое вскрытие) и окислительного сплавления с тетрафтороброматом калия.

4. Разработаны методики для определения золота и родия методом ИВ в минеральном сырье.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамический метод расчета равновесных потенциалов металлов- сплавов в приближении теории регулярных растворов.

2. Сравнение рассчитанного равновесного потенциала металла-сплава с потенциалом селективного электроокисления компонента из бинарного сплава позволяет сделать вывод об обратимости наблюдаемого электродного процесса по величине перенапряжения для электроокисления.

3. Сравнение рассчитанных равновесных потенциалов металлов-сплавов в приближении теории регулярных растворов и потенциала пика селективного электроокисления одного из компонентов сплава позволяет установить состав ИМС, из которого происходит селективное электроокисление компонента сплава.

4. Нет принципиальных различий, как проводить вскрытие проб минерального сырья, содержащего золото и родий, или путем кислотного разложения руды в “закрытой системе” (автоклавное микроволновое вскрытие при воздействии высоких температур и давлении) или при сплавлении с тетрафтороброматом калия.

5. Разработанные методики ИВ-определения золота и родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированного висмутом, позволяют определять золото в интервале содержаний от 0,001 г/т до 10 г/т и родий в интервале определяемых содержаний от 0,01 г/т до 10 г/т.

Личный вклад автора заключался в систематизации литературных данных по теме диссертационной работы, в постановке целей и задач исследования, в расчетах равновесных потенциалов сплавов в приближении теории регулярных растворов, в экспериментальных исследованиях по выбору методики разложения проб минерального сырья, выбору способа выделения золота и родия из сложной матрицы пробы и выбору условий ИВ-определений золота и родия на ГЭ, модифицированным висмутом. Совместно с научным руководителем проводилось планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материалов для публикаций по теме диссертации. Совместно с соавторами публикаций проводилась разработка и адаптация методик ИВ-определения золота в минеральном сырье.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, получением согласованных результатов определения элементов в государственных СО, и данных анализа, полученных методом ААС, оценкой основных метрологических характеристик результатов определения в соответствии с РМГ 61-2010 “Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа”, действующего на территории РФ.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2014); Международной конференция студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук” (Томск, 2014); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П.

Кулёва “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2015); Всероссийской научно-практическом семинара с международным участием “Проблемы метрологии нанопорошков и наноматериалов” (Томск, 2015); Втором международном симпозиуме “Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты” (Новосибирск, 2015); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока (Барнаул, 2016).

Публикации

По содержанию диссертационной работы опубликовано 16 работ, в том числе 1 патент РФ, 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в региональном журнале, 6 докладов в трудах международных конференций и 3 тезисов докладов в трудах Всероссийских конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 21 рисунок, 12 таблиц, и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы.

* * *

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Нине Александровне Колпаковой за бесценную помощь, всестороннее содействие, ценные советы, критические замечания и высокую требовательность к работе.

Автор выражает особую благодарность сотрудникам лаборатории «Золото-платина» и лично Пшеничкину Анатолию Яковлевичу за

предоставление реактивов и образцов анализируемых материалов и всестороннюю помощь.

Автор благодарен Егорову Н.Б., Шагалову В.В., Малютину Л.Н. (сотрудникам кафедры 43 ФТИ ТПУ) за помощь в организации и проведении экспериментов.

Автор признателен сотрудникам ЦКП “ФХМА” за помощь в работе и моральную поддержку.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кинетические закономерности электродных процессов в растворах, содержащих ионы висмута (III), золота (III) и родия (III)

1.1.1. Электрохимическое поведение висмута (III).

Из литературных данных известно, что в растворах кислот $\text{Bi}(\text{III})$ присутствует в виде аквакомплексов $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Наиболее вероятное число молекул воды во внутренней сфере аквакомплекса равно 6 [1]. В хлоридных средах висмут может находиться в форме аниона BiCl_4^- . Стандартные электродные потенциалы процессов с висмутом приведены в справочнике [2]:



Известно так же, что даже при незначительном изменении кислотности ионы висмута (III) подвергаются гидролизу [3, 4].

Кинетика процессов электровосстановления ионов висмута (III) и электроокисления осадков висмута изучена достаточно полно на различных типах электродов [2]. На ртутно-пленочном электроде на серебряной основе в растворах кислот процессы электровосстановления ионов висмута (III) и электроокисления висмута из их амальгам являются диффузионно-контролируемыми [5].

Характерная вольтамперная кривая электровосстановления ионов висмута (III) и электроокисления осадка висмута с использованием ртутно-пленочного электрода на серебряной основе представлена на рисунке 1.1. На обратимый характер электродных процессов на РПЭ указывает небольшая разница между потенциалами анодного и катодного максимумов тока на вольтамперной кривой. Из приведенной вольтамперной кривой видно, что

потенциал катодного пика висмута равен $-0,08$ В х.с.э, а потенциал анодного пика равен $-0,05$ В х.с.э. В работе [6] показано, что потенциалы анодных пиков висмута не зависят от состава фона для кислот 1M HNO_3 , 1M HCl , $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 1M HClO_4 .

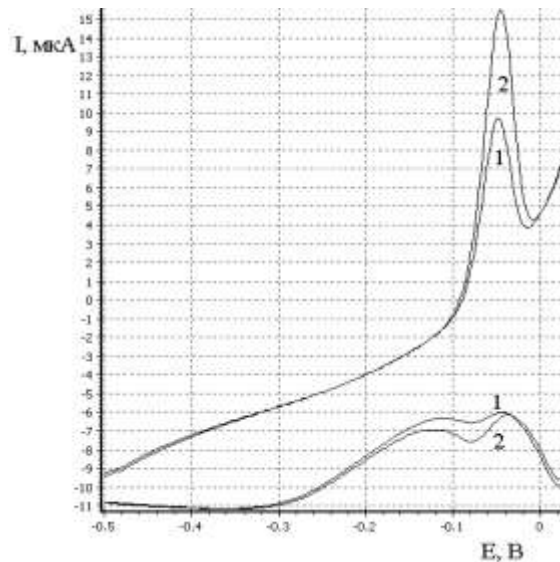


Рисунок 1.1. Вольтамперограммы катодного электровосстановления висмута (III) и окисления осадка с поверхности ртутно-пленочного электрода: фон 1M HCl ; $E_0 = -1$ В; $\tau_0 = 120$ с.; $W = 80$ мВ/с;

1- $C_{\text{Bi(III)}} = 0,02$ мг/дм³; 2- $C_{\text{Bi(III)}} = 0,04$ мг/дм³.

Ионы Bi(III) из кислых растворов необратимо восстанавливаются на амальгамном и твердом висмутовом электродах [7, 8].

В работе [9] изучен процесс электроокисления висмутового электрода в растворах, содержащих тиоцианат-ионы. Установлено, что тиоцианат-ионы уменьшают степень необратимости электродного процесса и увеличивают скорость восстановления висмута (III). Квантово-химическими расчетами было показано, что наиболее устойчивой формой висмута в тиоцианатных растворах будет комплекс, через связь висмута с азотом Bi(NCS)^{2+} .

Электрохимическое поведение висмута изучалось с использованием как графитового, так и ртутно-графитового электродов [10-12].

Для инверсионных электрохимических методов с использованием твердых электродов существенным является вопрос о физико-химической

природе осадка, полученного при электронакоплении исследуемого вещества из разбавленных растворов деполяризаторов. На рисунке 1.2 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадка висмута с поверхности ГЭ, описанные в работе [13]

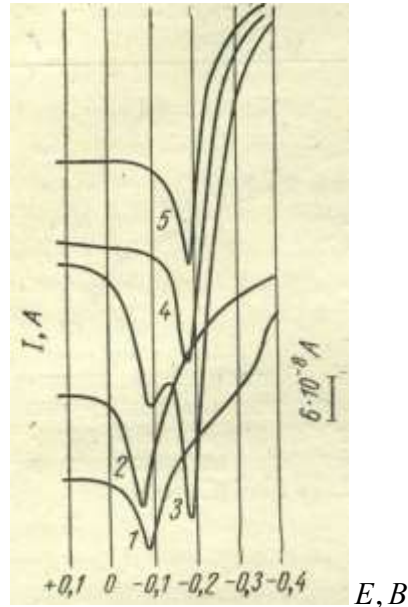


Рисунок 1.2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмута с поверхности графитового электрода, полученные после электроосаждения висмута на ГЭ из растворов 2,25 М HCl с различной концентрацией ионов висмута (III).

Для объяснения сложной формы анодных кривых, наблюдаемых при растворении металлических осадков с поверхности твердых электродов, введены понятия о двух состояниях осадков (адсорбционное и фазовое). Авторы работы [13] относят пики (1) и (2) на рисунке 1.2 с потенциалом около -0.05 В к адсорбционной форме осадка висмута.

Вольтамперная кривая (3) зафиксировала и адсорбционный ($E_{па} = -0,05$ В) и фазовый осадок висмута ($E_{па} = -0,2$ В), вольтамперная кривая 4, 5 описывает электроокисление висмута с поверхности висмутовых кристаллов.

В работе [14] исследован механизм электроосаждения висмута (III) на стеклоуглеродный электрод. Авторами работы [15] предложена трехмерная

модель постепенного образования и роста зародышей висмута на стеклоуглеродном электроде, приводящая к образованию двух пиков электроокисления осадка на вольтамперной кривой.

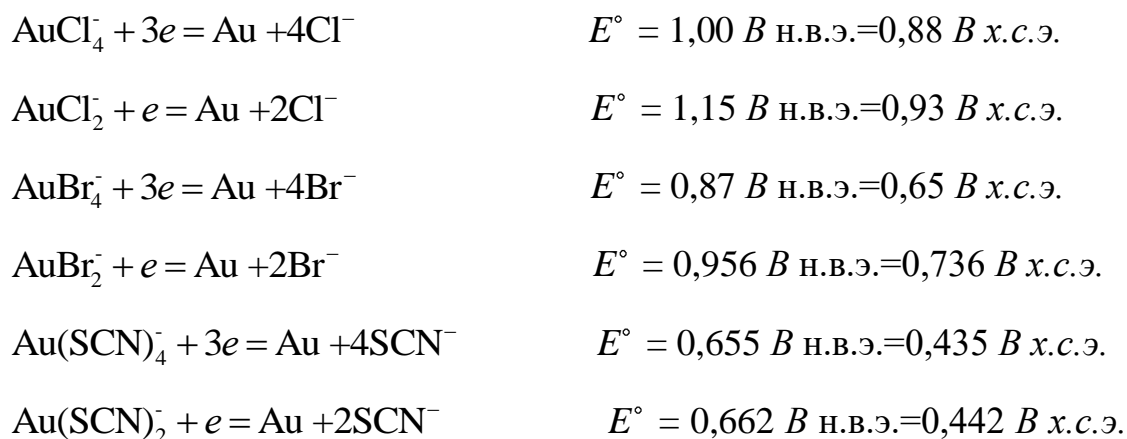
Электрохимическое поведение висмута, иммобилизованного в толсто пленочный ГЭ (ТГЭ) или осажденного на поверхность этого электрода электрохимически, описано в работах [16, 17]. Авторами этой работы установлено, что при уменьшении размера частиц происходит сдвиг потенциала электрохимического окисления висмута в катодную область. С учетом этого явления выведена формула для тока электроокисления частиц различных размеров и рассчитано значение гетерогенной константы скорости электроокисления висмута с поверхности ТГЭ ($k_s = 4,25 \times 10^{-8}$ см/с).

1.1.2. Электрохимическое поведение золота (III).

Из множества существующих способов золочения, пожалуй, самый распространенный это электрохимический. Как правило, в качестве электролита используют комплексные соединения золота. Уже полтора века назад некоторые ювелиры получали блестящие золотые покрытия электролизом аммиачных комплексов золота. Золото характеризуется наивысшим сродством к электрону и высоким значением потенциала ионизации, с чем связаны способность его соединений восстанавливаться до металла и большая инертность по отношению к кислотам, кислороду и целому ряду других окислителей [18, 19].

Важнейшей особенностью ионов золота (III) является их склонность к образованию комплексных соединений, имеющих координационное число четыре. Для комплексных соединений золота (III) характерна плоская квадратная структура: AuL_4^- : AuCl_4^- , AuBr_4^- , $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ и др.

Стандартные электродные потенциалы процессов с ионами золота (I, III) приведены в справочнике [2]:



Согласно этим данным, золото относится к электроположительным элементам, электроокисление которых происходит в анодной области потенциалов. Поэтому для определения золота вольтамперометрическими методами используются различные типы углеродсодержащих электродов.

Электрохимическое поведение золота (III) изучалось рядом авторов на различных фонах. Наиболее часто авторы использовали хлоридные фоны. Показано, что в зависимости от pH и концентрации HCl в воде и растворах NaCl могут существовать комплексы золота: AuCl_4^- , $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{AuCl}(\text{OH})_3$, $\text{Au}(\text{OH})_4^-$. При концентрациях ионов золота 10^{-5} - 10^{-4} моль/л, хлорид-ионов больше 10^{-2} моль/л и pH 2,6-4,2 все золото находится в форме анионных комплексов AuCl_4^- [19]. Авторы [20] методом капиллярного электрофореза в растворе золота в 1.0 М HCl обнаружили наличие только одной формы – AuCl_4^- ; ни катионных, ни нейтральных форм обнаружено не было. Эти результаты находятся в соответствии с данными, описанными авторами книги [21].

Хлоридные комплексы золота (III) легко восстанавливаются до металла на поверхности различных типов углеродсодержащих электродов. При электроокислении осадка золота с поверхности ГЭ на вольтамперной кривой фиксируют анодный пик, потенциал которого зависит от состава фона.

В работе [22] изучено электрохимическое поведение золота (III) на

угольном пастовом электроде на фоне 0,1 М НСl. Потенциал анодного пика золота на этом фоне равен 0,85 В. В работе [23] исследовано поведение золота (III) на графитовом электроде, импрегнированным эпоксидной смолой, в растворах тиомочевины, насыщенных солях железа (III) и в цианистых щелочных растворах. В работе [24] показано, что для определения золота (III) методом ИВ можно использовать импрегнированный полиэтиленом ГЭ. Определение проводилось на фоне 1М НСl. Потенциал анодного пика наблюдается в области потенциалов 0,6 В. В работе [25] исследовано электрохимическое поведение и показана возможность определения золота (III) методом ИВ с использованием импрегнированного смесью полиэтилена с парафином ГЭ на фоне 1М КВr+0,03 М НВr. Потенциал анодного пика наблюдается при +0,5 В.

Авторы работы [26] изучали электрохимическое поведение золота (III), используя стеклоуглеродный электрод и в качестве фона хлордиметилтриоктиламмония + метанольный раствор.

В этих работах показано, что процессы электровосстановления ионов золота (III) и электроокисления осадков золота на поверхности импрегнированного полиэтиленом ГЭ в любых фоновых электролитах лимитируются скоростью переноса электрона, то есть протекают необратимо [27].

1.1.3. Электрохимическое поведение родия (III).

Родий обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи. Лишь мелко раздробленный родий медленно растворяется в горячей царской водке или концентрированной серной кислоте. Родий весьма устойчив и к действию галогенов: с хлором, бромом и даже фтором он реагирует лишь после продолжительного нагревания. При этом в зависимости от температуры проведения реакций получают галогениды различного состава. В

частности, с хлором образуются хлориды одно-, двух- и трехвалентного родия RhCl , RhCl_2 , RhCl_3 .

Поскольку родий находится в VIII группе периодической системы, он должен быть типичным металлом-комплексообразователем. И действительно, химия родия — это химия его комплексных соединений. Исходными соединениями для синтеза многих сотен комплексных соединений родия обычно служат его хлорокомплексы. Для их получения металлический родий предварительно спекают с перекисью бария или с перекисью натрия при 700—1000°C, а затем полученные продукты обрабатывают соляной кислотой [28]. При этом родий переходит в раствор в виде легко гидролизующихся комплексных ионов RhCl_6^{3-} . В комплексных соединениях родий обычно трехвалентен, а молекулы имеют октаэдрическое строение. Атом родия располагается в центре, а связанные с ним химической связью лиганды располагаются по углам октаэдра.

Стандартный электродный потенциал хлоридных комплексов родия (III) приведен в справочнике [2]:



Хлоридные комплексы родия (III) легко акватируются. В таблице 1.1 приведены условия существования различных акватированных комплексов родия (III) [29].

Таблица 1.1. Химические формы нахождения комплексов родия (III) в солянокислых растворах

Комплекс	Концентрация HCl, М
RhCl_6^{3-}	6,0...11,0
RhCl_6^{3-} , $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$	2,0...6,0
$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$, $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$	0,5...2,0
$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$	0,25...0,5
$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$, $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$	0,1...0,25
$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$	0,0...0,1

В литературе описаны роданидные комплексы родия (III). Они относятся к весьма устойчивым соединениям, присоединенным к металлу через серу [30].

Родий, как и золото, относится к электроположительным металлам. Согласно немногочисленным экспериментальным данным электрохимическое поведение ионов родия исследовалось с использованием ГЭ.

В работах [31, 32], опубликованных в литературе, показана возможность определения родия (III) методом ИВ при электроконцентрировании ионов родия (III) совместно со ртутью на поверхность импрегнированного полиэтиленом с парафином ГЭ. Пик, наблюдаемый на анодной вольтамперной кривой и зависящий от концентрации ионов родия (III), приписывался процессу электроокисления родия. Роль ртути в этих работах не рассматривалась. Остался неправильно интерпретирован аналитический сигнал, наблюдаемый авторами патента [33] при ИВ-определении родия с использованием ртутно-пленочного электрода на серебряной подложке.

В работах Н.А. Колпаковой с сотрудниками установлено, что зафиксировать на вольтамперных кривых процессы электровосстановления ионов родия (III) и электроокисления осадков родия с поверхности ГЭ не удается. Процесс электровосстановления родия (III) на ГЭ перекрывается параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода. При этом электроконцентрирование осадков родия на поверхность графитового электрода характеризуется очень низким выходом по току. Процесс электроокисления осадков металлического родия протекает при потенциалах более положительных, чем 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды.

Анодные поляризационные кривые, зависящие от концентрации

ионов родия (III), удалось получить только в случае, если электроосаждение осадков проводить в сплав с более электроотрицательным металлом [34]. Такие электроотрицательные металлы, которые увеличивают выход по току при электроконцентрировании родия, играют роль металлов-модификаторов, потому что они снижают перенапряжение выделения водорода и увеличивают поверхность ГЭ. Как правило, на поверхности электрода бинарные электрохимические осадки, содержащие родий и модификатор, представляют собой интерметаллические соединения (ИМС). При электроокислении бинарных осадков на вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, зависящие от концентрации ионов родия, обусловленные селективным электроокислением металла-модификатора из интерметаллического соединения с родием.

Установить фазовую природу дополнительного анодного пика при электроокислении осадка родий-ртуть удалось только при сочетании исследований методами ИВ и нейтронно-активационного анализа [35].

В работе [36] для инверсионно-вольтамперметрического определения родия в качестве металла-модификатора выбрана ртуть и индий. Показано, что при электроконцентрировании осадка ртуть-родий и ртуть-индий на вольтамперной кривой наблюдаются дополнительные анодные пики электроокисления: ртути при потенциале +0,25 В и индия при потенциале -0,04 В, которые обусловлены селективным электроокислением модификатора из интерметаллических соединений с родием. Токи этих дополнительных пиков пропорциональны содержанию родия (III) в анализируемой пробе.

Как видно из литературного обзора, работ по определению родия методом ИВ в зарубежной литературе нет, что связано, вероятно, со сложностью процессов электроконцентрирования ионов родия (III) и электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов

ГЭ. Не исследовалась и возможность использования других модификаторов ГЭ, которые можно использовать вместо ртути для определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии.

1.2. Роль металлов-модификаторов углеродсодержащих электродов при определении элементов методом инверсионной вольтамперометрии

Известно, что в вольтамперометрическом анализе органических и неорганических соединений применяют различные не модифицированные индикаторные электроды. Наибольшее распространение получили ртутные, амальгамные, графитовые электроды (ГЭ). За последние два десятилетия история развития вольтамперометрии – это история создания новых или усовершенствование уже известных электродов на основе металлов, композитов, углеродных материалов, угольных паст, полимеров с целью получения стабильных и воспроизводимых результатов измерений.

Среди всего многообразия индикаторных электродов особенно следует выделить химически модифицированные электроды (ХМЭ). Это сенсоры нового поколения, обладающие поистине уникальными свойствами. Благодаря разработке ХМЭ дополнительно к традиционным свойствам поверхности электродов добавляются новые функциональные возможности, позволяющие повысить реакционную и избирательную способности электродов. Понятие химически модифицированный электрод сейчас относят к любому электроду, поверхность которого обработана таким образом, что характер электрохимического отклика меняется [37].

Для иммобилизации модификатора на электроде применяют такие приемы, как необратимая адсорбция (хемосорбция) на поверхности электрода, химическое привязывание модификатора к поверхности с образованием ковалентных связей, электрохимический синтез на

поверхности электрода, включение в полимерную или неорганическую пленку, а также помещение в пасту из графитовых материалов как органических, так и неорганических веществ [37-39].

Если рассмотреть длительный период развития вольтамперометрии, то по результатам многолетних исследований можно сделать вывод о том, что от правильного подбора электрода во многом зависит успех вольтамперометрических измерений. Поэтому материалу электрода, способу его регенерации и модифицирования поверхности, определяющим область потенциалов поляризации, величину вольтамперометрического отклика и возможность достижения заданных метрологических характеристик, на протяжении всего времени уделялось большое внимание. Требования, предъявляемые к электродным материалам, весьма высокие: прежде всего они должны обеспечивать протекание электрохимической реакции с большой скоростью при малых энергетических затратах, быть коррозионно стойкими и селективными по отношению к осуществляемой реакции и определяемым соединениям [40].

Сигнал в индикаторной электрохимической системе формируется на границе фаз электрод-раствор и зависит от состояния поверхности электрода, которая определяется природой материала, его дефектностью и неоднородностью. Модифицируя поверхность электрода, можно целенаправленно изменять его свойства и достигать необходимых аналитических и метрологических характеристик вольтамперометрического определения. Модифицирование электродной поверхности может быть достигнуто различными способами, которые, прежде всего, должны обеспечивать прочную связь электроактивного соединения с поверхностью и осуществление обмена электронами между подложкой и субстратом в объеме раствора или на поверхности электрода с высокой скоростью. Необходимо также создать высокую концентрацию активных центров на поверхности электрода для получения больших величин тока. Модификатор может быть инертным или участвовать в образовании различных новых фазовых структур

(твердые растворы и ИМС) на поверхности электрода. Роль модификатора может быть различной, о чем попробуем рассказать дальше.

В последние годы в электрохимических измерениях используются твердые электроды из различных типов углеродного сырья: стеклоэлектроды, пирографиты, графитовые электроды, пропитанные полиэтиленом, композитные электроды, приготовленные по методике «литье под давлением» и др.). Композитные электроды представляют собой множество микро-, наноэлектродов (до нескольких тысяч), параллельно соединенных в одном композите. Размер частиц сажи 45-52 нм. Электроактивная составляющая электрода всего 15-20% (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3. Твердый композитный электрод, состоящий из 1-полиэтиленовый корпус, 2 - электропроводящая смесь термостабилизированного полиэтилена и технического углерода, 3 - контакт, 4 - рабочая поверхность.

Осадки металлов на поверхности ГЭ представляют собой наноразмерные структуры, увеличивающие поверхность электрода, что приводит к значительному увеличению чувствительности определения элемента вольтамперометрическими методами. Так, например, с целью увеличения поверхности композитного электрода, изготовленного по методике «литье под давлением», его модифицируют золотом, осаждавая золото на поверхность электрода электрохимически из раствора хлористоводородной кислоты [41]. На рисунке 1.4 приведен снимок

поверхности электрода, покрытый осадком золота. Как видно из рисунка, осадок золота при электроосаждении на композитный электрод, формирует своеобразные ансамбли золота.

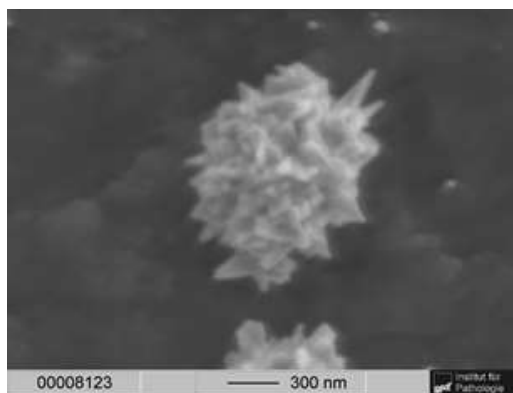


Рисунок 1.4. Фотография части поверхности композитного углеродсодержащего электрода с единичным золотым микроэлектродом на поверхности.¹

Такие золотографитовые электроды (ЗГЭ) широко используются в настоящее время для определения ионов мышьяка (III,V) в различных объектах анализа [42-43].

Наиболее часто для модификации поверхности ГЭ в режиме *in situ* используют такие элементы как золото (ЗГЭ) и висмут (ВГЭ), медь (МГЭ) [17, 44]. Например, при определении ртути методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) используют ГЭ, модифицированный золотом (ЗГЭ) [45, 46].

Что дает модифицирование поверхности ГЭ золотом? Во-первых, значительно увеличивается поверхность ГЭ. Во-вторых, устраняется влияние хорошо адсорбирующихся на ГЭ многих органических поверхностноактивных веществ (ПАВ) или других веществ, влияющих на состояние поверхности электрода. Так, исследования, приведенные в работе [47], показали, что при осаждении ртути на поверхность ГЭ в хлоридных

¹ Снимок взят из работы [Носкова Г.Н.Твердофазные углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами. Диссертация д.х.н., Томск 2012 г]

средах поверхность электрода покрывается структурами $C-Hg-Hg(I)-Cl$, которые блокируют активную поверхность электрода. Наличие золота на поверхности ГЭ препятствует образованию таких структур. В работе [48] описан способ модифицирования графитового электрода золотом, заключающийся в локализации на поверхности графита центров металлического золота из водорастворимого акрилового полимера. Электрод также использован для определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии. Вероятно, что полимерная пленка препятствует образованию на поверхности ГЭ слоя с аномальными электрохимическими свойствами.

Модифицирование ГЭ золотом позволяет увеличить чувствительность определения осмия методом ИВ, потому что осмий не взаимодействует с золотом в электрохимическом осадке на электроде [49].

Почему именно золото используется для модификации ГЭ? Причин много. Установлено, например, что электроконцентрирование ионов мышьяка (V) и мышьяка (III) происходит при потенциалах $-1,2...-1,6$ В. При этих потенциалах в водных растворах электролитов происходит электролиз воды, что приводит к выделению большого количества водорода. Водород не сорбируется золотом и потому не мешает определению мышьяка методом ИВ на ЗГЭ. Кроме того, мышьяк не образует с золотом ни каких соединений. Поэтому при электроокислении бинарного осадка мышьяк-золото протекают два независимых процесса и на анодных вольтамперных кривых наблюдаются пики электроокисления мышьяка и пики электроокисления золота. Если использовать для модифицирования ГЭ серебро или родий, то электроконцентрирование мышьяка на поверхность электрода не происходит, так как выделяющийся при электролизе водород хорошо сорбируется на этих металлах и блокирует поверхность электрода.

В работе [50] показано, что для определения ионов мышьяка (III) можно использовать ГЭ, модифицированный железом. Вольтамперные

кривые электроокисления осадка железо-мышьяк имеют сложный вид (рисунок 1.5):

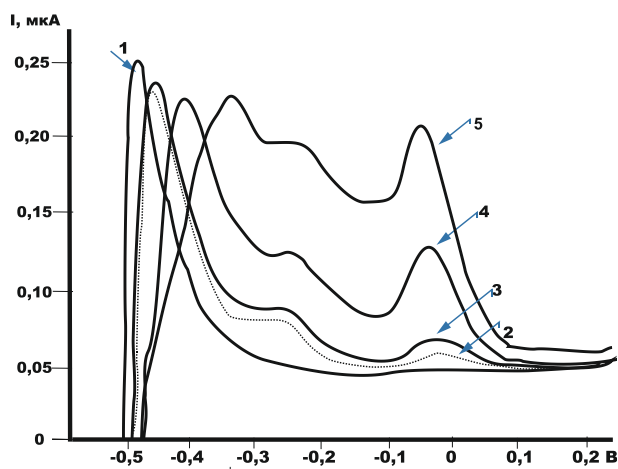


Рисунок 1.5. Анодные вольтамперные кривые электроокисления электролитического осадка железо-мышьяк с поверхности ГЭ.

Характер вольтамперных кривых обусловлен тем, что модификатор (железо) образует твердые растворы и ИМС с мышьяком (определяемый элемент) и окисляется при потенциалах более отрицательных, чем потенциал электроокисления определяемого элемента ($E_{\text{анAs}}=0,0$ В нас. х.с.э).

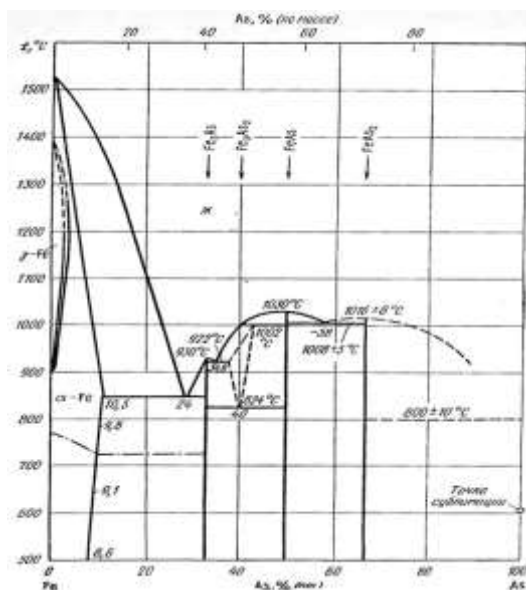


Рисунок 1.6. Фазовая диаграмма железо-мышьяк

Характер вольтамперных кривых в этом случае можно предсказать, если посмотреть на фазовую диаграмму железо-мышьяк (рисунок 1.6) [49].

Исторически первым модификатором ГЭ была ртуть [51]. Ртутнографитовые электроды (РГЭ) появились после ртутнопленочных, когда для определения электроотрицательных элементов (Cu, Pb, Cd, Zn) стали использовать ГЭ. Модифицирование поверхности электродов ртутью позволяет во многом уменьшить или исключить взаимное влияние одновременно осаждаемых металлов, поэтому РГЭ нашли широкое применение в аналитических лабораториях для определения ионов металлов, а также органических веществ.

Однако, ртуть является токсичным элементом, поэтому для модифицирования поверхности ГЭ стали использовать другие элементы.

В последние годы в электрохимических методах анализа широко используются углеродсодержащие электроды, модифицированные не ртутью, а висмутом [52]. Интерес к висмутовым покрытиям может быть продиктован тем, что их отличает малая токсичность по сравнению с ртутью [53, 54], а также частичная нечувствительность к кислороду, растворенному в анализируемом растворе [55].

Основное направление в создании модифицированного висмутом электрода это введение висмута способами «ex» или «in situ» на поверхность электрода или в его объем [17].

В работе [16] показано, что потенциал анодного пика электроокисления осадка висмута зависит от размера кристаллов висмута, введенных в состав толстопленочного ГЭ. Чем меньше размер кристаллов висмута, тем потенциал электроокисления его более отрицателен.

В работах [56, 57] показана возможность определения палладия на ГЭ, модифицированном висмутом и золотом. Электроокисление висмута происходит при более электроотрицательном потенциале, чем электроокисление палладия. Однако эти процессы так близки, что процесс электроокисления висмута налагается на процесс электроокисления

палладия. Поэтому при определении палладия не целесообразно модифицировать ГЭ висмутом. По этой же причине при определении палладия методом ИВ не целесообразно модифицировать ГЭ золотом (рисунок 1.7).

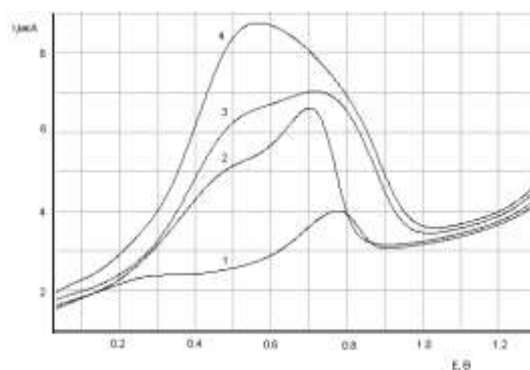


Рисунок 1.7. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pd-Au. С, мг/дм³: 1 – $C_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$; 2 – $C_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Pd^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $C_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Pd^{2+}} = 2 \cdot 10^{-2}$; 4 – $C_{Au^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{Pd^{2+}} = 3 \cdot 10^{-2}$.

Из рисунка 1.7 видно, что при электроокислении осадков палладий–золото, образующих на электроде твердый раствор, происходит селективное электроокисление сначала палладия, а затем золота. При этом на вольтамперной кривой наблюдается два анодных пика, налагающихся друг на друга. Чем больше концентрация модификатора (золота) в растворе, тем больше перекрытие анодных пиков, потому что происходит смещение потенциала пика электроокисления палладия из сплава с золотом в область потенциалов электроокисления золота, когда компоненты начинают окисляться равномерно при одном потенциале. Оценка парциальных токов электроокисления компонентов по этим пикам затруднена, а иногда и совсем невозможна.

Совсем другая роль у металлов-модификаторов ГЭ при определении платины и родия методом ИВ [34].

Установлено, что зафиксировать на вольтамперных кривых процессы электровосстановления ионов платины (IV, II) и родия (III) на ГЭ не удастся.

Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода, который перекрывает процесс электровосстановления ионов платины (IV, II) и родия (III). При этом электроконцентрирование осадков на ГЭ характеризуется очень низким выходом по току. Процесс электроокисления осадков платины и родия протекает при потенциалах более положительных, чем 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Поляризационные кривые, зависящие от концентрации ионов платины (IV, II) и родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадков проводить в сплав с более электроотрицательным металлом. Роль металлов-модификаторов ГЭ в этом случае состоит не только в увеличении поверхности ГЭ, сколько в увеличении выхода по току при электроконцентрировании платины или родия на поверхность ГЭ. Кроме того, как правило, на поверхности электрода электролитические осадки из платины или родия с металлом-модификатором представляют собой интерметаллические соединения (ИМС) [58], из которых электроотрицательный компонент может селективно окисляться. Пики селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС с платиной или родием описаны в литературе и могут быть использованы для определения этих элементов методом ИВ.

В работах [59, 60] показана возможность определения платины методом ИВ, когда в качестве металла-модификатора ГЭ применяется ртуть, осажденная совместно с платиной на поверхность ГЭ. При электроокислении осадка ртуть-платина на вольтамперной кривой, кроме пика электроокисления ртути с поверхности ГЭ, наблюдаются еще два пика, обусловленные селективным электроокислением ртути из различных ИМС с платиной.

Анализируя литературные данные, можно заметить, что до сих пор выбор металла-модификатора проходил стихийно. Так для определения платины методом ИВ, кроме ртути, рекомендуют использовать модификаторы: висмут [61], индий [62, 63], медь [64] свинец [65].

Для определения родия методом ИВ рекомендуют модификаторы ГЭ: ртуть и индий [36], медь [66].

Как видно из литературного обзора, работ по определению платины и родия методом ИВ в зарубежной литературе очень мало, что связано, вероятно, со сложностью процессов электровосстановления и электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов ГЭ.

Самый острый вопрос это природа аналитического сигнала, который используется при определении элементов платиновой группы и золота методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных металлами ГЭ. Так, опубликованный в 1973 году, способ ИВ-определения платины [59], был практически повторен китайскими исследователями только в 1987 году без понимания причин появления аналитического сигнала [67]. Остался неправильно интерпретирован аналитический сигнал, наблюдаемый авторами патента [33] при ИВ-определении родия с использованием ртутно-пленочного электрода на серебряной подложке. Остается не исследован и не обсужден в литературе вопрос какой из модификаторов лучше и почему?

1.3. Термодинамические особенности селективного электроокисления компонента из бинарного сплава

Для случаев бинарных систем в инверсионной вольтамперометрии представляет несомненный интерес установление связи между потенциалами анодных пиков, составом наноструктурированного свежесаждаемого электролитического осадка и характером его анодного растворения. Известно, что кинетика растворения компонента из свежесаждаемых осадков отличается от кинетики растворения этого компонента, когда он находится в составе прочной кристаллической решетки [68]. В квазихимической теории растворов отмечается, что вероятности заполнения выбранной пары мест атомами M_1 и M_2 в кристаллической решетке сплава связаны с параметром ближнего порядка, энергиями межчастичного

взаимодействия ($\varepsilon_{12}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}$) и температурой [69]. Для описания термодинамического поведения системы, состоящей из нескольких компонентов, взаимодействующих между собой, применяют теорию парциальных молярных величин. Оценивают следующие функции: объем V , энтропия S , энергия E , энтальпия H , энергия Гиббса G [70]. Согласно теории парциальных молярных величин общее свойство раствора (в том числе и твердого) может быть рассчитано как сумма парциальных величин пропорционально мольной доле каждого компонента в растворе. Например, теплота смешения компонентов сплава может быть рассчитана как сумма парциальных теплот смешения каждого компонента сплава:

$$\Delta H_{см} = x_1 \Delta \bar{H}_1^A + x_2 \Delta \bar{H}_2^B, \quad (1.1)$$

где x_i – молярная доля i –того компонента в сплаве; $\Delta \bar{H}_i$ – парциальная молярная теплота смешения компонента при образовании сплава.

Подобные выражения можно записать и для других термодинамических функций. Оценка парциальных молярных величин для каждого компонента в растворе или сплаве это достаточно сложная задача. Поэтому Скетчард [71] предложил использовать для этих целей избыточные функции. Избыточные функции это разность между термодинамическими функциями для компонента в неидеальном и идеальном растворе. Например, избыточную интегральную молярную энергию Гиббса для сплава получим из выражения

$$\Delta G_{см}^{изб} = \Delta G_{см} - \Delta G_{см}^{ид}, \quad (1.2)$$

где

$$\Delta G_{см}^{изб} = \Delta H_{см}^{изб} - T \Delta S_{см}^{изб} \quad (1.3)$$

Среди неидеальных растворов обычно выделяют два предельных случая: регулярные растворы и атермальные растворы.

Атермальные растворы - это реальные растворы, энтальпия образования которых равна нулю. Для атермальных растворов справедливо соотношение:

$$|\Delta H_{см}^{изб}| \ll T|\Delta S_{см}^{изб}| \quad (1.4)$$

Отклонение таких растворов от идеальности обусловлено энтропийным вкладом. Для атермальных растворов

$$\Delta G_{см}^{изб} = T\Delta S_{см}^{изб}. \quad (1.5)$$

Обычно атермальные растворы – это растворы, включающие молекулы близкой молекулярной природы, но разного размера. Именно различие в размерах молекул оказывает большее влияние на энтропийный фактор, чем на энтальпию раствора. Избыточная энтропия атермальных растворов обычно положительна (избыточная энергия Гиббса отрицательна). Атермальные растворы характерны в случае растворов полимеров, где молярные объемы растворенного вещества и растворителя различаются в тысячи раз.

Термин «регулярный раствор» введен Гильденбрандом для характеристики систем, в которых наблюдается статистически беспорядочное распределение компонентов с энтропией смешения, равной идеальной энтропии [71]. Эта модель основана на представлении о независимости энергии системы от характера распределения в ней атомов и учитывает только различие в энергиях взаимодействия разноименных и одноименных атомов, являющихся ближайшими соседями. В таких растворах межатомное взаимодействие, следствием которого является $\Delta \bar{H}_i \neq 0, \Delta H \neq 0$, не изменяет расположение атомов в растворе или сплаве. Для регулярных растворов справедливо соотношение:

$$|\Delta H_{см}| \gg T|\Delta S_{см}^{изб}| \quad (1.6)$$

Поэтому для регулярных растворов

$$\Delta G_{см}^{изб} \cong \Delta H_{см} = RT\alpha X_1X_2, \quad (1.7)$$

где α - константа для данной системы, X_1, X_2 – мольные доли компонентов сплава.

Основная причина, затрудняющая практическое применение теории регулярных растворов, связана с особенностями одного из наиболее важных параметров данной модели - энергии взаимообмена (Ω) [73, 74]. Эта величина в модели регулярных растворов для конкретной системы принимается за постоянную величину, хотя при более строгом подходе необходимо учитывать ее зависимость от концентрации [75]. Необходимо учитывать, что надежных способов теоретического определения энергии взаимообмена пока нет. Обычно этот параметр определяют методом подбора для каждой системы из условий максимального совпадения экспериментальной и теоретической зависимостей, т.е. рассматривают данную величину как "подгоночную".

Анализ различных приближенных методов для решеточной модели многокомпонентной системы проведен в работе [76].

В теории «парного взаимодействия» [77] предложены термодинамические соотношения для растворов с существенно неупорядоченным распределением атомов. В этом случае энергия, как и энтальпия, рассматривается как линейная функция пар чисел:

$$\Delta H_{см} = -P_{AA} \varepsilon_{AA} - P_{BB} \varepsilon_{BB} - P_{AB} \varepsilon_{AB}, \quad (1.8)$$

где P – число пар атомов, ε – энергии связей для отдельных сочетаний пар атомов.

Исходя из того, что

$$2P_{AA} + P_{AB} = ZN_1; \quad (1.9)$$

$$2P_{BB} + P_{AB} = ZN_2, \quad (1.10)$$

где Z – число ближайших соседей, N – полное число атомов i -ого компонента, теплота смешения компонентов может быть рассчитана по соотношению:

$$\Delta H_{см} = -\frac{1}{2}ZN_A\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}ZN_B\varepsilon_{BB} - P_{AB}(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}), \quad (1.11)$$

где N_A - число Авогадро.

После исключения энтальпий атомов А и В в чистых металлах получается выражение для молярной энтальпии смешения компонентов:

$$\Delta H_{см} = -P_{AB} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right]. \quad (1.12)$$

Из уравнения (1.12) видно, что молярная теплота смешения компонентов определяется исключительно числом пар, состоящих из разных атомов. Исходя из вероятностей определенных комбинаций атомов А и В, полное число связей между разнородными атомами определяется следующим уравнением²:

$$P_{AB} = 2x_A x_B \left(\frac{1}{2} ZN_A \right) = x_A x_B ZN_A. \quad (1.13)$$

Вводя обозначение

$$\Omega = ZN_A \left[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \right], \quad (1.14)$$

которое называется энергией взаимообмена, найдем, что парциальная молярная энтальпия смешения для i -того компонента равна:

$$\Delta H_i = -(1 - x_i)^2 \Omega. \quad (1.15)$$

Теплота смешения компонентов при образовании сплава может быть рассчитана также с помощью корреляционного уравнения Полинга. Полингом установлено, что одинарные связи между неодинаковыми атомами вообще несколько прочнее, чем средняя энергия соответствующих связей

² Более точным выражением для числа связей 1-2 в 1 моле раствора является выражение:

$$P_{12} = x_1 x_2 ZN_0 \left[1 - x_1 x_2 \left(\exp\left(\frac{-2\Omega}{ZRT}\right) - 1 \right) \right] \approx x_1 x_2 ZN_0 \left[1 + x_1 x_2 \left(\frac{2\Omega}{ZRT} \right) \right]. \quad \text{Однако, для}$$

гранцентрированной кубической решетки с числом ближайших соседей 12 и Ω не более RT множитель (выражение в скобках) сравнительно мало отличается от единицы.

между одинаковыми атомами, и что этот выигрыш в энергии, энтальпии образования, в первом приближении пропорционален квадрату разности электроотрицательностей атомов. Дополнительная энергия одинарной связи между неодинаковыми атомами приблизительно равна произведению $100 \text{ кдж. моль}^{-1}$ на квадрат разности их электроотрицательностей. Несколько лучшее приближение достигается с учётом члена в четвёртой степени; тогда приближённое уравнение для энергии (ε) одинарной связи А—В (в кдж. моль^{-1}) между различными атомами А и В будет иметь вид:

$$\Delta H_{\bar{m}} = \varepsilon_{\text{А-В}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{А-А}} + \varepsilon_{\text{В-В}}) + 100(X_{\text{А}} - X_{\text{В}})^2 - 6,5(X_{\text{А}} - X_{\text{В}})^4, \quad (1.16)$$

где $\varepsilon_{\text{А-А}}$ и $\varepsilon_{\text{В-В}}$ — энергии разрыва связей металл–металл, $X_{\text{А}}$ и $X_{\text{В}}$ — электроотрицательности компонентов. В литературе уравнение (1.16) называется корреляционным уравнением Полинга.

Модель регулярных растворов часто используется для описания термодинамического поведения компонентов в сплавах [78.]. Теория регулярных растворов хорошо описывает термодинамическое поведение реальных растворов бинарных амальгамных систем [79].

В работах [80, 81] на основе модели регулярных растворов описано электроокисление компонентов из сложных амальгам.

Некоторые неидеальные растворы относят к полурегулярным или субрегулярным. Термин «полурегулярный раствор» введен для характеристики реальных растворов, в которых $\Delta \bar{S}_i$ и ΔS_{cm} не равны нулю.

Энтропия смешения компонентов в случае модели полурегулярного раствора описывается уравнениями:

$$\Delta \bar{S}_i = -DR \ln X_i; \quad (1.17)$$

$$\Delta S_{cm} = -DR(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2), \quad (1.18)$$

где D — коэффициент, характеризующий степень отклонения от свойств регулярного раствора.

Термин «субрегулярный раствор» введен Харди [82]. Теории субрегулярных растворов удовлетворительно подчиняются бинарные растворы, в которых парциальные теплоты для разных компонентов при бесконечном разбавлении не равны: $\Delta\bar{H}_1^\infty \neq \Delta\bar{H}_2^\infty$. Значения $\Delta\bar{H}_1^\infty$ и $\Delta\bar{H}_2^\infty$ можно рассчитать по уравнению [83]:

$$\Delta H_{см} = X_1 \Delta\bar{H}_1^\infty + (\Delta\bar{H}_2^\infty - \Delta\bar{H}_1^\infty) X_1^2 + (\Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_2^\infty) X_1^3. \quad (1.19)$$

Известно небольшое число металлических сплавов, для которых применима теория регулярных растворов ($\Delta H_{см} \neq 0, \Delta S_{см} = 0$). Из 175 бинарных систем, проанализированных в книге [84], теории регулярных растворов подчиняются только несколько компактных сплавов.

Электрохимические осадки отличаются от компактных сплавов, так как, в основном, образуют неупорядоченные структуры типа твердых растворов или метастабильных фаз твердых растворов [85, 86]. Основной моделью термодинамического описания поведения таких структур является теория регулярных растворов [87].

В последние годы появилось большое количество работ, описывающих как равномерное, так и селективное растворение компонентов бинарного сплава [88, 89]. В этих работах изучалось, в основном, электроокисление компонентов из компактных бинарных сплавов различными электрохимическими методами.

В работах [90, 91] изучено равномерное электроокисление компонентов бинарного сплава в условиях локального электрохимического анализа. В работах [92.] проведено теоретическое рассмотрение применения хронопотенциометрического метода для изучения селективного электроокисления компонента из твердого раствора, учитывающего смещение межфазной границы за счет селективного растворения электроотрицательного компонента сплава. Показано, что эффект смещения особенно заметен на сплавах, в которых концентрация

электроотрицательного компонента велика. Получены выражения анодных хронопотенциограмм бинарных сплавов.

В работах [93, 94] установлена роль основных осложняющих факторов процесса анодного селективного растворения гомогенного бинарного сплава в условиях твердофазно-диффузионной кинетики. Теоретически показано, что в первом приближении действие этих факторов является независимым и сводится к появлению соответствующего дополнительного множителя в базовых уравнениях Коттреля, Санда и Рэндлса-Шевчика, лежащих в основе нестационарных электрохимических измерений параметров диффузионной зоны сплава. Результаты теоретического анализа использованы при обработке опытных данных, полученных хроноамперометрическим, хронопотенциометрическим или хроновольтамперометрическим методами в ходе изучения селективного растворения сплавов Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au. Найдены основные параметры разупорядоченного на нано- и микроструктурном уровне поверхностного слоя электродных материалов, полученных в результате селективного растворения упорядоченных сплавов.

Обычно при совместном электроосаждении элементов на поверхности электрода формируются однофазные или двухфазные бинарные осадки, представляющие собой систему из отрицательного металла и твердого раствора или ИМС. При электроокислении этих сплавов на анодной вольтамперной потенциодинамической кривой наблюдается пики селективного электроокисления электроотрицательного компонента сплава и дополнительные электроположительные максимумы тока. Наличие в наноструктурированном электролитическом бинарном осадке ИМС подтверждены рентгеноструктурным методом [58, 65].

Однако, на сегодняшний день вопросы, какой фазовый состав электролитического осадка на поверхности электрода и как этот состав влияет на характер вольтамперных кривых, до сих пор не решен. Не решены вопросы сколько и каких ИМС образуется на поверхности электрода в процессе предэлектролиза? Для случая осаждения двух и более металлов на

поверхность твердого электрода картина анодного окисления полученного осадка может в значительной степени усложняться, так как продукты взаимодействия компонентов на стадии электролиза могут быть достаточно разнообразны. Окисление такой сложной металлической системы может протекать по нескольким механизмам с образованием новых фазовых структур при обеднении соединения селективно растворяющимся компонентом, что еще более усложняет интерпретацию анодных вольтамперных кривых, которые используются для анализа.

Взаимодействие компонентов может приводить к смещению и исчезновению фазовых пиков элементов, формированию на вольтамперных кривых дополнительных пиков тока, в том числе пиков элементов, которые никак не проявлялись в отсутствие второго компонента. Для выяснения характера протекающих в каждом случае процессов фазообразования необходим индивидуальный подход, который должен включать анализ не только поляризационных характеристик металлических осадков, но и анализ их фазового состава. Достоверные результаты в этом случае может дать расчет с использованием термодинамической теории сплавов.

В литературе мало работ, описывающих электроокисление компонентов из электролитически осажденных сплавов. Ввиду очень малого количества электроосажденного вещества не удастся изучить фазовый состав таких осадков обычными методами рентгеноструктурного анализа. Доказательством принадлежности анодного максимума конкретному процессу может служить сопоставление рассчитанной величины потенциала пика селективного электроокисления компонента из бинарного сплава с наблюдающейся экспериментально величиной. Такая методика расчета разработана в работе [95] для случая селективного электроокисления компонента из твердого раствора или ИМС. Смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС или твердого раствора, по сравнению с потенциалом электроокисления чистого электроотрицательного компонента, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm}, \quad (1.20)$$

где E_{na} – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_{na}^{cm} – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС, которая рассчитывается по уравнению Полинга; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

Потенциалы селективного электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС связаны с изменением потенциала электроокисления чистого компонента соотношением:

$$E_{na_{In(Me)}} = E_{na_{In}}^0 - \Delta E_{na_{In(Me)}}^{cm} \quad (1.21)$$

По этой методике изучено селективное электроокисление платины из ИМС с индием [62] и ртутью [65], висмута из ИМС с платиной [96].

В работе [97] показано, что в системе висмут-золото на анодной вольтамперной кривой появляется дополнительный пик при потенциалах более положительных, чем пик электроокисления висмута, обусловленный селективным электроокислением висмута из электролитического осадка висмут-золото. Однако, эта система требует дополнительных исследований.

1.4. Постановка задач исследования

После анализа литературных данных по определению золота и родия методом ИВ предполагается решить следующие не решенные задачи:

1. Разработать методику оценки смещения равновесного потенциала сплава висмут-золото на основе теории регулярных растворов и сравнить эти данные с потенциалом пика селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом, наблюдаемом экспериментально.

2. На вольтамперных кривых есть анодный пик электроокисления золота с поверхности ГЭ, и есть анодный пик селективного электроокисления висмута, зависящий как от концентрации ионов золота (III) в растворе, так и от концентрации ионов висмута (III). Необходимо выяснить, какой из двух способов определения золота предпочтительнее в методе ИВ.

3. На вольтамперных кривых отсутствует пик электроокисления родия, так как он перекрывается процессом разложения воды, поэтому необходимо изучить электроокисление осадка висмут-родий с целью установления возможности определения родия (III) методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с родием.

4. Установить состав ИМС, из которого происходит селективное электроокисление висмута из ИМС с родием.

5. Выяснить рабочие условия определения родия (III) методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с родием.

6. Разработать методику подготовки пробы для анализа на родий, которая будет удобна для совмещения с определением родия методом ИВ.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Приборы и электроды

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрического анализатора ТА–4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Анализаторы предназначены для измерения массовой концентрации электрохимически активных элементов и веществ, анализа проб различных объектов методами вольтамперометрии.

Использовали двухэлектродную ячейку, в которой рабочий электрод представляет собой графитовый электрод, импрегнированный смесью парафина с полиэтиленом, приготовленный по методике [98]. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служил хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором КСl. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³.

Электрохимическую очистку поверхности ГЭ от микропримесей проводили в течение минуты при потенциале +1,0 В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод о фильтровальную бумагу «синяя лента», затем ополаскивали поверхность бидистиллированной водой. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения.

Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами. Деаэрирование растворов не производилось. Для отжига проб применялась программируемая высокотемпературная лабораторная печь «ТОМА–3» (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) с диапазоном рабочих температур (100 – 999) С°. Отжиг проводился при постепенном нагревании печи до 700 С.

Все работы, связанные с нагреванием (растворение, выпаривание), проводили на программируемой секционной плитке «ПСП – 2» (ООО «НПП

«ТомьАналит», г. Томск), диапазон рабочих температур нагревающей поверхности каждой секции (70 – 350) С°.

2.2. Реактивы и посуда

2.2.1. Реактивы

Используемые в работе реактивы: родий (III) хлорид, висмут (III) хлорид и роданид, кислота фтороводородная, х.ч., кислота азотная, х.ч., кислота соляная, ос.ч., кислота соляная, х.ч., калия хлорид, ос.ч. Вода бидистиллированная или вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии конц. H_2SO_4 (0,5 см³) + 3 см³ 3 %-го раствора KMnO_4 на 1 дм³ дистиллированной воды.

2.2.2. Посуда

1. Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74. Колбы наливные плоскодонные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 250,0 и 500,0 см³; цилиндры мерные вместимостью 40,0; 100,0 см³; мерные пробирки вместимостью 20,0 и 25,0 см³;
2. Дозаторы пипеточные емкостью 0,1; 0,5 и 1 см³ (фирма «Ленпипет»); и калибровочный дозатор емкостью от 0,02 до 0,2 см³;
3. Бюксы с притертыми крышками вместимостью 5,0; 10,0; 20,0 см³;
4. Кварцевые стаканчики объемом 20,0 см³;
5. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400-75;
6. Стаканы стеклянные термостойкие вместимостью 250,0; 500,0 см³;
7. Колбы конические термостойкие вместимостью 250,0 см³;
8. Тигли корундовые вместимостью 20-30 см³.

2.3. Приготовление калибровочных растворов висмута (III), золота (III) и родия (III)

Фоновый электролит 1,0 М HCl готовили последовательным разбавлением 36 % HCl (марки ос.ч.) бидистиллированной водой.

Стандартные растворы родия (III) ($C = 10,0$ и $1,0$ мг/дм³) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора родия (III) в колбах вместимостью $25,0$ см³ 1 М растворам HCl.

Стандартные растворы Вi (III) ($C = 500,0$ и $1000,0$ мг/дм³) готовили путем последовательного разбавления аттестованного раствора висмута (III) в колбах объемом $25,0$ см³ 1 М растворами HNO₃.

Приготовление 1 М раствора хлорида калия: навеску массой $7,46$ г KCl растворяли в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью $100,0$ см³, доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Приготовление раствора царской водки проводили путем смешивания одной части (по объему) концентрированной HNO₃ и трех частей (по объему) концентрированной HCl.

Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в фоновом электролите в течение минуты при потенциале $+1,2$ В или механически, протирая электрод о фильтровальную бумагу. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения. Все исследования были проведены с использованием реактивов квалификации не ниже «х.ч.» при нормальных условиях.

Родий вводили в исследуемый раствор в виде хлоридных комплексов RhCl₆³⁻. В кислых фоновых электролитах висмут присутствует в растворах в виде комплексов BiOCl.

2.4. Микроволновое растворение проб минерального сырья

Вскрытие проб проводили в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы «Mars-5» за один цикл по следующему температурно-временному режиму: 90°C , 30 мин.; 120°C , 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы. После завершения нагрева и охлаждения до комнатной

температуры содержимое автоклавов отфильтровывают через фильтр синяя лента в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывают фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводят объем до метки.

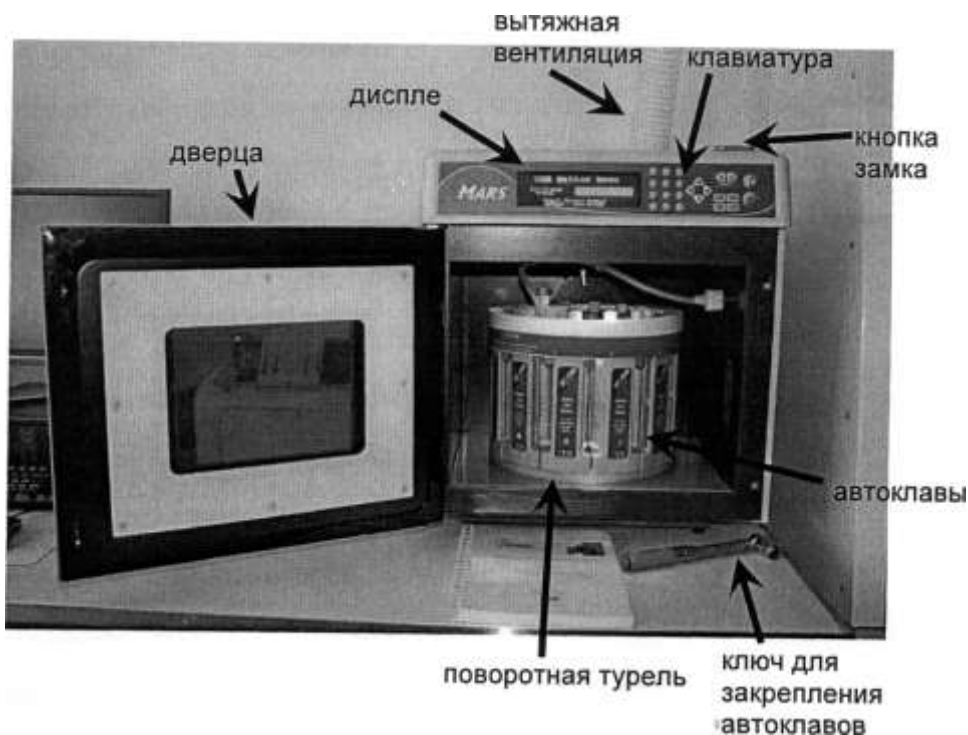


Рис.2.1. Система микроволновой подготовки «Mars-5».

2.5. Расчет показателей правильности методики

При расчетах показателей правильности методики применяли ГОСТ РМГ-61-2010 [99]. Рассчитывали среднее арифметическое X_{mi} и выборочную дисперсию S_{mi}^2 результатов единичного анализа содержания компонента в m -м определяемом образце, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$X_{mi} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N} \quad (2.1)$$

$$S_{mi}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{mi})^2}{N-1} \quad (2.2)$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий $S^2_{m1}, \dots, S^2_{mi}$ в m -м определяемом образце проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ рассчитывают по формуле:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S^2_{mi})_{\max}}{\sum_{i=1}^L S^2_{mi}} \quad (2.3)$$

и сравнивают с табличным значением этого критерия $G_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $\nu=N-1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f=L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P=0,95$. Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее $(S^2_{mi})_{\max}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют до следующего по значению S^2_{mi} до тех пор, пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{\text{табл}}$.

Не исключенные из расчетов S^2_{mi} считают однородными и по ним оценивают средние квадратические отклонения (далее - СКО), характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м определяемом образце. Эти СКО - S_{rm} рассчитывают по формуле:

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S^2_{mi}}{L}} \quad (2.4)$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости - r_{nm} для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО, рассчитывают по формуле:

$$r_{nm} = Q(P, n) \sigma_{rm} \quad (2.5)$$

где n - число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа.

Рассчитывают выборочное СКО результатов анализа m -го определяемого образца, полученных в условиях воспроизводимости, - S_{Rm} по

формуле:

$$S_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{rm}^2} \quad (2.6)$$

где X_m - общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, X_m рассчитывают по формуле:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} \quad (2.7)$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО* - σ_{Rm} для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО, устанавливают, принимая равным S_{Rm} :

$$\sigma_{Rm} = S_{Rm} \quad (2.8)$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости - R_m для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО, рассчитывают по формуле:

$$S_{Rm} = Q(P, 2) \sigma_{Rm} \quad (2.9)$$

Рассчитывают оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа - Θ_m как разность между средним значением результатов анализа X_m и аттестованным значением m -го ОО (СО или АС) - C_m :

$$\Theta_m = X_m - C_m \quad (2.10)$$

Проверяют значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывают значение t -критерия для m -го ОО - t_m :

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}} \quad (2.11)$$

где:

$S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$ - дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических значений результатов единичного анализа X_{mi} , полученных

в i -й лаборатории, относительного среднего значения результатов анализа X_m , Δ_m - погрешность аттестованного значения m -го ОО.

Полученное значение t_m сравнивают с $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f=L-1$ для доверительной вероятности $P=0,95$. Если $t_m \leq t_{\text{табл}}$, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta_m=0$).

При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа рассчитывают по формуле:

$$\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{ом}}^2}{3}} = 1,96\sigma_{\text{см}} * \quad (2.12)$$

*Используют квантиль для нормального распределения в связи с близостью суперпозиционного распределения к нормальному [100].

Верхнюю ($\Delta_{\text{В}m}$) и нижнюю ($\Delta_{\text{Н}m}$) границы, в которых погрешность результата анализа* (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -м ОО) находится с принятой вероятностью $P=0,95$, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{В}m} = |\Delta_{\text{Н}m}| = \Delta_m = 1,96\sqrt{\sigma_{\text{Р}m}^2 + \sigma_{\text{с}m}^2} = 1,96\sigma_m(\Delta) \quad (2.13)$$

При выполнении условия:

$$\frac{\Delta_{\text{с}m}}{\sigma_{\text{Р}m}} < 0,8 \quad (2.14)$$

показатель точности методики анализа рассчитывается по формуле:

$$\Delta_{\text{в(н)}m} = \pm 1,96\sigma_{\text{Р}m} \quad (2.15)$$

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СПЛАВОВ

ВИСМУТ-ЗОЛОТО, ВИСМУТ-РОДИЙ,

ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

3.1. Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-золото и оценка фазовой структуры осадка висмут-золото на поверхности графитового электрода.

Из литературных данных известно, что для электроконцентрирования ионов золота (III) можно использовать различные углеродсодержащие электроды: стеклоуглеродный, импрегнированный полиэтиленом спектрально чистый графит, композитные электроды, толсто пленочные графитовые электроды [41, 57, 101, 102]. Ранее было показано, что чувствительность определения элемента методом инверсионной вольтамперометрии можно повысить, если использовать углеродсодержащие электроды, модифицированные металлами [37]. В данной работе необходимо было выбрать модификатор, с которым золото образует интерметаллические соединения. Для модифицирования поверхности графитового электрода предложено применять висмут.

Электроосаждение сплава было проведено из растворов, которые содержат ионы Bi^{3+} и AuCl_4^- , на поверхность графитового электрода при потенциале электроконцентрирования $-1,0$ В. Характерные вольтамперограммы электроокисления осадков висмут-золото с поверхности графитового электрода, импрегнированного полиэтиленом и парафином, представлены на рисунке 3.1.

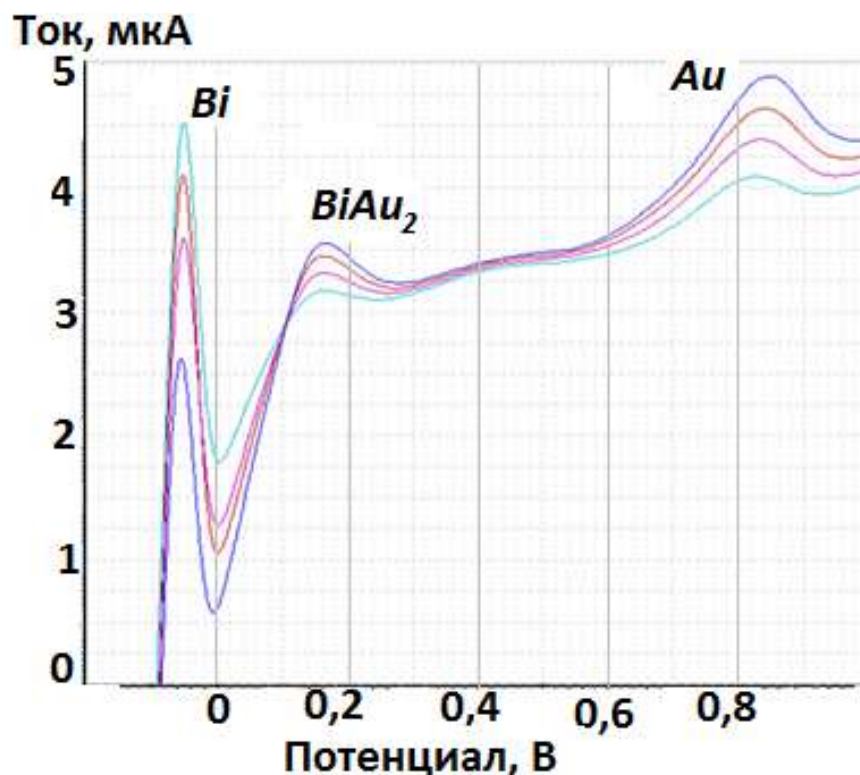


Рисунок 3.1. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-золото с поверхности графитового электрода. Условия экспериментов: фон 1М HCl, $E_{\text{э}} = -1,0 \text{ В}$, $\nu=30 \text{ мВ/с}$, $\tau_{\text{э}}=100 \text{ с}$; $C_{\text{Au}^{3+}} = 0,02 \text{ мг/л}$; $0,04 \text{ мг/л}$; $0,06 \text{ мг/л}$; $0,08 \text{ мг/л}$; $C_{\text{Bi}^{3+}} = 100 \text{ мг/л}$.

Из рисунка видно, что при электроокислении осадка висмут-золото на вольтамперограммах наблюдаются три пика. Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в электролите 1 М HCl наблюдается при потенциале минус $0,08 \text{ В}$; пик при потенциале $+0,8 \text{ В}$ совпадает с пиком электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ; пик при потенциале $+0,15 \text{ В}$, ток которого зависит от концентрации ионов золота (III) в растворе и от концентрации ионов висмута (III), описан в литературе [103]. В данной работе возникновение дополнительного пика на вольтамперограмме электроокисления осадка висмут-золото объясняется селективным электроокислением висмута из ИМС Au_2Bi с поверхности ГЭ.

Увеличение тока дополнительного анодного пика (при $E_{\text{на}}=0,15 \text{ В}$) происходит пропорционально содержанию ионов золота (III) в растворе при

постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе до определенного предела (рисунок 3.2). При этом происходит уменьшение тока электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

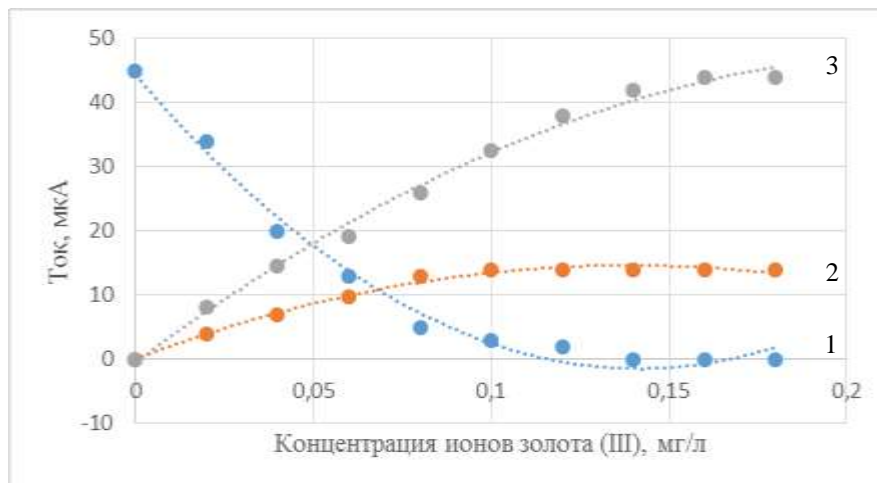


Рисунок 3.2. Зависимость токов электроокисления висмута с поверхности ГЭ (кривая 1) и токов селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 (кривые 2,3) от концентрации ионов золота (III) в растворе. Условия экспериментов: фон 1 M HCl , $E_{\text{э}} = -1,0 \text{ В}$, $v=60 \text{ мВ/с}$, $\tau_{\text{э}}=100 \text{ с}$, $C_{\text{Bi}^{3+}}$: 1- 50 мг/л ; 2- 100 мг/л .

Из рисунка 3.2 видно, что при увеличении ионов висмута (III) в растворе и, соответственно, металла висмута на электроде при постоянном времени электролиза, предел на калибровочной кривой смещается в сторону больших содержаний ионов золота (III) в растворе.

В электролитическом осадке на поверхности ГЭ золото и висмут могут взаимодействовать между собой. Согласно фазовой диаграмме золото-висмут (рисунок 3.3), эти элементы образуют между собой одно ИМС состава Au_2Bi [104, 105].

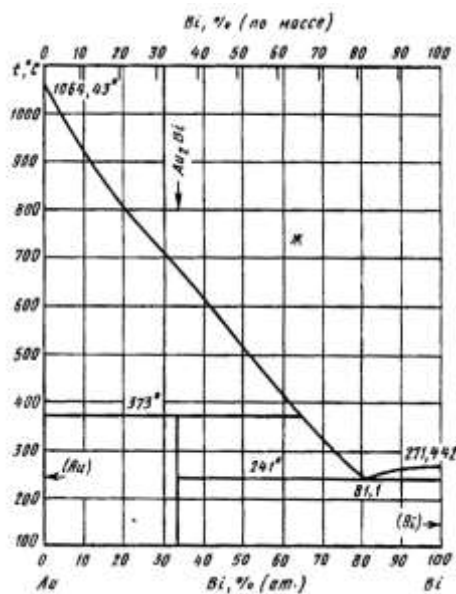


Рисунок 3.3. Фазовая диаграмма золото-висмут.

На то, что пик при потенциале $0,15\text{ В}$ связан с электроокислением осадков висмута с поверхности осажденного на ГЭ золота, указывает то, что суммарная площадь под пиками электроокисления висмута с поверхности ГЭ и осадков висмута с поверхности электроосажденного золота равна площади под пиком электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

Поскольку образование сплава на поверхности электрода типа твердого раствора или ИМС связано с изменением свободной энергии компонентов А и В ($\Delta G_{см}$) из-за выигрыша теплоты смешения и наличия энтропии смешения ($\Delta S_{см}$), то их равновесные потенциалы смещаются в положительную сторону на величину $\Delta G_{см} / zF$.

Уравнение, связывающее изменение потенциала равновесного потенциала сплава электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения (ΔE) с составом ИМС (X_i), выведено нами из следующих соображений. В литературе [106] описано, что изменение парциальной энергии Гиббса при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения равно:

$$\overline{\Delta G}_{i,см} = RT \ln X_i - (1 - X_i)^2 \Delta H_{см}, \quad (3.1)$$

где ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС, X_i – мольная доля компонента в сплаве. Тогда смещение равновесного потенциала сплава³ при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения на электроде в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{cm}=0$) [79] можно рассчитать по соотношению:

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

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_p^{cm} – равновесный потенциал электрод-сплав металлов; ΔH_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов сплава; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Для ИМС BiAu_2 мольная доля золота равна 0,67, а висмута 0,33.

Равновесный потенциал электрод-сплав металлов рассчитывается по формуле:

$$E_{A^{z+}/A-B}^p = E_{A^{z+}/A}^p - \Delta E \quad (3.3)$$

Интегральную теплоту смешения компонентов в приближении регулярных растворов можно рассчитать по соотношениям [79]:

$$\Delta H_{cm} = \Delta \bar{H}_1^\infty \cdot X_1 \cdot (1 - X_1) \quad (3.4)$$

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = z[\varepsilon_{12} - 1/2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})] \quad (3.5)$$

где ε – энергии разрыва химических связей [107]: $\varepsilon_{\text{Bi-Au}} = 296596,4$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 229040$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200406$ Дж/моль.

Электроотрицательности металлов взяты из справочника [108]: $\chi_{\text{Au}} = 2,54$; $\chi_{\text{Bi}} = 1,9$; число единичных связей атомов висмута на поверхности сплава с гранециклической кристаллической (ГЦК) структурой (z) для поверхностного сплава может принимать значения 3,4,5 [78].

³ Равновесный потенциал электрод-сплав металлов [Андреев Ю.Я. Электрохимия металлов и сплавов. М: издательский дом «высшее образование и наука». 2016. 320 с.]: $E_{A^{z+}/A-B}^p = E_{A^{z+}/A}^p + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_{A-B}}$

Рассчитанное по соотношению (3.5) значение парциальной теплоты смешения висмута с золотом ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) при $z=5$ равно 245620,2 Дж/моль. Теплота смешения висмута и золота, рассчитанная по формуле (3.4), равна 54306,6 Дж/моль. Смещение равновесного потенциала висмута из ИМС с золотом, рассчитанное по формуле (3.2) составило минус 0,017 В.

Согласно литературным данным в хлоридных электролитах в 0,1 М растворе HCl висмут находится в виде комплексов BiOCl , процесс восстановления которых описывается уравнением [2]:



$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = 0,06 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{a_{\text{BiOCl}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} \quad (3.6)$$

При концентрации ионов висмута (III) $4,8 \cdot 10^{-4}$ М в 1 М растворе HCl, $\gamma = 0,806$; $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = -0,007 \text{ В}$.

Равновесный потенциал висмутового электрода, находящегося в ИМС BiAu_2 равен

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Au}}^p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 - \Delta E = -0,007 - (-0,017) = 0,01 \text{ В х.с.э.} \quad (3.7)$$

Экспериментально наблюдаемый пик селективного электроокисления висмута из электролитического осадка с золотом на 0,14 В более положителен, чем равновесный потенциал $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Au})$. В случае процесса селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 такое перенапряжение характерно для необратимо протекающих процессов. Полученный результат не противоречит литературным данным [17].

Полученные данные позволяют утверждать, что анодный пик при $E_{\text{па}}=0,15 \text{ В}$ связан с селективным электроокислением висмута из ИМС Au_2Bi .

Пик при потенциале 0,15 В зависит от концентрации ионов золота (III) при постоянной концентрации модификатора ГЭ (висмута), следовательно его можно использовать как аналитический сигнал для определения

содержаний золота наряду с пиком электроокисления золота с поверхности ГЭ, который наблюдается при потенциале 0,8 В в 1М HCl.

Необходимо решить вопрос, как лучше определять золото методом ИВ, используя ГЭ или модифицированный висмутом ГЭ? Определять золото по пику электроокисления золота или по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 ?

На рисунке 3.4 показаны зависимости токов пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (прямая 1) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС (прямая 2) от концентрации ионов золота (III) в растворе.

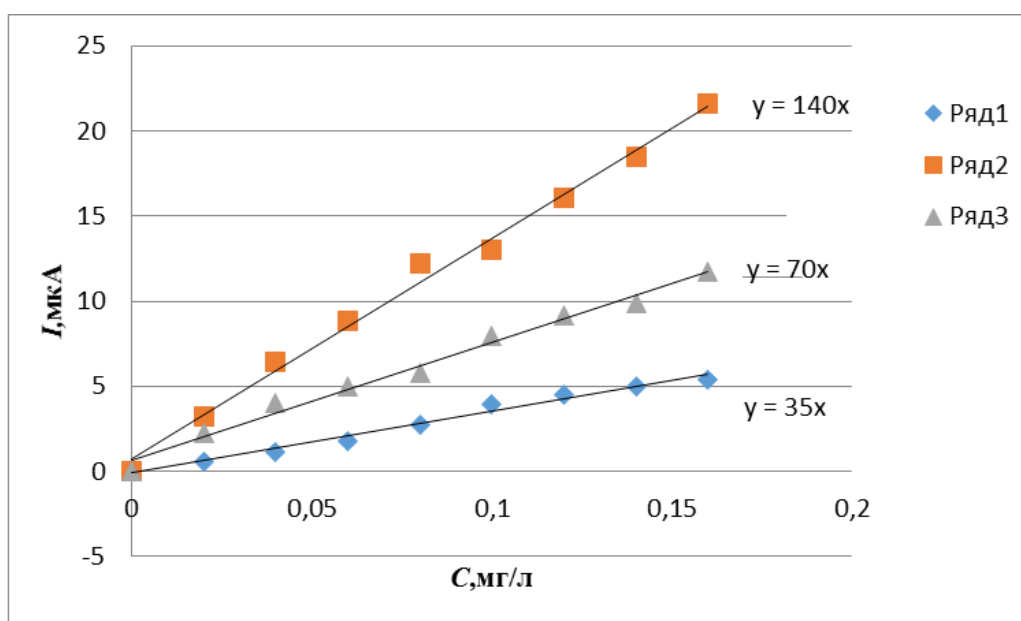


Рисунок 3.4. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе: прямая 1- токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода; прямая 2- токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом; прямая 3 – токи селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 .

Из рисунка 3.4 видно, что отношение тангенсов угла наклона калибровочных прямых (прямая 2 и прямая 3) равно двум. Это говорит о том, что чувствительность определения золота по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 в 2 раза меньше, чем по пику электроокисления золота с поверхности графитового электрода,

модифицированного висмутом. Отношение тангенсов угла наклона калибровочных прямых (прямая 2 и прямая 1) равны четырем, то есть чувствительность определения золота по пику электроокисления золота с поверхности модифицированного висмутом графитового электрода в четыре раза больше, чем при использовании ГЭ. Увеличение чувствительности определения золота при модифицировании ГЭ висмутом связано с увеличением поверхности ГЭ.

Если проводить определение по пику селективного электроокисления модификатора из ИМС с золотом, то нужно стремиться выбрать такой модификатор, который или не образует ни каких соединений с определяемым элементом, или образует такое ИМС, когда мольная доля модификатора в ИМС больше, чем мольная доля определяемого элемента в ИМС. К сожалению, висмут этому условию не удовлетворяет.

3.2. Электроокисление компонентов из электролитического осадка висмут-родий и оценка фазовой структуры осадка

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) – один из высокочувствительных инструментальных методов анализа. Тем не менее, при определении концентрации родия данным методом возникают затруднения, связанные с тем, что процесс электроокисления осадка родия происходит в области разложения воды и маскируются этим процессом [34]. Известно, что определение родия методом ИВ можно проводить, если проводить электроосаждение родия (III) в сплав с более благородным металлом, например, ртутью [36, 109].

Целью данной работы было изучить возможность ИВ-определения родия (III) по дополнительным пикам, возникающим на вольтамперной кривой при электроокислении висмута из бинарного сплава родий-висмут, осажденного на поверхность ГЭ. Исследования проводились на фонах 1М HCl и 1 М KSCN.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось из хлоридных растворов, содержащих комплексы трехвалентного висмута BiOCl и ионы RhCl_6^{3-} , при потенциале $-0,8$ В. Вольтамперограммы селективного электроокисления висмута из электролитического осадка висмут-родий с поверхности ГЭ представлены на рисунке 3.5. На вольтамперной кривой электроокисления осадка наблюдается несколько пиков. Пик, потенциал которого равен $-0,05$ В, соответствует процессу электроокисления висмута, осажденного на поверхность ГЭ

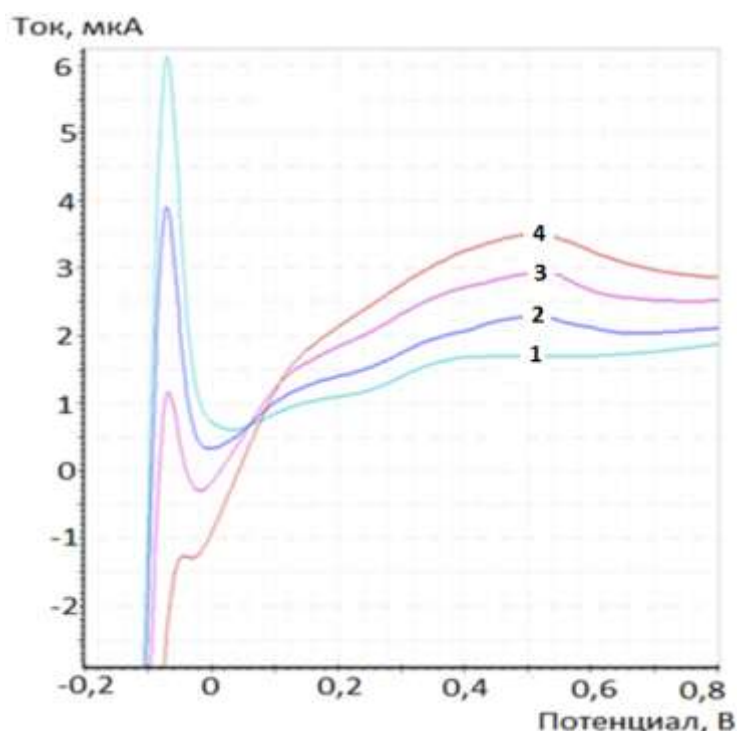


Рисунок 3.5. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-родий с поверхности ГЭ. Условия экспериментов: фон 1 М HCl , потенциал электролиза минус $0,8$ В, скорость развертки $\nu=80$ мВ/с, время электролиза $\tau_{\text{Э}}=120$; 1) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,2$ мг/л; 2) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,4$ мг/л.; 3) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,6$ мг/л; 4) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,8$ мг/л; $C_{\text{Bi}^{3+}}=100$ мг/л.

При увеличении содержания родия в осадке ток пика электроокисления висмута уменьшается и появляется пик при более положительном потенциале, ток которого увеличивается при увеличении содержания ионов родия (III) в растворе. При этом на поверхности ГЭ остается осадок

металлического родия, на котором адсорбирован кислород, способный окисляться в рабочей области потенциалов ГЭ. Согласно литературным данным [111], пик при потенциале + 0,5 В является пиком электроокисления кислорода, адсорбированного на родии. Ток электроокисления кислорода частично перекрывает пик селективного электроокисления висмута, поэтому аналитический сигнал этого процесса плохо выражен.

Для фиксирования более четкого аналитического сигнала процесса электроокисления висмута из электролитического осадка с родием, был изучен процесс электроокисления осадка висмут-родий на фоне 1М KSCN.

Вольтамперограммы электроокисления электролитического осадка висмут-родий с поверхности графитового электрода, осажденного из раствора 1М KSCN, приведены на рисунке 3.6.

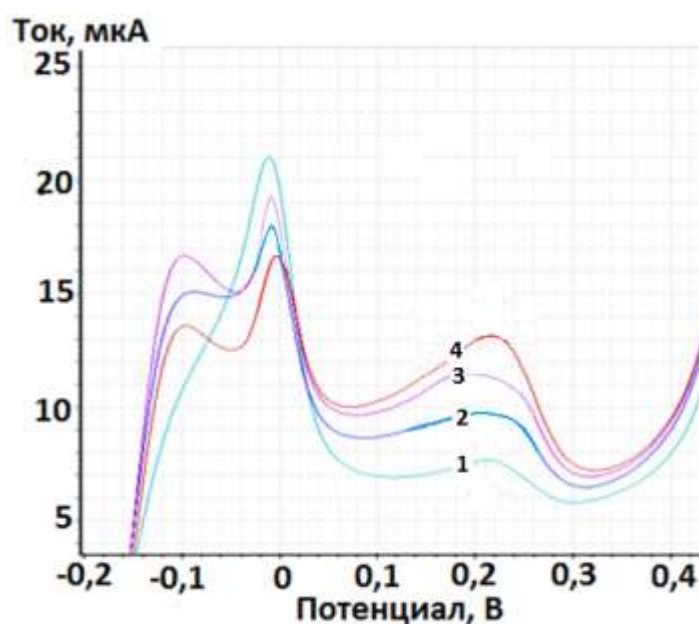


Рисунок 3.6. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-родий с поверхности ГЭ. Условия экспериментов: фон 1 М KSCN+1 М HCl, потенциал электролиза минус 0,8 В, скорость развертки – $v=80$ мВ/с, время электролиза – $t_{\text{э}}=120$ с; 1) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,2$ мг/л; 2) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,4$ мг/л.; 3) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,6$ мг/л; 4) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,8$ мг/л; $C_{\text{Bi}^{3+}}=100$ мг/л.

Пик при потенциале $-0,1$ В на вольтамперной кривой соответствует процессу электроокисления водорода, адсорбированного на родии [110]. Пик, потенциал которого равен $-0,01$ В, соответствует процессу электроокисления осажденного на поверхность ГЭ висмута в растворе 1M KSCN . Пик при потенциале $+0,23\text{В}$ в литературе не описан. Так как при увеличении содержания родия в растворе, а значит и в электролитическом осадке, ток электроокисления висмута уменьшается, а ток пика при потенциале $+0,23\text{В}$ увеличивается, нами высказано предположение, что этот пик обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из новой фазовой структуры осадка висмут-родий.

При постоянной концентрации висмута в растворе наблюдается пропорциональная зависимость между током электроокисления, наблюдаемым при потенциале $+0,23$ В, и концентрацией ионов родия (III) в растворе (рисунок 3.7).

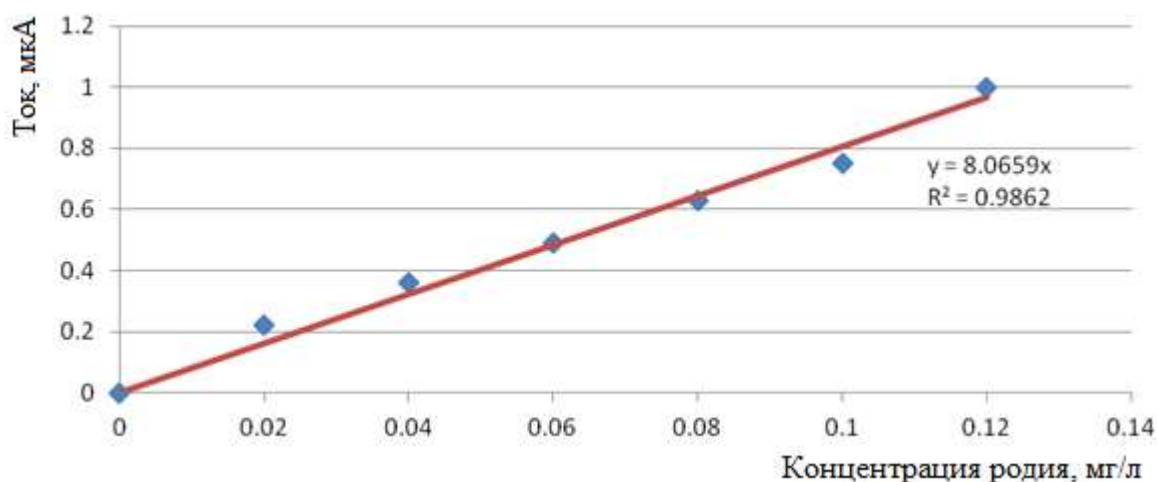


Рисунок 3.7. Зависимость тока пика селективного электроокисления висмута от концентрации ионов родия (III) в анализируемом растворе при постоянной концентрации ионов висмута (III). Условия опытов: фон 1M KSCN , потенциал электролиза минус $0,8$ В, скорость развертки $v=80$ мВ/с, время электролиза $\tau_{\text{э}}=120$ с, $C_{\text{Вi}^{3+}}=100$ мг/л.

Природа анодного пика при потенциале $+0,23\text{ В}$ может быть связана с селективным электроокислением висмута из ИМС висмут-родий с поверхности электроосажденного родия. В работе [103] показано, что образование интерметаллидов платины с висмутом на поверхности графитового электрода в ходе предэлектролиза приводит к появлению дополнительных анодных пиков селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной.

На рисунке 3.8 приведена фазовая диаграмма системы висмут-родий [104, 105].

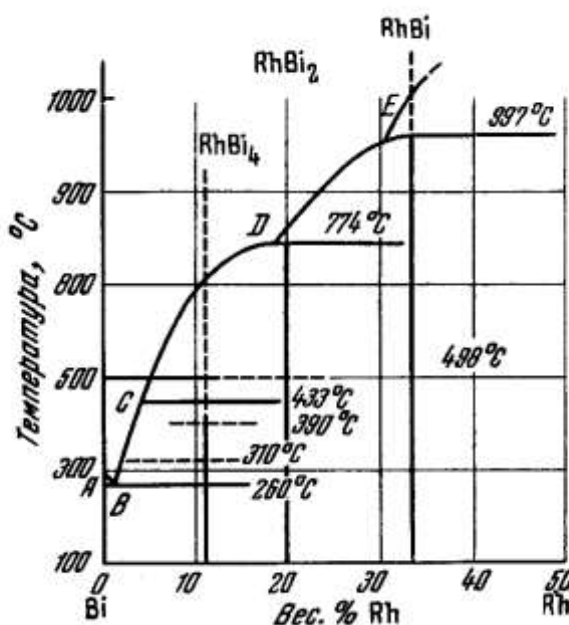


Рисунок 3.8. Фазовая диаграмма системы висмут-родий.

Как видно из рисунка 3.8, в системе висмут и родий могут существовать три ИМС состава RhBi₄, RhBi₂ и RhBi.

Если электролитический осадок на поверхности углеродсодержащего электрода содержит ИМС висмут-родий, то на вольтамперных кривых могут наблюдаться три анодных пика, отвечающие трем фазовым структурам висмута для разных по составу ИМС.

Для установления природы аналитического сигнала при потенциале +0,23 В, нами проведен расчетный эксперимент, позволяющий считать его пиком селективного электроокисления висмута из одного из ИМС с родием.

Для этого рассчитаем смещение потенциала равновесного пика висмута при электроокислении его из ИМС с родием по формуле (3.1):

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

Энергию химической связи висмут-родий рассчитаем по уравнению Полинга [112]:

$$\varepsilon_{\text{Bi-Rh}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} + \varepsilon_{\text{Rh-Rh}}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4. \quad (3.8)$$

Необходимая для расчета энергия разрыва связи висмут-висмут взята из справочника [107]: $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200,406$ кДж/моль. Энергия разрыва связи родий-родий в литературе отсутствует. Поэтому эта величина была рассчитана нами по теплоте сублимации родия [108, 112]:

$$Q_{\text{субл}} = 1391,5 \text{ кал/г} = 1391,5 \cdot 4,184 \cdot 102,905 = 599116,615 \text{ Дж/моль}.$$

$$\varepsilon_{\text{Rh-Rh}} = 599116,615 / 6 = 99852,8 \text{ Дж/моль} = 99,853 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитанная по уравнению (3.6) энергия связи родий-висмут равна 150,143 кДж /моль. В литературе имеются данные по значению энергии связи платина - висмута, которая равна 150,5 кДж/моль [96], что близко, рассчитанному нами по уравнению Полинга для энергии химической связи родий-висмут.

Изменение энергии при образовании сплава висмут-родий оценим по модели «парного взаимодействия» [79]:

$$\Delta H_{cm} = z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{r_{\text{Bi}}}{r_{\text{Rh}}} \left[\varepsilon_{\text{Bi-Rh}} - \frac{\varepsilon_{\text{Rh-Rh}}}{2} \right] - z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Bi-Bi}}}{2}, \quad (3.9)$$

где $r_{\text{Bi}} = 1,82 \text{ \AA}$, $r_{\text{Rh}} = 1,34 \text{ \AA}$ - атомные радиусы металлов, $z_{\text{Bi}} = 5$ - координационное число висмута для поверхностных осадков [78], n - число атомов висмута в сплаве.

В таблице 3.1 приведены данные по теплотам смешения компонентов для различных ИМС висмута с родием.

Таблица 3.1. Рассчитанные значения теплот смешения висмута и родия для разных ИМС

Теплота смешения	Состав ИМС		
	RhBi ₄ X _{Bi} =0,8	RhBi ₂ X _{Bi} =0,67	RhBi X _{Bi} =0,5
$\Delta H_{см}, \text{Дж/моль}$	861884	430942	215471

Полученные данные позволяют рассчитать смещение равновесного потенциала висмута из родия-висмутовых сплавов по уравнению (3.1). В растворе 1М KSCN висмут находится в виде комплексов $\text{Bi}(\text{SCN})^{2+}$. Равновесный потенциал Bi^{3+}/Bi равен минус $-0,007 \text{ В}$ [17]. Равновесный потенциал сплава родия-висмутового электрода для различных ИМС родия с висмутом рассчитаем по формуле (3.2):

$$E_{A^{z+}/A-B}^p = E_{A^{z+}/A}^p - \Delta E.$$

Результаты расчетов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Значения смещения равновесного потенциала родия-висмутовых сплавов и равновесные потенциалы сплавов для разных по составу ИМС с родием.

Равновесный потенциал висмута ($E_{p(\text{Bi})} = -0,007 \text{ В}$)	Состав ИМС		
	RhBi ₄ X _{Bi} =0,8	RhBi ₂ X _{Bi} =0,67	RhBi X _{Bi} =0,5
$\Delta E_{p, \text{расч.}}, \text{В}$	-0,10	-0,14	-0,16
$E_{p, \text{расч.}}, \text{В}$	0,09	0,13	0,15

Наиболее близко к равновесному потенциалу сплава висмута с родием находится пик селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh ($E_{па} = 0,23 \text{ В}$). Этот факт подтверждает, что дополнительный анодный пик при

электроокисления осадка висмут-родий связан с селективным электроокислением висмута из ИМС BiRh. Перенапряжение селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh равно 0,08 В, что характерно для электродных процессов, протекающих необратимо.

То, что пик при потенциале +0,23 В появляется только при наличии на поверхности ГЭ осадка родия, указывает на возможность простой адсорбции висмута на родии без образования ИМС. Можно ли пик при потенциале 0,23 В интерпретировать как пик электроокисления висмута, сорбированного на атомах электроосажденного родия? Причем сорбция ограничена мономолекулярным слоем.

Для решения вопроса об интерпретации природы пика при $E = +0,23$ В как пик адсорбции висмута на родиевых центрах мы воспользовались критерием Семерано [113]. На рисунке 3.10 приведена зависимость логарифма тока пика при $E_{па} = +0,23$ В от логарифма скорости изменения потенциала. Из рисунка видно, что тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln I - \ln \nu$ равен 0,72.

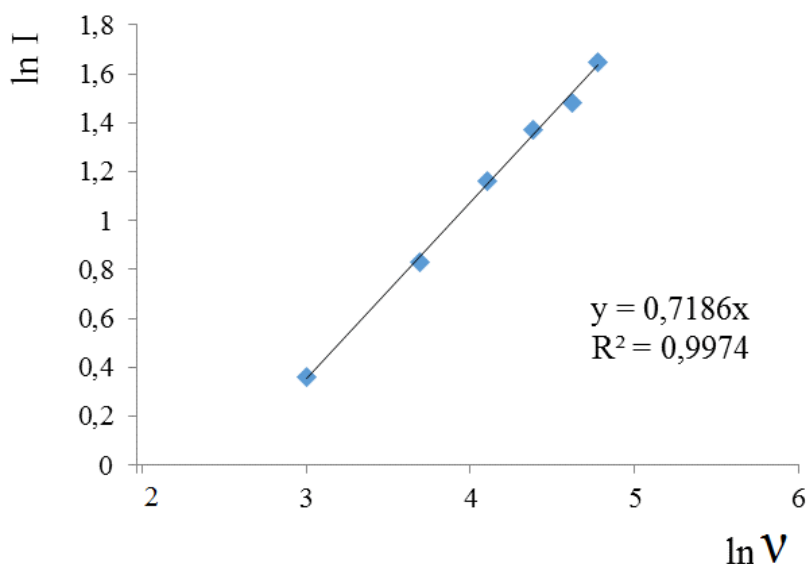


Рисунок 3.10. Зависимость тока пика при $E_{па} = +0,23$ В от логарифма скорости изменения потенциала. Условия опытов: фон 1 М HCl, $E_э = -1,0$ В, $\tau_э = 100$ с, $C_{Bi^{3+}} = 100$ мг/л; $C_{Au^{3+}} = 0,2$ мг/л.

Из найденного графически критерия Семерано ($\text{tg}\theta > 0,5$) следует, что природа анодного пика при $E_{\text{па}} = +0,23 \text{ В}$ адсорбционная.

Однако, если бы родий с висмутом не образовывали на электроде новую фазовую структуру (ИМС RhBi), то электроокисление висмута происходило бы при потенциалах электроокисления висмута с поверхности висмутовых центров (Vi-Vi), то есть при потенциале $-0,01 \text{ В}$. Так, например, окисляются осадки меди с поверхности родиевых центров [66], не формируя дополнительных пиков. То, что селективное электроокисление висмута с поверхности родиевых центров происходит при более положительных потенциалах, чем электроокисление висмута с поверхности висмутовых центров, указывает на наличие хемосорбционной связи между родием и висмутом, что может быть обусловлено образованием на электроде ИМС BiRh.

Таким образом, ток анодного пика при $E_{\text{па}} = +0,23 \text{ В}$ зависит и от концентрации ионов родия (III) и от концентрации ионов висмута (III) в растворе. Так как электроокисление свежесажженного родия с поверхности графитового электрода происходит в области разложения воды и не может быть зафиксировано на вольтамперной кривой, то единственным вариантом определения родия (III) остается возможность его определения по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh .

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

4.1. Возможность определения ионов золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ)

Золото относится к элементам, которые давно и успешно определяются методом инверсионной вольтамперометрии [101]. В качестве основного электролита рекомендован раствор 1М HCl. Золото относится к электроположительным элементам ($E_{\text{AuCl}_4}^0 = 1 \text{ В н.в.э.}$), поэтому для его определения методом ИВ используются различные типы углеродсодержащих электродов. Ионы золота (III) восстанавливаются на поверхности ГЭ при потенциалах от минус 0,6 до 1 В и окисляются в области потенциалов 0,5...0,8 В. Электроокисление осадков золота наблюдается при потенциале 0,8 В (рисунок 4.1).

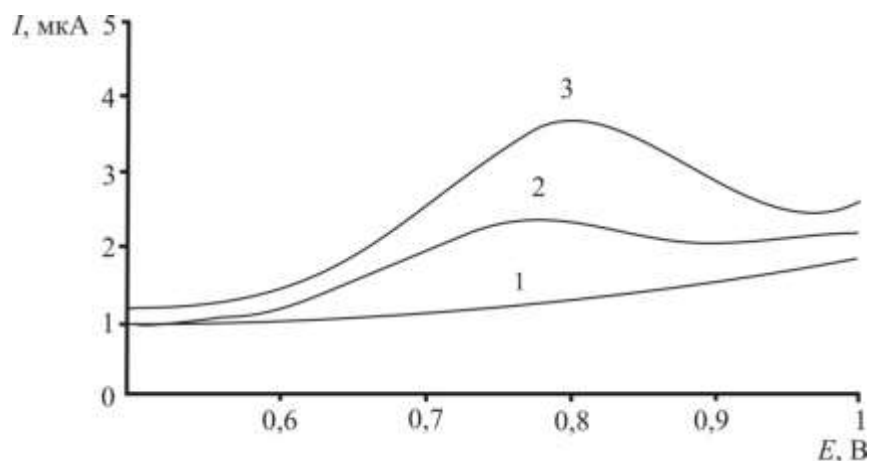


Рисунок 4.1. Вольтамперограммы электроокисления золота с поверхности графитового электрода. Условия экспериментов: фон 1 М HCl; 1 — $C_{\text{Au}} = 0 \text{ мг/дм}^3$; 2 — $C_{\text{Au}} = 0,04 \text{ мг/л}$; 3 — $C_{\text{Au}} = 0,08 \text{ мг/л}$.

В главе 3 показано, что при ИВ-определении золота и родия хорошо использовать ГЭ, модифицированный висмутом. На рисунке 3.4 показаны

зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (прямая 1) и токов селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 (прямая 2) от концентрации ионов золота (III) в растворе. Из полученных данных видно, чувствительность определения золота по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом, в 2 раза больше, чем по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 .

Увеличение чувствительности определения золота при модифицировании ГЭ висмутом связано с увеличением поверхности ГЭ.

В ряде предыдущих работ, показано, что определению золота (III) методом ИВ мешают все благородные металлы, которые могут присутствовать в пробе, потому, что все платиновые металлы образуют с золотом на поверхности ГЭ электролитические осадки в виде твердых растворов. Это приводит к искажению формы анодных вольтамперных кривых золота и потому мешает его определению методом ИВ.

На рисунке 4.2 приведены вольтамперные кривые электроокисления осадков золото-палладий, приведенные в работах [103, 114].

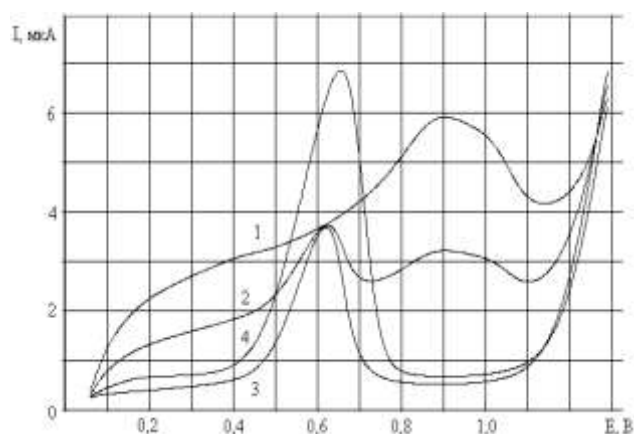


Рисунок 4.2. Вольтамперные кривые электроокисления осадков Au - Pd, с поверхности графитовых электродов. 1. — $C_{\text{Au}^{3+}} = 0,2 \text{ мг/л}$; 2. — $C_{\text{Au}^{3+}} = 0,2 \text{ мг/л} + C_{\text{Pd}^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$; 3. — после 20 мин. УФО раствора, содержащего $C_{\text{Au}^{3+}} = 0,2 \text{ мг/л} + C_{\text{Pd}^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$; 4. — после добавки $C_{\text{Pd}^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$.

Поэтому ИВ-определение золота в минеральном сырье возможно только после его выделения из матрицы пробы. Как правило, для выделения золота из матрицы пробы обычно используют экстракцию. В книге [101] приведены примеры экстракционного выделения золота из пробы. Наиболее удобен при ИВ-определении золота в качестве экстрагента диэтиловый эфир, который достаточно легко разлагается и не мешает дальнейшему определению золота методом ИВ.

4.2. Возможность определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ)

Работ по определению ионов родия (III) методом ИВ в литературе очень мало, а в зарубежной литературе вообще нет, что связано, вероятно, с невозможностью процессов электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов ГЭ. Метод определения ионов родия (III) с использованием ртутно-пленочного электрода на серебряной подложке, описанный в работе [33], вероятно, неправильно интерпретирует аналитический сигнал, наблюдаемый авторами.

Как уже отмечалось, при определении металлов платиновой группы мешающее влияние элементов наблюдается как эффект взаимодействия компонентов в электрохимическом концентрате на электроде. Именно этот эффект использован нами при определении ионов родия (III) методом ИВ. Как следует из литературных данных [32, 36] вольтамперные кривые, зависящие от концентрации ионов родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадков родия проводить в сплав с более электроотрицательным металлом-модификатором. Как правило, на поверхности электрода сплавы родия с металлом-модификатором представляют собой ИМС. При электроокислении осадков на вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, обусловленные селективным электроокислением металла-модификатора из ИМС с родием, когда в качестве металлов - модификатором использовались ртуть и свинец.

Нами рассмотрена возможность определения ионов родия (III) методом ИВ после электроконцентрирования осадков родий-висмут на поверхность ГЭ, модифицированного висмутом.

Выбор фонового электролита. Родий вводили в исследуемый раствор в виде хлоридных комплексов RhCl_6^{3-} . В кислых фоновых электролитах висмут присутствует в растворах в виде аквакомплексов $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ или в виде соединений BiOCl .

Электроосаждение бинарного осадка висмут-родий проводилось из 1 М раствора HCl при потенциале $-0,8$ В. Вольтамперограммы селективного электроокисления висмута из бинарного электролитического осадка висмут-родий с поверхности графитового электрода, приведены на рисунке 3.5.

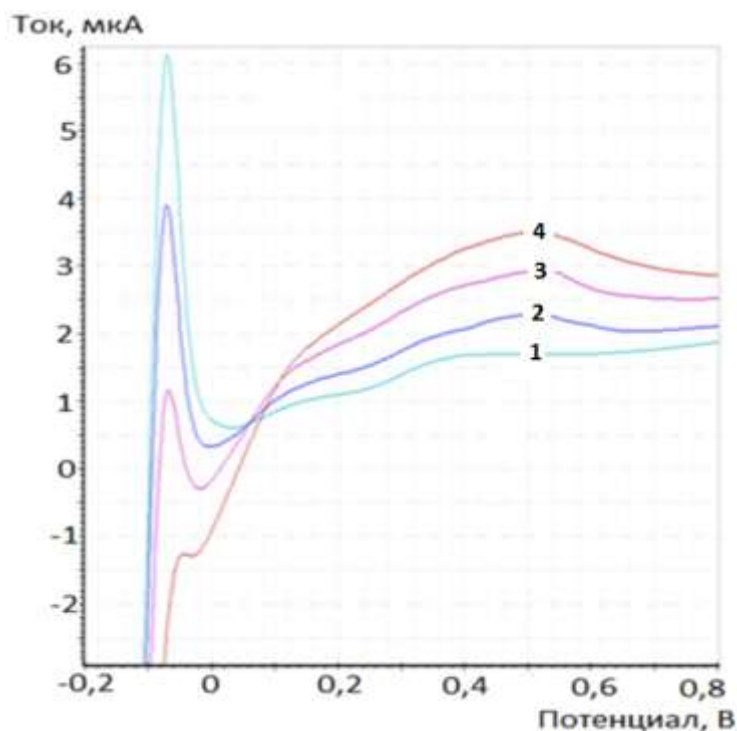


Рисунок 3.5. Вольтамперные кривые электроокисления висмута из электролитического осадка висмут-родий с поверхности ГЭ. Условия экспериментов: фон 1 М HCl , $E_0 = -0,8$ В, $v=80$ мВ/с, $\tau_0=120$ с; 1) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,02$ мг/л; 2) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,04$ мг/л; 3) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,06$ мг/л; 4) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,08$ мг/л; $C_{\text{Bi}^{3+}}=100$ мг/л.

Как видно из рис. 3.5, селективное электроокисление висмута из ИМС с родием в растворе 1 М HCl происходит при потенциале больше 0,1 В и имеет вид волны, так как перекрывается процессом электроокисления кислорода, сорбированного на родиевых центрах [110].

Для фиксирования более четкого аналитического сигнала процесса селективного электроокисления висмута из ИМС с родием, был изучен фон 1М KSCN. Вольтамперограммы электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-родий с поверхности графитового электрода, осажденного из раствора 1М KSCN, представлены на рисунке 3.6. Пик при потенциале – 0,1 В на вольтамперной кривой отвечает процессу электроокисления водорода, адсорбированного на родии. Этот пик хорошо описан в литературе [110]. Пик, потенциал которого равен - 0,01 В, соответствует процессу электроокисления осажденного на поверхность ГЭ висмута. Согласно главе 3, пик при потенциале +0,23 В соответствует селективному электроокислению висмута из интерметаллического соединения с родием состава RhBi. Величина тока этого пика использована нами для определения содержания родия (III) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии.

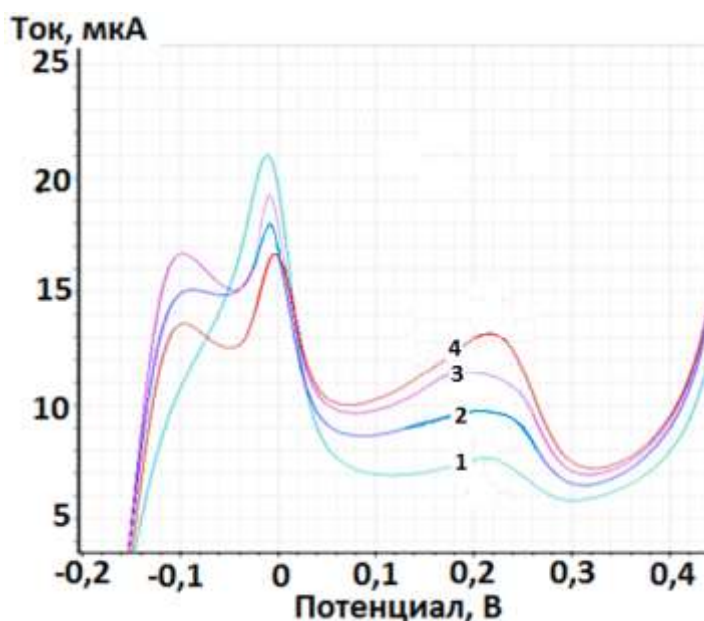


Рисунок 3.6. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмута из электролитического осадка висмут-родий. Условия опытов: фон 1 М KSCN, потенциал электролиза минус 0,8 В, время электролиза – $\tau_3=120$ с, скорость развертки – $v=80$ мВ/с, $C_{\text{Bi}^{3+}}=100$ мг/л; 1) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,02$ мг/л; 2) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,04$ мг/л; 3) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,06$ мг/л; 4) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,08$ мг/л.

Как показано в главе 3, пик при потенциале =0,23 В является пиком селективного электроокисления висмута из ИМС RhVi.

На рисунке 4.3 приведена зависимость тока селективного электроокисления висмута из ИМС ViRh в зависимости от содержания родия (III) в растворе при переменной концентрации ионов висмута (III) в анализируемом растворе. Как видно из этого рисунка, чувствительность определения ионов родия (III) изменяется при изменении содержания ионов висмута в анализируемом растворе. Наибольший коэффициент чувствительности определения родия наблюдается при содержании ионов висмута (III) 100 мг/л. Дальнейшее увеличение содержания висмута не целесообразно, так как пик электроокисления висмута будет перекрывать пик селективного электроокисления висмута из ИМС RhVi.

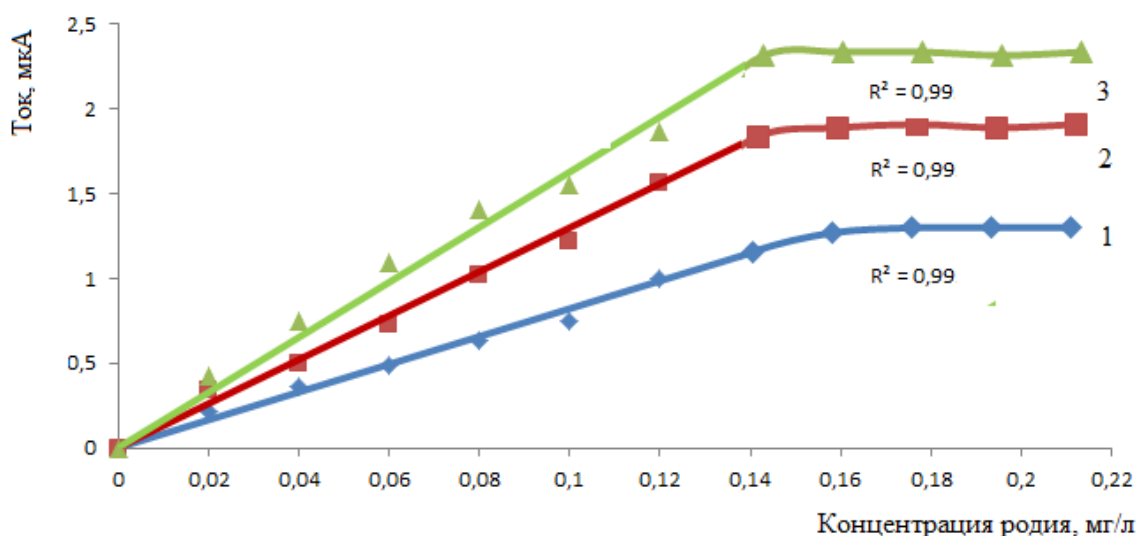


Рисунок 4.3. Зависимость тока адсорбционного пика висмута от концентрации ионов родия в растворе при разных содержаниях ионов

висмута (III) в растворе. Условия экспериментов: фон 1 М KSCN+1 М HCl, $E_s = 0,8$ В, $v=80$ мВ/с, $\tau_s=120$ с, 1) $C_{Rh^{3+}}=0,02$ мг/л; $C_{Bi^{3+}}=20$ мг/л; 2) $C_{Rh^{3+}}=0,04$ мг/л.; $C_{Bi^{3+}}=50$ мг/л; 3) $C_{Rh^{3+}}=0,06$ мг/л. $C_{Bi^{3+}}=100$ мг/л.

В главе 3 приведена зависимость тока селективного электроокисления висмута для содержания ионов висмута (III) 100 мг/л. Тангенс угла наклона калибровочной прямой был использован нами для расчета минимально определяемых содержаний ионов родия (III) Методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi.

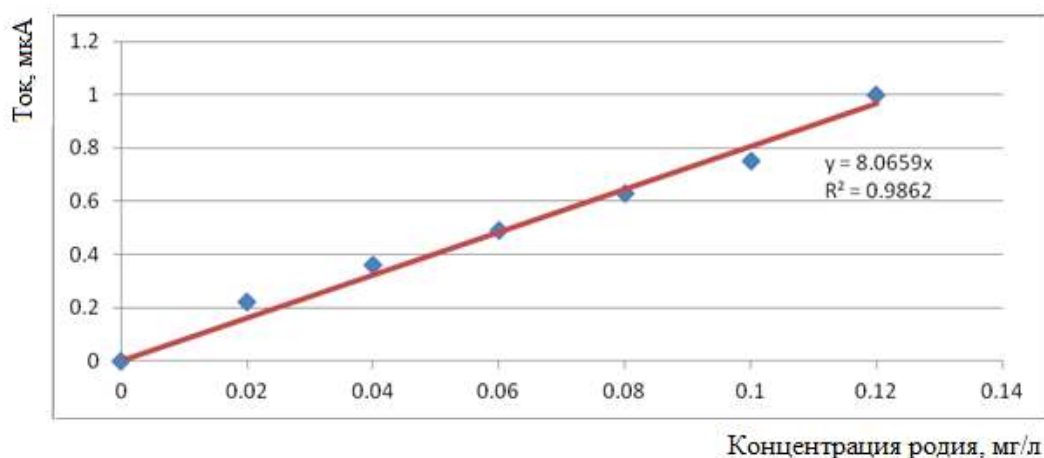


Рисунок 3.7. Зависимость тока пика селективного электроокисления висмута из ИМС с родием от концентрации ионов родия (III) в анализируемом растворе. Условия экспериментов: фон 1 М KSCN, $E_s = -0,8$ В, $v=80$ мВ/с, $\tau_s=120$ с, $C_{Bi^{3+}}=100$ мг/л.

4.3. Характеристика объектов исследования

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности сегодня является тенденция к широкому использованию объектов с более бедными и сложными по составу рудами, содержание золота в которых значительно ниже, чем в исходном сырье. К таким объектам относятся бедные, тонковкрапленные, руды мелких месторождений, лежалые хвосты обогатительных и золото извлекающих фабрик, а также отходы обогащения и продукты передела, ранее не

считавшиеся сырьем на золото вследствие его низкого содержания и тонкой размерности, но пригодные для эксплуатации с применением новых технологий для попутного извлечения металла [115].

Исследования проводились на платиносодержащих отходах РАО «Норильский никель», рудах медно-порфириновых месторождений Южного Урала, гидроотвалах Бакчарского железнорудного месторождения, анализировались штейны и шунгиты.

Месторождения Норильского района расположены на северо-западной окраине Сибирской платформы. Основные рудные породы – халькопирит, пентландит, пирротин и кубанит. Норильские руды – сырье для получения никеля, меди, кобальта и металлов платиновой группы, а также железа, свинца, цинка и ртути. По современным оценкам, благодаря разработке этого месторождения можно получить до 851,3 тыс. тонн никеля, 1,2 млн тонн меди, 35,9 тыс. тонн кобальта, многие тонны платиноидов и золота [116]. Выбор этих объектов обусловлен тем, что при переработке сульфидных медно-никелевых руд на предприятиях ГМК «Норильский никель», ориентированной преимущественно на обогащение цветных металлов, в обогатительном цикле с хвостами обогащения, по некоторым оценкам, суммарно теряется до 20 % платины, палладия и родия. Металлы платиновой группы сосредоточены, в основном, в техногенных месторождениях в виде складированных хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд, лежалых пирротиновых и складированных магнетитовых концентратов, шлакопылевых отвалов.

Бакчарское железнорудное месторождение является одним из крупнейших проявлений железной руды в России и мире, находится на территории Бакчарского района Томской области. Руды, аналогичны рудам лотарингского типа, содержат до 57 % железа, а также примеси фосфора, ванадия, палладия, золота и платины. Метод предварительной диагностики отвалов гидродобычи Бакчарского месторождения показал, что примесь золота в здешних рудах может достигать от 0,5 до 1,5 грамма на тонну.

Среди месторождений порфировой рудной формации выделяются медно-порфиновый (Au до 0,4 г/т), золото-медно-порфиновый (Au 0,5-3 г/т) и медно-молибден-порфиновый типы [117]. Они отличаются различными содержаниями Cu, Mo, Au, Pt, Pd в рудах и сульфидных ассоциациях. При становлении материнских субвулканических гранитоидных магматических тел происходило рассеяние Au, Pt, Pd, поэтому содержание этих металлов в разных типах возникавших пород следующее: 1,8...4,1 мг/т Au, 0,5...6 мг/т Pt и 7...11 мг/т Pd. Автометасоматические процессы кислотного выщелачивания диоритов, порфиритов, гранодиоритов, плагиогранитов приводят к незначительному накоплению благородных металлов (мг/т): 12...34 Au, 12...48 Pt, 12...78 Pd в продуктах метасоматоза. Лишь завершающие гидротермальные процессы окварцевания и сульфидизации магматитов обеспечивают богатую концентрацию благородных металлов в зонах метасоматоза: 0,5...12 г/т Au, 0,1...0,5 г/т Pt и 0,05...0,3 г/т Pd.

Штейн - смесь сульфидов железа, никеля, меди, кобальта и других элементов. Благодаря малой растворимости сульфидов цветных металлов в окисных расплавах, относительно низкой температуре их плавления (ниже 1100 °С) и большой плотности (более 4 г/см³) расплавленный штейн (в цветной металлургии) отделяется при плавке от шлака и образует отдельный слой, расположенный под ним [118]. Все промышленные штейны являются хорошими коллекторами благородных металлов. Концентрация благородных металлов в штейнах в сотни раз превышает концентрацию этих металлов в сосуществующей со штейном шлаковой фазе.

Месторождения золота, железа, полиметаллов, редких металлов нередко оказываются многометалльными и поэтому требуют комплексного их аналитического исследования. В настоящее время наблюдается недостаточное комплексное исследование руд на содержание благородных компонентов, что, нередко, приводит к недооценке месторождений из-за отсутствия информации по сопутствующим компонентам руд и их неоправданной отбраковке как непромышленных объектов.

4.4. Методики пробоподготовки для определения золота и родия методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье

Проведение поисковых геологоразведочных работ на золото и родий предусматривает использование аналитических методик, которые имеют пределы обнаружения на уровне или ниже кларка этих металлов при условии выполнении тысяч анализов за короткий срок. Платиновые металлы и золото неравномерно распределены по анализируемой пробе, поэтому определяемые элементы необходимо перевести в раствор. Так как рутинные высокопроизводительные инструментальные методы в прямом анализе не способны обеспечить требуемые пределы обнаружения этих металлов, то необходимой стадией аналитического процесса является химическая пробоподготовка анализируемых материалов, заключающаяся во «вскрытии» пробы путем спекания, сплавления или кислотного разложения. Необходимо отделить анализируемый элемент от матрицы пробы с применением таких приемов, как соосаждение, экстракция или сорбция [119]. Проблема получения достоверных аналитических данных усугубляется тем, что в большинстве таких объектов ультрамалые количества благородных металлов неравномерно распределены в трудноразлагаемых минеральных матрицах.

Важно отметить, что определяющим этапом анализа оказывается именно процесс пробоподготовки, гарантирующий представительное гомогенное распределение благородных металлов, минимальное число химических стадий, высокую скорость и полноту окисления благородных металлов [120].

Особую сложность в анализе представляют руды, содержащие родий и иридий и сплавы этих элементов с другими благородными металлами.

Для растворения руд, содержащих золото и родий были исследованы следующие способы растворения: кислотное, микроволновое разложение, низкотемпературное окислительное сплавление с тетрафтороброматом калия.

1. Кислотное разложение.

Подготовка проб минерального сырья для ИВ-определения Au (III) включает в себя первоначальную стадию отжига 1 г навески пробы, измельченной до класса 0,074 мм, при температуре 500°C в течение 45 минут. В дальнейшем пробу остужают до комнатной температуры.

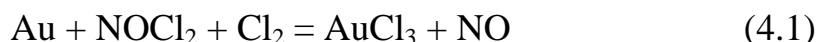
Для перевода золота (III) в раствор в пробу добавляют концентрированную HF и выпаривают на плитке до сухого остатка при температуре 170 °С. При этом идет разложение кремния, кремниевой кислоты и других силикатов с образованием летучего SiF₄.

Далее проводят «мокрое» озоление смесью кислот HCl:HNO₃ (3:1) до сухого остатка при температуре 170 °С. При смешивании концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 образуется нитрозилхлорид и атомарный хлор. Царская водка растворяет золото с образованием хлоридов, благодаря окисляющему действию нитрозилхлорида, а также атомарного хлора, который особенно реакционно способен. Механизм реакций хорошо описан в литературе [121].

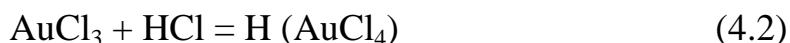
Азотная кислота окисляет соляную



При этом возникают два активных вещества: хлор и нитрозилхлорид, растворяющие золото:



Сухой остаток растворялся концентрированным раствором HCl при температуре 170 °С. Хлорид золота присоединяет ещё молекулу HCl и образует тетрахлорозолотую кислоту - «хлорное золото»:



Полученную смесь фильтруется с разбавлением бидистиллированной водой через фильтр «синяя лента». Фильтрат переносится в делительную воронку, приливается 10 мл диэтилового эфира и проводится экстрагирование золота (III) два раза. После расслаивания (эфирный слой сверху) кислотный раствор сливается обратно в колбу, а диэтиловый эфир

(экстракт) промывается бидистиллированной водой, встряхивая несколько раз смесь в делительной воронке. Промытый эфир сливается в кварцевый стакан и при слабом нагревании выпаривается до влажного осадка.

К остатку приливается 1 мл 6М HCl, который выпаривается до минимального остатка (порядка 0,5 мл), доводят объем раствора до 10 мл бидистиллированной водой и определяют содержание золота (III) методом ИВ на фоне 1М HCl с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

К недостаткам этого способа разложения руды относится, прежде всего, невозможность перевести в раствор родий и иридий, а также сплавы благородных металлов, содержащие эти элементы. Известно [122], что при кислотном разложении проб углеродистое вещество, содержащее благородные металлы, улетучивается, что приводит к потере этих элементов на стадии пробоподготовки. Работа с открытым вскрытием руды кислотами небезопасна для здоровья аналитика.

2. Микроволновое разложение руды.

Для устранения недостатков кислотного разложения в “открытой системе” использовали кислотное разложение в “закрытой системе” – автоклавное микроволновое вскрытие при воздействии высоких температур и давления [123, 124].

Растворение пробы проводят в специальных печах для микроволнового разложения «Mars -5» (рисунок 2.1).

Методика разложения пробы. К навеске руды массой 50 мг, помещенной в автоклав, добавляют 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Вскрытие пробы проводят в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб «Mars-5» за один цикл по следующему температурно-временному режиму: температура 90°C, время 30 мин; температура 120°C, время 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении

составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы.

После завершения нагрева и охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклавов отфильтровывают через фильтр синяя лента в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывают фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводят объем до метки деионизованной водой. Из полученного раствора экстрагируют хлоридный комплекс золота (III) диэтиловым эфиром по методике, описанной выше, и определяют содержание золота (III) методом ИВ.

3. Разложение руды с помощью тетрафторобромата калия.

Возможность применения тетрафторобромата калия в аналитических целях для разложения руд описано в работе [125, 126].

Для исследований фторидного разложения образцов применяли тетрафторобромат калия, синтезированный по методике [127].

Разложение проб в среде расплавленного $KBrF_4$ проводилось в стеклоуглеродных тиглях объемом 50 мл при нагревании в муфельной электропечи. Чтобы избежать потерь при перегрузке пробы, перевод благородных металлов из фторидных в хлоридные формы концентрированной соляной кислотой проводили в тех же тиглях, в которых проводилось вскрытие проб.

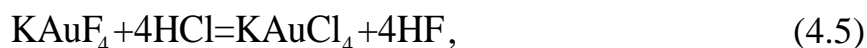
Методика вскрытия пробы. Образцы массой 1 г смешивали с пятикратным количеством (по массе) $KBrF_4$ в тигле для разложения и сверху покрывали двукратным (по отношению к массе навески) количеством $KBrF_4$. Тигель закрывали крышкой и помещали на 2 часа в нагретую до 400 °С муфельную электропечь. При разложении проб в газовую фазу выделяются Br_2 и BrF в соответствии с реакциями, протекающими в системах $KBrF_4 - Me$ при высоких температурах.

Механизм процессов окислительного сплавления описан в литературе [128]:



Тетрафторобромат калия брали с избытком как для полноты окисления пробы, так и для образования плавня, в котором «растворяются» фторокомплексы благородных металлов.

После разложения пробы обрабатывали концентрированной соляной кислотой для удаления фтора и получения хлоридных комплексов благородных металлов в по следующим реакциям:



Реакция (4.6) протекает практически мгновенно. Гексафторокомплекс Rh(III) реагирует с HCl более медленно. Для ускорения образования хлоридов благородных металлов плав кипятят с 20 мл конц. HCl. Полученный раствор выпаривали досуха и остаток обрабатывали 30 мл конц. HCl с выпариванием только до влажных солей. Первую стадию проводили в стеклоуглеродной посуде и затем полученный продукт переносили в кварцевую посуду. Так как кремний имеет большое сродство к ионам фтора, остаточный фтор образовывал гексафторосиликатные соединения, полностью удаляясь из фторометаллатных комплексов благородных металлов. Далее влажные соли медленно нагревали с 20 мл 4 М HCl, переносили в мерную колбу объемом 50 мл и доводили до метки. Из полученного раствора экстрагировали хлоридные комплексы золота (III) диэтиловым эфиром по описанной выше методике и определяли содержание золота (III) методом ИВ.

В таблице 4.1 приведены данные сопоставительного анализа руд на содержание в них золота, при различных методиках вскрытия пробы.

Таблица 4.1. Сравнение данных по определению золота методом ИВ, полученных при различных методах вскрытия проб:

$$G_{\max} = 0,677 \quad (n=6; 0,05; 3,6)$$

СО	Атестованное значение г/т	Кислотное вскрытие		Микроволновое вскрытие		Вскрытие с KBrF_4	
		C_{Au} , г/т	S_r^2	C_{Au} , г/т	S_r^2	C_{Au} , г/т	S_r^2
РВЗ-8	0,21	0,13	0,008	0,15	0,006	0,15	0,007
РВМ-6	0,41	0,31	0,009	0,36	0,004	0,33	0,005
ШТ-1	1,62	1,40	0,04	1,48	0,04	1,47	0,03
Проба Норникеля	0,92	0,84	0,07	1,06	0,02	0,94	0,05

Согласно сравнительному анализу, относительное стандартное отклонение меньше в случае микроволнового метода вскрытия. Оценка однородности результатов по критерию Кохрена показывает, что отношение

$$G = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2} \text{ для всех опытов меньше табличного } (G_{\text{табл}} = 0,677). \text{ Это}$$

говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений.

Результаты исследования говорят о том, что любой из трех методов можно использовать для разложения пробы.

Руды, содержащие родий, относятся к одним из самых трудно вскрываемых объектов. Для разложения пробы, содержащей родий, метод кислотного разложения неэффективен [29], так как он не обеспечивает полного перехода родия в раствор.

При использовании метода микроволнового вскрытия для выделения родия температурно-временной режим второй ступени нагрева был изменён, как это рекомендовано в работе [129]. Процедуру вскрытия руд, содержащих родий, с применением KBrF_4 проводят аналогично вскрытию золотосодержащих руд, заменив стадию экстракционного извлечения золота на отделение родия от сопутствующих элементов с помощью сорбции АВ-17-8.

Методика разложения пробы, содержащей родий..

К навеске руды массой 50 мг, помещенной в автоклав, добавляют 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Вскрытие пробы проводят в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб «Mars-5» за один цикл по следующему температурно-временному режиму: температура 180° С, 2 часа нагрева.

По окончании процесса вскрытия содержимое автоклава отфильтровывали через фильтр синяя лента и полученный раствор обрабатывали нитритом натрия плотностью 1,32 в соотношении 1:1. По окончании нитрования растворы охлаждали до 45°С и оставляли до полного выделения гидратов. Осадок гидратов отмывался горячей водой (соотношение ж:т = 2:1) при интенсивном перемешивании и температуре 80°С. Нитриты разрушали кипячением фильтрата с пероксидом водорода. К полученному раствору добавляли 10 мл 6 М HCl и нагревали раствор в течении 10-15 минут для перевода платиновых металлов в хлориды.

По окончании процесса нитрования анализируемый фильтрат приводят в контакт при перемешивании с предварительно набухшим анионитом АВ-17-8 в хлоридной форме массой 1 г. Десорбцию с анионита осуществляли в два этапа [130]. По истечении 24 ч анионит отделяют от раствора фильтрованием и добавляют к нему 10 мл 2 М раствора NH₄SCN для извлечения платины. Затем через 24 ч раствор отделяют от анионита и приливают к последнему 10 мл 2 М раствора HCl для извлечения родия. Полученный раствор анализируют на содержание родия методом ИВ.

В таблице 4.2 приведены данные сопоставительного анализа руд на содержание в них родия, при различных методиках вскрытия пробы. Согласно сравнительному анализу, относительное стандартное отклонение меньше в случае микроволнового метода вскрытия. Оценка однородности результатов анализа по критерию Фишера показывает, что отношение

$F_{0,95;4,4} = \frac{S_2^2}{S_{r1}^2}$ для всех опытов меньше табличного ($F_{0,95;4,4}=6,39$). Это говорит

о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений.

Таблица 4.2. Сравнение данных по определению родия методом ИВ, полученных при различных методах вскрытия проб ($n=5$; $F_{0,05;4,4}=6,39$).

СО	Атестованное значение, г/т	Микроволновое вскрытие		Вскрытие с $KBrF_4$	
		C_{Rh} , Г/Т	S_r^2	C_{Rh} , Г/Т	S_r^2
РВЗ-8	0,34	0,30	0,09	0,28	0,11
РПТ-7	0,40	0,36	0,06	0,34	0,07
ШТ-1	3,2	3,0	0,07	3,0	0,10
Проба Норникеля	1,81	1,74	0,05	1,74	0,09

Результаты исследований говорят о том, что любой из двух методов можно использовать для разложения пробы.

4.5. Результаты ИВ-определения золота и родия в минеральном сырье

4.5.1. Результаты ИВ-определения золота

Проверку правильности результатов ИВ-определения золота оценивали методом “введено-найдено”. В анализируемый раствор вводили добавку стандартного раствора золота (III), проводили электроконцентрирование золота на поверхность ГЭ, модифицированного висмутом, и определяли

содержание золота методом ИВ по пику электроокисления золота (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Результаты ИВ-определения содержания золота после введения ионов золота (III) в раствор (n=10; P = 0,95)

Введено золота, мг/л	Найдено золота, мг/л
0,002	0,0017 ± 0,0005
0,020	0,015 ± 0,004
0,060	0,054 ± 0,010
0,100	0,086 ± 0,011
0,50	0,440 ± 0,024
1,00	0,92 ± 0,05

Метрологические характеристики результатов определения золота вычисляли по формулам [131]:

$$\Delta C = \frac{t_{\text{маб}} S_r}{\sqrt{n}} ; S_r = \sqrt{S_r^2} ; S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} ; \pm \delta, \% = \frac{\Delta C}{C_{\text{введ.}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Нижняя граница определяемых содержаний золота с использованием ГЭ, модифицированного висмутом, оценивалась по 3σ - критерию с применением уравнения [131]:

$$C_{\text{min}} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg} \theta} = \frac{3 \cdot 0,025}{140} = 0,0005 \text{ мг/л} \quad (4.2)$$

где tg α - тангенс угла наклона калибровочной прямой, взятый из графика (рисунок 3.4), S_{хол} - стандартное отклонение холостого опыта. При навеске в 1 г это будет соответствовать 0,0005 г/т. Предел количественного определения равен 0,0015 г/т.

Правильность методики определения золота в минеральном сырье также проверена с помощью сравнения результатов ИВ-определения золота в стандартных образцах (СО), содержащих известные количества золота (таблица 4.4). Результаты анализов оценивались в соответствии с ГОСТом РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Таблица 4.4. Проверка правильности методики ИВ-определения золота в минеральном сырье путем анализа стандартных образцов (n=10; P = 0,95)

Объект анализа	Содержание золота в СО, г/т (по паспорту СО)	Найдено золота, г/т
Стандартный образец РВЗ-8	0,210±0,053	0,170±0,043
Стандартный образец РВМ-6	0,410±0,103	0,36±0,12
Стандартный образец ШТ-1	1,62±0,41	1,48±0,37

Таблица 4.5. Результаты определения золота методом ИВ и методом ААС в минеральном сырье (n=10, P=0,95)

Материал пробы	Результаты анализа	
	Метод ИВ, г/т	Метод ААС, г/т
Гнейсы катаклазированные с прожилками кварца и флюорита	(0,75±0,15)	(0,786±0,097)
Метасоматиты пирит-карбонат-калишпатовые по гнейсам пироксеновым	(0,30±0,06)	(0,277±0,033)
Катаклазиты по гранитам с частыми прожилками кварца и карбоната	(0,173±0,035)	(0,199±0,021)
Граниты аляскитовые	(0,112±0,022)	(0,103±0,012)
Гнейсы пироксеновые катаклазированы с прожилками кварца	(0,459±0,092)	(0,455±0,049)
Неравномерно оруденелые катаклазиты по гранито-гнейсам	(0,073±0,015)	(0,080±0,009)

Правильность определения золота методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом, проверялась путем сравнения результатов определения золота методом ИВ с данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (таблица 4.5). Как следует из таблицы, результаты определения золота методом ИВ в этом типе минерального сырья достаточно хорошо согласуются с данными, полученными методом ААС.

На основе разработанной методики анализа проведено исследование содержания золота в рудах медно-порфировых месторождений Урала.

Таблица 4.6. Содержание золота в рудах медно-порфировых месторождений Урала, определенное методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом (n=10; P = 0,95)

Наименование и материал пробы	Содержание Au, г/т
<i>Сульфидные концентраты</i>	
Пирит с халькопиритом Восточно-Артемовское рудопроявление (Св. Урал)	0,042 ± 0,002
Пирит со сфалеритом из золоторудной жилы Куросанского месторождения	0,070 ± 0,004
Пирит и халькопирит из сульфидно-кварцевой жилы Тарутинского месторождения	0,056 ± 0,002
Пирит из прожилково-сегрегационных обособлений Михеевского месторождения	0,416 ± 0,031
Сильно пиритизированные тектонобрекчии диоритовых порфириров Сухоложинского месторождения	0,005 ± 0,001
<i>Вознесенское молибден-медно-порфировое месторождение</i>	
Диорит слабо серицитизированный	0,011 ± 0,004
Диорит-порфирит серицитизированный	0,006 ± 0,002
Амфиболовый диорит серицитизированный и хлоритизированный	0,028 ± 0,006
Серицит-кварцевый метасоматит по диориту	0,027 ± 0,007
Плаггиогранит жильный слабо серицитизированный	0,012 ± 0,003

4.5.2. Результаты ИВ-определения родия.

Проверку правильности результатов ИВ-определения родия оценивали методом “введено-найдено”. В анализируемый раствор с содержанием родия $<0,0001$ г/т вводили добавку стандартного раствора родия (Ш), проводили электроконцентрирование родия на поверхность ГЭ, модифицированного висмутом, и определяли содержание родия методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi (таблица 4.7).

Таблица 4.7. Результаты ИВ-определения родия после введения ионов родия (Ш) в анализируемый раствор ($n=10$; $P = 0,95$)

Введено родия, мг/л	Найдено родия, мг/л
0,002	$0,0015 \pm 0,0004$
0,020	$0,016 \pm 0,003$
0,060	$0,056 \pm 0,007$
0,100	$0,085 \pm 0,001$
0,50	$0,47 \pm 0,04$
1,00	$0,92 \pm 0,06$

Нижняя граница определяемых содержаний родия по пику электроокисления висмута, оценивалась по 3σ - критерию с применением уравнения [131]:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{хол}}{tg\theta} = \frac{3 \cdot 0,020}{8,0659} = 0,007 \text{ мг/л}$$

где $tg \alpha$ - тангенс угла наклона калибровочной прямой, взятый из графика (рисунок 3.7), $S_{хол}$ - стандартное отклонение холостого опыта. При навеске в 1 г это будет соответствовать 0,007 г/т. Предел количественного определения равен 0,0021 г/т.

Правильность методики ИВ-определения родия в минеральном сырье также проверена с помощью анализа стандартных образцов (СО), содержащих известные количества родия (таблица 4.8).

Таблица 4.8. Проверка правильности методики ИВ-определения родия в минеральном сырье путем анализа стандартных образцов (n=10; P = 0,95)

Объект анализа	Содержание родия в СО, г/т (по паспорту СО)	Найдено родия, г/т
Стандартный образец РВЗ-8	0,340±0,068	0,30±0,06
Стандартный образец РПТ-7	0,40±0,08	0,340±0,072
Стандартный образец ШТ-1	3,20±0,64	2,60±0,52

Правильность определения родия методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом, проверена путем сравнения результатов определения родия методом ИВ с данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (таблица 4.9). Результаты анализов оценивались в соответствии с ГОСТом РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Таблица 4.9. Проверка правильности методики ИВ-определения родия в рудах путем сравнения результатов анализа методом ИВ и методом ААС

Материал пробы	Результаты анализа	
	Метод ИВ, г/т	Метод ААС, г/т
Кварц-золото-сульфидная руда	(0,070±0,014)	(0,09±0,097)
Флотоконцентрат кварц-золото—сульфидной руды	(0,065±0,013)	(0,072±0,014)

Как видно из приведенного материала, разработана методика ИВ-определения золота в золоторудном минеральном сырье и продуктах его

переработки с использованием ГЭ, модифицированном висмутом. Нижний предел определяемых содержаний на полпорядка меньше, чем при использовании ГЭ. Разработана методика ИВ-определения родия в минеральном сырье и продуктах его переработки по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhVi. Впервые при анализе минерального сырья использован простой и удобный способ отделения родия от платины за счет различной кинетики сорбции этих элементов на сорбенте АВ-17-8.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы электроокисления бинарного осадка висмута с золотом с поверхности ГЭ. Показано, что на вольтамперной кривой наблюдается дополнительный пик при потенциале 0,15 В, связанный с селективным электроокислением висмута из ИМС BiAu_2 .

2. Впервые в приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал электрода $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Au})$, равный 0,01 В х.с.э., где сплав висмут-золото представляет собой ИМС BiAu_2 . Перенапряжение селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом составляет 0,14 В, что указывает на необратимый характер этого процесса.

3. Пик селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 можно использовать в качестве аналитического сигнала при определении золота методом ИВ. Установлено, что чувствительность определения ионов золота (III) в два раза больше, если проводить его определение по пику электроокисления золота, а не по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 и в четыре раза больше, если для определения золота использовать модифицированный висмутом ГЭ. Увеличение чувствительности определения золота при модифицировании ГЭ висмутом связано с увеличением поверхности ГЭ при модифицировании.

4. Исследованы процессы электроокисления висмута из бинарных электролитических осадков висмут-родий с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом, в растворе 1 М KSCN. Показано, что на вольтамперограмме наблюдается дополнительный анодный пик при потенциале 0,23 В, ток которого зависит и от концентрации ионов висмута (III) и от концентрации ионов родия (III) в растворе.

5. В приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал электрода $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Rh})$, равный 0,15 В х.с.э., где сплав висмут-родий представляет собой ИМС BiRh . Перенапряжение процесса селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh составляет 0,08 В,

что указывает на необратимый характер этого процесса.

6. Разработаны методики растворения проб минерального сырья, содержащего металлы платиновой группы, включая родий, смесью кислот с применением комплекса микроволнового разложения «Mars-5». Показано, что для разложения минерального сырья, содержащего платиновые металлы, можно использовать спекание с тетрафтороброматом калия.

7. Разработаны методики извлечения ионов золота (III) из растворов проб диэтиловым эфиром и ионов родия (III) с помощью сорбционного концентрирования анионитом АВ-17-8 в хлоридной форме. Резэкстракцию ионов родия (III) с поверхности анионита проводили 2 М раствором HCl.

8. Разработаны методики определения золота и родия в минеральном сырье и продуктах его переработки методом инверсионной вольтамперометрии с использованием модифицированного висмутом графитового электрода, в интервале определяемых содержаний для золота 0,001-10 г/т и для родия 0,01-10 г/т. Нижний предел определяемых содержаний для золота составил 0,0005 г/т, а для родия 0,007 г/т.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, А. М. Электромиграция ионов радионуклидов без носителей в электролитах. Квантовохимический расчет стандартных редокс потенциалов полуреакций с участием аквакомплексов висмута/ А.М. Кузнецов, М.С. Шапник, А.Н. Маслов, К.В. Зеленецкая // Журнал аналитической химии. –2002. –Т. 38. – № 7 –С. 755-762;
2. Справочник по электрохимии // под ред. А.М. Сухотина. -Л.:Химия.-1981.-488 с.;
3. Миланов, М. Гидролиз висмута(III) в водных растворах / М.Миланов, Ф. Реш, В. Халкин, Ю. Хеннингер, К.Х. Чанг // Радиохимия. –1987. – №1–С.21-27.;
4. Городецкий, В.В. Влияние кислотности на кинетику процессов разряда-ионизации висмута / В.В. Городецкий, В.В.Лосев // Электрохимия. -1971.-Т.7.- №12. -С.1868-1872;
5. Каменев, А.И. Изучение пиков висмута методом АПН на ртутном катоде / А.И. Каменев, Е.И. Виноградова // Журнал аналитической химии. – 1966. – Т.21. -№3– С. 320-322;
6. Глызина, Т.С. Определение висмута методом инверсионной вольтамперометрии на разных типах электродов / Т.С.Глызина, Н.А. Колпакова // Ползуновский вестник. -2008. -№3. -С. 146-148;
7. Городецкий, В.В. Кинетика электродных процессов на твердом висмутовом электроде/ В.В. Городецкий, А.Г. Аленина, В.В. Лосев // Электрохимия.-1969. - Т.5. - №2. - С.227-230;
8. Городецкий, В.В. Кинетика электродных процессов на амальгамном висмутовом электроде. Электрохимическое поведение одновалентного висмута в концентрированной хлорной кислоте/ В.В. Городецкий, В.В.Лосев, Л.И. Федорцов // Электрохимия. -1969. -Т.5.- №11.- С.1271-1278;

9. Петрова, Т.П. Кинетика электровосстановления ионов висмута (III) из кислых перхлоратных растворов, содержащих тиоционат-ионы/ Т.П. Петрова, А.М. Шапник, И.Ф. Рахматуллина // Вестник Казанского технологического университета.- 2006. -№ 4. -С 130-136;
10. Будников, Г.К. Об определении элементов с использованием стационарного ртутного и ртутно-графитового электродов / Г.К. Будников, Л.Н. Васильева, С.Г. Засадыч // Журн. аналит. химии. -1976. -Т. 31. -№. 9. -С. 1764-1767;
11. Нейман, Е.Я. Некоторые режимы работы ртутно-графитового электрода в инверсионной вольтамперометрии / Е.Я. Нейман, А.А. Немодрук, Х.З. Брайнина // Журн. аналит. химии. -1975. -Т.30. -№. 9. -С.1668-1673;
12. Нейман, Е.Я. Влияние количества ртути, электроосажденной на графитовом электроде, на определение металлов методом инверсионной вольтамперометрии / Е.Я. Нейман, Х.З. Брайнина // Журнал аналитической химии. -1975. -Т. 30. -№ 6. -С.1073-1078;
13. Brainina, Kh.Z. Discharge-ionization of metals on a indifferent electrodes / Kh.Z. Brainina, N.F. Zakharchuk, D.P. Synkova, I.G. Yudelevich // J. Electroanalyt. Chem. -1972. -V. 35. -P.165-176;
14. Hwang, G.-H. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode / G.-H. Hwang, W.-K. Han, S.-J. Hong, J.-S Park, S.-G. Kang // Talanta. -2009. -V. 77. -№ 4. -P.1432-1436;
15. Yang, Minli. Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions / Yang Minli, Hu Zhongbo // J. Electroanal.Chem. – 2005. – V.583–№1–P.46-55;
16. Brainina, Kh.Z. Bismuth nanoparticles electrooxidation: theory and experiment / Kh.Z. Brainina, L.G. Galperin, L.A. Piankova, N.Yu. Stozhko, A.M. Myrzakaev, O.R. Timoshenkova // Journal of Solid State Electrochemistry. -2011. -V.15. -№ 11-12. -P 2469-2475;

17. Пьянкова, Л.А. Сенсор на основе наночастиц висмута в безртутной вольтамперометрии тяжелых металлов / Л.А. Пьянкова, Н.А. Малахова, Н.Ю. Стожко, А.М. Мурзакаев, Х.З. Брайнина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2010. -Т.76. -№ 11. -С.3-7;
18. Бимиш, Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф.Бимиш – М.: Мир, 1969. –456 с.;
19. Бусев, А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов – М.: Наука, 1973. –469 с.;
20. Алексенко, С.С. Состояние платиновых металлов и золота в растворах некоторых минеральных кислот и их каталитическая активность в реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоукислоты / С.С. Алексенко, А.П. Гуменюк, С.П. Муштакова // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. – №2. – С.209-215;
21. Гинзбург, С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская – М.: Наука, 1965. – 314 с.;
22. Jacobs, E.S. Anodic stripping voltammetry of Au and Ag with carbon paste electrodes / E.S. Jacobs, // Anal. Chem.-1963.-V.25.-P.2112;
23. Захарчук, Н.Ф. Определение микроколичества золота методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде / Н.Ф. Захарчук, Г.С. Бихматова, И.Г. Юделевич // Завод.лаб.-1971.-Т.37.- С.530-533;
24. Колпакова, Н.А. Определение 10^{-8} - 10^{-6} % золота методом полярографии с накоплением / Н.А. Колпакова, А.Г. Стромберг, М.С. Чемерис // Труды молодых ученых. -Томск: ТПИ.- 1973. -№ 1.-С.80-84;
25. Колпакова, Н.А. В кн.: Анализ и технология благородных металлов / Н.А. Колпакова, А.Г. Стромберг, А.А. Каплин - М. Металлургия.-1971. -С.106-108;

26. Petak, B. Determination of gold in raw materials using anodic stripping voltammetry / B. Petak, F. Vydra, Collect. // Czech. Chem. Commun. – 1974.-V.39.-P.943-948; название статьи
27. Козин, Л.Ф. Кинетические параметры и механизм электроокисления золота в растворах тиокарбамида / Л.Ф. Козин, С.А. Козина, А.К. Богданова // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2005. - Т. 41.- № 3.- С.316-325;
28. Гинзбург, С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская – М.: Наука, 1965. – 314 с.;
29. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. -М.: Наука, -1972. -613 с.;
30. Hawartha, O. The N chemical shifts in metal thiocyanate complexes / O. Hawartha, R. Richards, L. Venanzi //J.Chem.Soc.-1964.-P.3335;
31. Попов, Г.Н. Определение родия методом инверсионной вольтамперометрии / Г.Н. Попов, В.В. Пнев, М.С. Захаров // Журн. аналит. химии. -1972. Т.27. – N.12. -С.2456-2458;
32. Шифрис, Б.С. Совместное определение, Rh и Ir методом ИВ в медно-никелевых концентратах / Б.С. Шифрис, Н.А. Колпакова // Журн. аналит. химии.-1982.-Т.37, 312.- С.2217-2220;
33. Лосев, В.Н. Способ инверсионно-вольтамперометрического определения родия в нитратной среде / В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, Н.В. Щеглова, О.В. Буйко // Патент РФ № 2406995 от 05.10. 2009;
34. Колпакова, Н.А. Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2014 - Т. 80 - №. 9. - С. 5-13;
35. Колпакова, Н.А. Изучение процесса окисления осадка родий-ртуть с поверхности графитового электрода / Н.А.Колпакова, С.Ф. Пильщиков,

- Б.С. Шифрис, С.И. Шелудько // Деп. Томский Политехнический Институт им. С. М. Кирова. – 1978. – № 1811/78 / -С.1-13;
36. Покриева, Е.Г. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих родий, методом инверсионной вольтамперометрии / Е.Г. Покриева, А.А. Нестеров, Н.А. Колпакова // Фундаментальные исследования. /Российская академия естествознания – 2013. – №8 (3).– С.692-695;
37. Будников, Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н. Майстренко - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний- 2010. -416 с.;
38. Стожко, Н. Ю. Модифицированные графитсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии : диссертация.д-ра хим.наук: 02.00.02 Екатеринбург, 2006. -333 с.;
39. Улахович, Н.А./ Угольный пастовый электрод как датчик в вольтамперометрическом анализе / Медянцева Э.П., Будников Г.К. // Журн. аналит. химия. - 1993. - Т. 48. - С. 980;
40. Будников, Г.К. Вольтамперометрия с модифицированными электродами / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, Ю.И. Муринов - Санкт- Пет.: 1994. -236 с.;
41. Носкова, Г.Н. Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа / Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, В.И. Чернов, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова, А.С. Кабакаев // Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т.320. - №3. - С.109-115;
42. Заичко, А.В. Экспресс-определение мышьяка (V) и (III) в водах методом инверсионной вольтамперометрии / А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, Г.Н. Носкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2005. - Т.71. - №1. – С.6-10;

43. Заичко, А.В. Определение мышьяка в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии / А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, Г.Н. Носкова, Т.П. Толмачева // Пищевая промышленность. –2005. - №6. – С.10-12;
44. Каменев, А.И. Электрохимическое концентрирование при определении мышьяка (III) методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных золотом и медью графитовых электродах / А.И. Каменев, С.Е. Орлов, А.Б. Ляхов А.Б. // Журн. анал. химии. -2001. - Т.56. - №9. - С.962-966;
45. Хустенко, Л. А. Экспресс-определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде, модифицированном золотом / Л.А. Хустенко, Л.Н. Ларина, Б.Ф. Назаров // Журн. аналит. химии. -2003. -Т.58. -№ 3. -С.297–302;
46. Лейтес, Е.А. Вольтамперометрическое определение ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом / Е.А. Лейтес, А.Ю. Самарова //Известия Алт.ГУ. Химия. –2008. -№ 3. -С.65-67;
47. Захарчук, Н.Ф. Некоторые закономерности формирования и разрушения слоя с аномальными электрохимическими свойствами в системе С-Hg-Hg(I)-Cl / Н.Ф. Захарчук, И.С. Илларионова, И.Г. Юделевич // Электрохимия. -1982. -Т.18. -N 3. -С.445-447;
48. Шелковников, В.В. Графитовые электроды, модифицированные золотополимерной композицией, для определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии / В.В. Шелковников, М.В. Анищенко, А.К. Шульга, К.М. Минаев //Вестник Томского государственного университета. -2013. -№368. - С.204-207;
49. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко – М.: Химия, –1962. Т.1,2. –495 с.;
50. Колпакова, Н.А. Закономерности электроокисления бинарных электролитических осадков железо-мышьяк / Н.А. Колпакова, Г.Н.

- Носкова, Т.А. Данилова // *Фундаментальные исследования*. /Российская академия естествознания. –2013. – №8(3).– С.630-633;
51. Брайнаина, Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия. -1972.-192 с.;
52. Svancara, I. Decade with bismuth based electrodes in electroanalysis / I. Svancara, C. Prior, S.B. Hocevar, J.A. Wang // *Electroanalysis*. -2010. - V.22. -№13. -P.1405-1420;
53. Рацин, А.В. Вопросы токсикологии и гигиены труда при производстве висмута и его соединений / А.В. Рацин, С.Р. Ахундов, Г.И. Кривда // *Гигиена труда и профессиональных заболеваний*. -1990. -№6. -С.41-45;
54. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков инженеров и врачей. / Под ред. Н.В. Лазарева. Т.3.-2-е изд. перераб.-Л.: Химия, 1977. -607с.;
55. Jiao, Yi Wen. Determination of cadmium by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth-antimony film electrode / Jiao Yi Wen. Yang Li and other // *Analytical Chemistry*. -2012. -V.166.- P.544-548;
56. Rosolina , Samuel M. Direct analysis of palladium in active pharmaceutical ingredients by anodic stripping Voltammetry / Rosolina Samuel M., James Q. Chambers, Zi-Ling Xue // *Analytica Chimica Acta* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.007>;
57. Горчаков, Э. В. Электроокисление осадка палладий–золото и аналитическое определение компонентов сплава / Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова, Д.М. Карачаков // *Ползуновский вестник*. -№3. -2008. - С.161–164;
58. Колпакова, Н.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина – металл / Н.А. Колпакова, Н.В. Борисова, В.А. Невоструев // *Журнал аналитической химии*. – 2001. – №.8. –С.835–839;

59. Колпакова, Н.А. Возможность применения метода пленочной полярографии с накоплением для определения платины / Н.А. Колпакова, В.В. Немова, А.Г. Стромберг // Журнал аналитической химии. –1971. –Т.21. -№ 6. –С.1217-1222;
60. Колпакова, Н.А. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах / Н.А. Колпакова, Е.А. Смышляева, С.А. Тузиков и др. // Журнал аналитической химии. – 2003. –Т.60. –№3. –С.303-306;
61. Глызина, Т.С. Способ определения платины в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения Pt_xBi_y / Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова, Э.В. Горчаков // Патент РФ № 2390011 от 20.05.2010 г;
62. Ustinova, E.M. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt-In alloy phases / E.M. Ustinova, E.V. Gorchakov, N.A. Kolpakova // J. Solid State Electrochem. –2012. –V. 16. –№ 7. –P.2455-2458;
63. Устинова, Э.М. Применение индия в качестве металла-активатора для определения платины в золотосодержащем сырье / Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова // Известия ТПУ. Химия. -2012 . –Т.321. – №3. – С.89-92;
64. Устинова, Э.М. Способ определения платины в рудах по пикам селективного электроокисления меди из интерметаллического соединения Pt_xCu_y методом инверсионной вольтамперометрии / Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков // Патент РФ № 2498289 от 23.04.2012;
65. Ivanova, N.V. Phase analysis of platinum–lead and platinum–mercury electrolytic deposits / N.V. Ivanova, V.M. Pugatchev, V.A. Nevostruev, N.A. Kolpakova // Journal of Solid State Electrochemistry. DOI 10.01007/s10008-002-0280-9;

66. Нестеров, А.А. Способ определения родия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления меди из Rh_xCu_y , / А.А. Нестеров, Э.В.Горчаков, Э.М. Устинова, Н.А. Колпакова, Т.С. Глызина // Патент РФ № 2498290 от 30.05.2012г;
67. Zu, H. Определение следов платины по каталитическому току методом анодной инверсионной вольтамперометрии / Zu, H., Ziu X., Yang Y., Zhang L. // Фэньси Хуасюэ (Anal. Chem.). –1987. –V.15. –№3. –P.269-279;
68. Krebs, W.M. Investigation of elektrocrystallization at silver electrodes / W.M. Krebs, D.K. Roe // J. Electrochim. Soc.-967/ -V.14. -Т.9. -P.892-899;
69. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г.Лесник - М.:Физматиздат. -1962. -98 с;
70. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев В.И. – М.: МГУ. 200. –400с.;
71. Scathard, G. // Trans. Faraday Soc. -1937. -V.33. -P.160;
72. Смирнова, Н.А. Решеточные модели жидкостей и растворов // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. акад. Колотыркина Я.М. - М.: Химия, 1984. -С.6-40;
73. Васильев, М.В. Сравнительный анализ некоторых уравнений для расчета кривых ликвидуса в двойных системах эвтектического типа / М.В. Васильев // Журн. физич. химии. 1979. -№ 5. -С.1138-1141.;
74. Лаптев Д.М. Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем / Д.М. Лаптев - М.: Наука. - 1969. -132 с.;
75. Глазов, В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова - М.: Металлургия, 1981. - 336 с.;
76. Товбин, Ю.К. Корреляционные функции решеточной модели многокомпонентной конденсированной среды / Ю.К. Товбин //Журн. физич. химии.-1981. -Т.55. -№ 2. -С.273-283;

77. Bonnier, E. Modele interaction par pairs, specifique des solutions metalliques liquides binaires diluees / E. Bonnier, P.C. Desre // C.R. Acad. Sci.-1963.-V.257.-P.3404;
78. Андреев Ю.А. Электрохимия металлов и сплавов / Ю.А. Андреев - М.: ИД «Высшее Образование и Наука».-2016.- 314 с;
79. Козин, Л.Ф. Термодинамика бинарных амальгамных систем / Л.Ф. Козин, Р.Ш. Нигметова, М.Б. Дергачева - Алма-Ата: Наука Каз. ССР. - 1977.-343 с.;
80. Каплин, А.А. Теория вольтамперограмм обратимого электроокисления взаимодействующих компонентов концентратов на ртутных электродах. Регулярные растворы / А.А. Каплин, Г.В. Климачев, Г.Б. Слепченко // Журн. аналит. химии.- 1987.-Т.42, N.10. - С.1812–1816;
81. Климачев, Г.В. Теория электроокисления сложных амальгам / Г.В. Климачев, Г.Б. Слепченко // Электрохимия.- 1992.-Т.44.-№6.- С.119-125;
82. Hardy, H.K. A “sub-regular” solution model and its application to some binary alloy / H.K. Hardy // Acta metallurgica/-1953. -V.1. -P.202;
83. Leach, J.S.L /// Adv. Phys.–1967. –V.16. -P.479;
84. Физическая химия металлургических расплавов. // Труды Института металлургии УНЦ АН СССР. -1969. -№18. -307 с.;
85. Дмитриев, С.В. Изучение кинетики разупорядочения в рамках двумерной модели сплава / С.В. Дмитриев, Э.В. Козлов, Н.В. Ломских, М.Д. Старостенков // Изв. вузов. Физика. 1997. -№3. -С.73–80;
86. Халиков, А.Р. Влияние стехиометрии на энергии бинарных сплавов в разупорядоченном состоянии и после отжига / А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. -2011. -Т.8, -N.2. -С.44–48;
87. Львов, П.Е. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов,

- содержащих наноразмерные преципитаты / П.Е. Львов, В.В. Светухин А.В. Обухов // Физика твердого тела. -2011. -Т.53, -№2. -С.394-399;
88. Маршаков, И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю.Кондрашин, Г.А. Боков – Воронеж: Изд-во Воронежского университета. -1988. -205 с.;
89. Козадеров, О.А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов / О.А. Козадеров, А.В. Введенский – Воронеж: «Научная книга». 2014. -287 с;
90. Слепушкин, В.В., Рублинецкая Ю.В., Мощенская Е.Ю. Закономерности анодного растворения сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в условиях локального электрохимического анализа / В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская // Хим. и хим. технол. –2005. –Т.48, –№10. –С.110;
91. Рублинецкая, Ю.В. Закономерности анодного растворения сплавов с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами в условиях локального электрохимического анализа / Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.Ю. Мощенская // Хим. и хим. технол. –2005. –Т.48. –№10. –С.122;
92. Введенский, А. В. Анодная хронопотенциометрия бинарного сплава с учетом движения межфазной границы / А.В. Введенский, Ю.А. Стекольников, Н.Н. Прохорова – Воронеж. ун-т. Воронеж. – 1982. -10с. (рукопись деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 27января. 1983г., №115хп – Д83);
93. Козадеров, О.А. Селективное растворение гомогенных сплавов в режиме нестационарной твердофазной диффузии / О.А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. -2008. -Т.10, -№2. -С.109—121;
94. Козадеров, О.А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении / О.А. Козадеров,

- О.А. Королева, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. –Т.45, -№3. –С.259-264;
95. Колпакова, Н.А. Закономерности электроконцентрирования и электроокисления осадков платиновых металлов и их определение методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье / Н.А. Колпакова // Авт. Докт. дис. 1996 г;
96. Shekhovtsova, N.S. Estimation of the composition of electrolytically prepared intermetallic bismuth–platinum deposits / N.S. Shekhovtsova, T.S. Glyzina, S.V. Romanenko, N.A. Kolpakova // Journal of Solid State Electrochemistry. -2012 -Vol.16 -№.7 -P.2419-2423;
97. Глызина, Т.С. Изучение фазовой структуры и элементного состава электролитического осадка золото-висмут / Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова // Материалы I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Новосибирск, 2009. -С.189;
98. Брайнина, Х.З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман – М.: Химия. -1982. –298 с;
99. РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. – Введ. 2005–01–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. –75 с.;
100. Смирнов Н.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений / Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский - М.: Наука, 1965;
101. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э.М. Юлакова - Мир, 1980. -278 с.;
102. Брайнина, Х.З. Сенсор для определения электроположительных элементов / Х.З. Брайнина, Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шалыгина // Журн. аналит. химии. -2002. -Т.57, -№10. -С.1116-1121;
103. Колпакова, Н.А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото / Н.А. Колпакова, Э.В.

- Горчаков, Э.М. Габдурахманова, Т.С. Глызина // Журнал структурной химии. -2010. -Т.51, -№5. -С.203-208;
104. Вол, А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган -Т. 4. –М.: Наука, –1979. –576 с.;
105. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т: Т.1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение. –1996. –992 с.;
106. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург - М.: «Янус-К». -1997. -384с.;
107. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред.акад. В.Н. Кондратьева. М.: Наука. - 1974. -351 с.;
108. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. -1963. -Т.2. -1086 с.;
109. Колпакова, Н.А. Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления ртути из бинарных сплавов / Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко, Ю.А. Оськина // Сборник трудов второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск 21–25 сентября 2015 года. Новосибирск: НГУ. -С.188-192;
110. Мансуров, Г.Н. Электрохимия тонких металлических пленок / Г.Н. Мансуров, О.А. Петрий. Монография. -М.: МГОУ, 2011. -351 с.;
111. Полинг, Л. Химия / Л. Полинг, П. Полинг : Мир, 1978. – 683 с;
112. Бокрис, Д. Современные проблемы электрохимии / Д. Бокрис, Б. Комуэл // Пер. англ. под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1971. - 450 с.;
113. Захаров, М.С. Методы исследования электродных процессов в гальванотехнике / М.С. Захаров - Тюмень. -2006. -239 с;
114. Колпакова, Н.А. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии / Н.А. Колпакова, Э.В.

- Горчаков, Д.М. Карачаков // Журнал аналитической химии. –2009. – Т.64. –№1. –С.52-56;
115. Быховский, Л.З. О проблеме попутного получения золота из нетрадиционных источников / Л.З. Быховский, А.В. Лушаков, Е.М. Эпштейн, К.В. Яблоков // Минеральные ресурсы России. –1999. –№6. – С.35-39;
116. Информационно-аналитические материалы по добыче и производству МПГ Электронный ресурс. М.: ОАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель», 2012. - Режим доступа: <http://www.nornik.ru/investor/fact/>
117. Коробейников, А.Ф. Золото и платиновые металлы в медно-молибден-порфировых месторождениях / А.Ф. Коробейников, А.И. Грабежев // Журнал Известия Томского политехнического университета. -2003. -Т.306. -№5;
118. Вайсбурд, С. Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов / С.Е. Вайсбурд - М.: Metallurgia, 1996. -304 с.;
119. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Под ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. Москва, УРСС, 2003. -592 с.;
120. Митькин, В.Н. Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб / В.Н. Митькин, С.Б. Заякина, В.Г. Цимбалист // ЖАХ. -2003. Т58. -№1. -С.22–33;
121. Барышников, И.Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник / И.Ф. Барышников, Н.Н. Попова, В.А. Оробинская - М.: Metallurgia, 1978. -432 с.;
122. Варшал, Г.М. О механизме концентрации благородных металлов углеродистым веществом пород / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, В.Я.

- Кощеева // Совещ. "Геология и генезис месторождений платиновых металлов". Москва. -1992. -Тез. докл. Москва. -1992. -С.47;
123. Кингстон, Г.М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси - М.: Мир, 1991. -333 с.;
124. Кубракова, И.В. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин, И.В. Плетнев, О.Б. Моходоева, В.А. Морозова, К.С. Хачатрян // Методы и объекты химического анализа. -2006. -Т.1. -№1. -С.27-34;
125. Земсков, С.В. Окислительное фторирование при вскрытии и анализе золотосодержащих материалов / С.В. Земсков, В.Н. Митькин, В.Г. Торгов, А.Н. Глинская // Журн. аналит. химии. -1983, -Т.38, -№1. -С.38-41;
126. Жерин, И.И. Исследование растворения металлического иридия в тетрафторобромате калия / И.И. Жерин, В.В. Зюбанова, В.В. Шагалов и др. // Цветные металлы. -2010. -№5 -С.76-78;
127. Жерин, И.И. Исследование процесса синтеза тетрафторобромата калия фторированием бромида калия элементарным фтором / И.И. Жерин, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов и др // Известия вузов. Физика. - 2010. -Т.11(2). - С.123-127;
128. Митькин, В. Н. Физико-химические основы использования окислительного фторирования при разложении и анализе содержащих благородные металлы продуктов / В.Н. Митькин, С.В. Земсков // Благородные металлы: химия и анализ. Новосибирск, 1989. -С.30-64;
129. Белоусов О.В. Цветные металлы / О.В. Белоусов, Л.И. Дорохова, Т.И. Чмышкова, А.М. Жижаев -2005. -№3, -С.13-15;
130. Кононова, О.Н. Способ разделения платины (II, IV) и родия (III) в солянокислых водных растворах / О.Н. Кононова, А.М. Мельников // Патент РФ №2439175. Оpub.: 10.01.2012. Бюл. №1;

131. Смагунова, А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова - Ростов-на-Дону: «Феникс», 2012. 348с.