

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2017

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

Официальные оппоненты: Сапрыкин Анатолий Ильич,
доктор технических наук,
Институт неорганической химии
им. А.В.Николаева СО РАН (г.Новосибирск),
заместитель директора по науке
Скворцова Лидия Николаевна,
кандидат химических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(г.Томск), доцент кафедры аналитической
химии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный
университет» (г.Красноярск)

Защита состоится «15» декабря 2017 г. в 14.30 час. на заседании
диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет» по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, аудитория 301

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической
библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского,
53 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>

Автореферат разослан «___» октября 2017 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.269.04

Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности является тенденция к широкому вовлечению в промышленное использование месторождений с более бедными и сложными по составу рудами. Все чаще включают 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. 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 перевода анализируемой пробы в раствор, низкие содержания определяемых элементов в пробе. 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.

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, 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 графитового электрода не удается. Процесс электровосстановления родия (III) на графитовом электроде 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 графитового

электрода 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, модифицированного висмутом.
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 (автоклавно-микроволновое вскрытие при воздействии температур и давления) 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 0,14В, 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 модифицированного висмутом ГЭ в два раза выше, чем чувствительность определения золота по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Au_2Bi , что обусловлено составом ИМС, образующегося на поверхности ГЭ на стадии предэлектролиза (Au_2Bi).

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 ГЭ 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 пробоподготовки для определения золота и родия методом ИВ в минеральном сырье.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамический метод расчета равновесных потенциалов металл-сплав в приближении теории регулярных растворов.

2. Сравнение рассчитанного равновесного потенциала металл-сплав 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 металл-сплав 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. Сравнение методик и определение оптимального способа вскрытия проб минерального сырья, содержащего золото и родий: путем кислотного разложения руды в “закрытой системе” в микроволновой печи (автоклавное микроволновое вскрытие при воздействии температур и давления) и при сплавлении с тетрафтороброматом калия.

5. Интервалы определяемых содержаний золота и родия разработанных методик ИВ-определения золота и родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

Личный вклад автора заключался в систематизации литературных данных по теме диссертационной работы, в постановке целей и задач исследования, в экспериментальных исследованиях по разложению проб минерального сырья, выбору способа выделения золота и родия из сложной матрицы пробы и выбору условий ИВ-определений золота и родия на

графитовом электроде, модифицированном 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 с помощью методов математической статистики 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 конференции 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); Всероссийском научно-практическом семинаре 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 тезиса 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В **первой главе** (обзор литературы) проведены систематизация и анализ литературных данных по электрохимическому поведению висмута (III), золота (III) и родия (III). Рассмотрены металлы-модификаторы углеродсодержащих электродов при определении элементов платиновой группы методом ИВ. Рассмотрены термодинамические особенности селективного электроокисления компонента из бинарного сплава, методы расчета парциальной теплоты образования сплава и равновесного потенциала металл-сплав. В заключение литературного обзора поставлены задачи исследований.

Во **второй главе** диссертации приведены данные об используемых в работе реактивах. Описаны характеристики прибора, применяемого для ИВ-определения содержания компонентов в растворах. Приведены методики приготовления рабочих растворов. Описаны методы вскрытия проб. Приведены расчеты показателей правильности методики.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей электроокисления компонентов из сплавов висмут-золото, висмут-родий, осажденных на поверхность графитовых электродов.

Для исследования бинарных осадков на основе золота в данной работе следовало подобрать модификатор, с которым золото может образовывать интерметаллические соединения. В качестве металла-модификатора нами предложено использовать висмут. Электроосаждение сплава висмут-золото проводилось из растворов, содержащих висмут (III) и AuCl_4^- на поверхность ГЭ в режиме «in situ» при потенциале электроконцентрирования минус 1,0 В. Характерные вольтамперные кривые электроокисления бинарных осадков

висмут-золото с поверхности ГЭ представлены на рисунке. 1.

Как видно из рисунка, при электроокислении осадка висмут-золото на вольтамперных кривых наблюдаются три пика. Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в электролите 1 М HCl наблюдается при потенциале минус 0,05 В; пик при потенциале + 0,8 В совпадает с пиком электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ; пик при потенциале плюс 0,15 В, ток которого зависит как от концентрации ионов золота (III) в растворе, так и от концентрации ионов висмута (III).

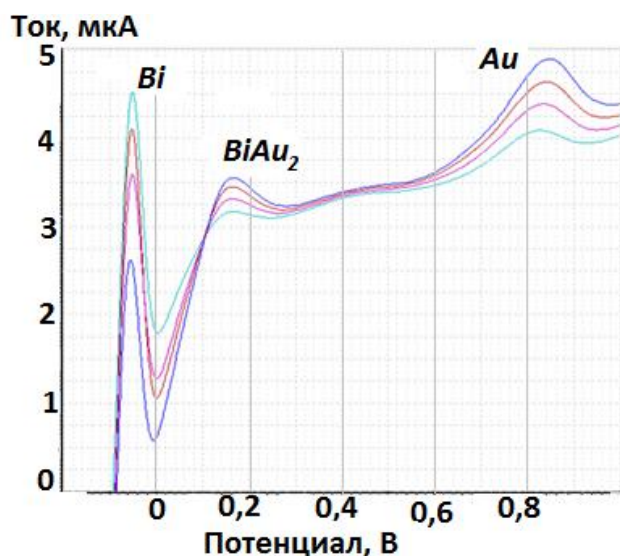


Рисунок. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золото с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1М HCl, $E_{\text{Э}} = -1,0 \text{ В}$, $\tau_3 = 100 \text{ с}$, $v = 30 \text{ мВ/с}$, $C_{\text{Bi}^{3+}} = 100 \text{ мг/л}$; $C_{\text{Au}^{3+}} = 0,02 \text{ мг/л}$; 0,04 мг/л; 0,06 мг/л; 0,08 мг/л.

Рассчитан равновесный потенциал сплава висмут-золото в приближении теории регулярных растворов. Смещение равновесного потенциала сплава при образовании на электроде твердого раствора или ИМС в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{\text{см}} = 0$) можно рассчитать по соотношению:

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

где E_p — равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E_p^{\text{см}}$ — равновесный потенциал сплава; $\Delta H_{\text{см}}$ — 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 сплава рассчитывается по формуле:

$$E_{\text{A}^{z+}/\text{A-B}}^p = E_{\text{A}^{z+}/\text{A}}^p - \Delta E \quad (2)$$

Интегральную теплоту смешения компонентов в приближении теории регулярных растворов можно рассчитать по соотношениям:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta \bar{H}_1^\infty \cdot X_1 \cdot (1 - X_1), \quad (3)$$

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = z[\varepsilon_{12} - 1/2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})], \quad (4)$$

где ε – энергии разрыва химических связей. Энергии разрыва химических связей висмут-золото, висмут-висмут, золото-золото выбраны нами из литературных

данных: $\varepsilon_{\text{Bi-Au}} = 296596,4$ Дж/моль ; $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 229040$ Дж/моль ;

$\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200406$ Дж/моль .

Рассчитанное по соотношению (4) значение парциальной теплоты смешения висмута с золотом ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) при $z=5$ равно 245620 Дж/моль. Теплота смешения висмута и золота, рассчитанная по формуле (3), равна 54306,6 Дж/моль. Смещение равновесного потенциала висмута из ИМС с золотом, рассчитанное по формуле (2) составило минус 0,017 В. Равновесный потенциал Bi^{3+}/Bi равен - 0,007 В. Рассчитанный по соотношению (2) равновесный потенциал сплава висмута с золотом равен 0,01 В х.с.э. Экспериментально наблюдаемый пик селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 на 0,14 В более положителен, чем равновесный потенциал $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Au})$. Такое перенапряжение для процесса селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 характерно для необратимо протекающих процессов. Полученный результат не противоречит литературным данным и позволяет утверждать, что дополнительный анодный пик при $E_{\text{на}}=0,15$ В связан с селективным электроокислением висмута из ИМС Au_2Bi . Так как ток пика при потенциале 0,15 В зависит от концентрации ионов золота (III) при постоянной концентрации модификатора ГЭ (висмута), то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержания золота наряду с пиком электроокисления золота с поверхности ГЭ, который имеет потенциал 0,8 В в 1М HCl.

Для ответа на вопрос, как лучше определять золото, используя ГЭ или модифицированный ГЭ, были исследованы зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности немодифицированного ГЭ (прямая 1), токов селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 (прямая 2) и токов электроокисления золота (прямая 3) с поверхности модифицированного висмутом ГЭ от концентрации ионов золота (III) в растворе. Как видно из полученных данных, отношения тангенсов углов наклона калибровочных прямых (прямая 1- прямая 2 и прямая 2 – прямая 3) равны двум. Это говорит о том, чувствительность определения золота по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом, в два раза больше, чем по пику селективного электроокисления

висмута из ИМС BiAu_2 , и в четыре раза больше, чем по пику электроокисления золота с поверхности немодифицированного ГЭ.

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

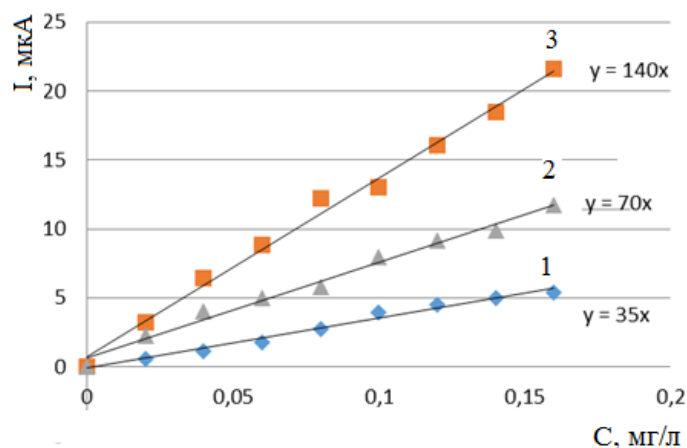


Рис.2. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе: 1- токи электроокисления золота с поверхности ГЭ; 2- токи селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 . 3 - токи электроокисления золота с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом.

Выбирая модификатор, нужно стремиться выбрать такой, который или не образует никаких соединений с определяемым элементом, или образует такое ИМС, когда мольная доля модификатора в ИМС больше, чем мольная доля определяемого элемента в ИМС.

Для изучения возможности ИВ-определения родия (III) по дополнительным пикам, возникающим на вольтамперной кривой при электроокислении висмута из бинарного сплава родий-висмут, осажденного на поверхность ГЭ, были проведены исследования 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. Характерные вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-родий в растворе 1 М HCl , представлены на рис. 3. На вольтамперной кривой электроокисления осадка наблюдается несколько пиков. Пик при потенциале -0,05 В соответствует процессу электроокисления висмута, осажденного на поверхность ГЭ. Пик при потенциале +0,5 В, являющийся пиком электроокисления кислорода, адсорбированного на родии, частично перекрывает пик, наблюдаемый при потенциале 0,2 В.

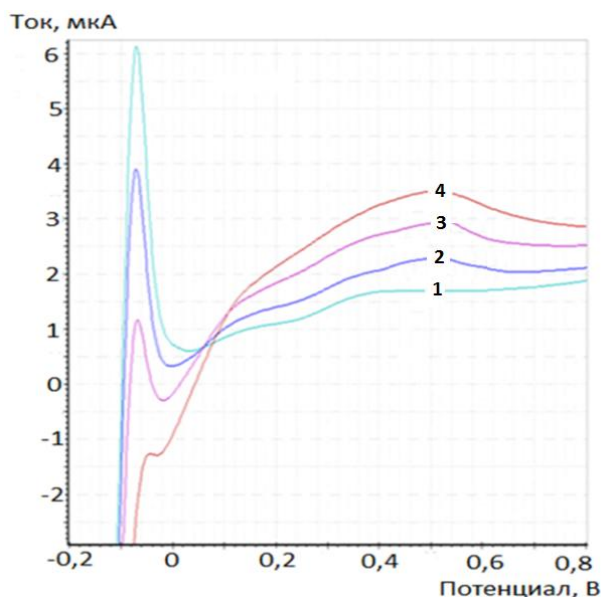


Рис. 3. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-родий с поверхности ГЭ.

Условия опытов: фон 1 М НСl, 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.

Для фиксирования более четкого аналитического сигнала при потенциале 0,2 В был изучен процесс электроокисления осадка висмут-родий на фоне 1М КSCN.

Характерные вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-родий с поверхности графитового электрода, осажденного из раствора 1М КSCN, представлены на рис. 4.

Пик при потенциале - 0,1 В соответствует процессу электроокисления водорода, адсорбированного на родии. Пик при потенциале - 0,01 В соответствует процессу электроокисления висмута, осажденного на поверхность ГЭ в растворе 1М КSCN. Пик при потенциале +0,23В в литературе не описан. Нами было высказано предположение, что этот пик обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из новой фазовой структуры осадка висмут-родий.

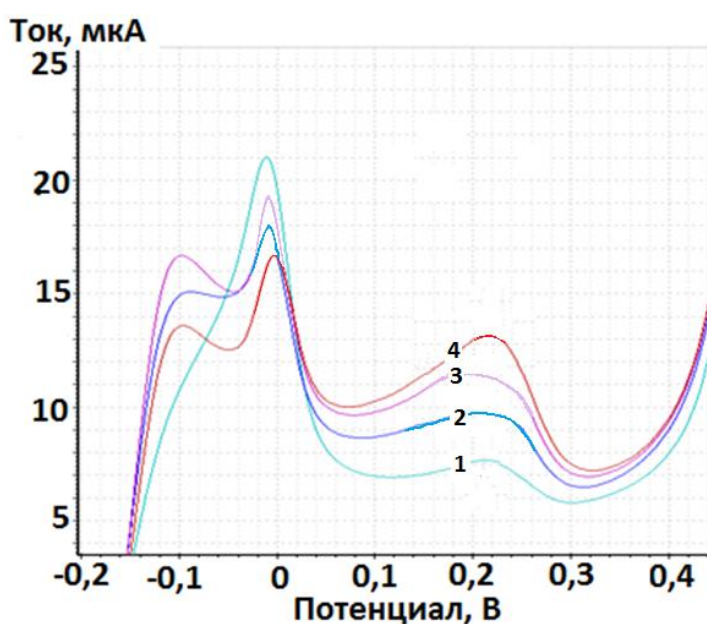


Рис.4. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-родий с поверхности ГЭ.

Условия опытов: фон 1 М КSCN, 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.

Изменение энергии при образовании сплава висмут-родий оценили по модели «парного взаимодействия» для $z=5$ в приближении теории регулярных растворов:

$$\Delta H_{см} = z_{Bi} \cdot n_{Bi} \cdot \frac{r_{Bi}}{r_{Rh}} \left[\varepsilon_{Bi-Rh} - \frac{\varepsilon_{Rh-Rh}}{2} \right] - z_{Bi} \cdot n_{Bi} \cdot \frac{\varepsilon_{Bi-Bi}}{2}, \quad (6)$$

где $r_{Bi} = 1,82 \text{ \AA}$, $r_{Rh} = 1,34 \text{ \AA}$ – атомные радиусы металлов, $z_{Bi} = 5$ – координационное число висмута для поверхностных осадков, n – число атомов висмута в сплаве. В таблице 1 приведены данные по теплотам смешения компонентов для различных ИМС висмута с родием.

Таблица 1. Рассчитанные значения теплоты смешения висмута и родия для разных ИМС

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

Полученные данные позволяют рассчитать смещение равновесного потенциала висмута из родий-висмутовых сплавов по уравнению (1). В растворе 1М KSCN висмут находится в виде комплексов $Bi(SCN)^{2+}$. Равновесный потенциал Bi^{3+}/Bi равен минус $-0,007 \text{ В}$. Равновесный потенциал сплава висмут-родиевого электрода для различных ИМС родия с висмутом рассчитали по формуле (2). Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные по формуле (1) значения смещения равновесного потенциала родий-висмутовых сплавов и смещение потенциалов селективного электроокисления висмута из ИМС.

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

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

Ток анодного пика электроокисления при $E=+0,23$ В зависит как от концентрации ионов родия (III), так и от концентрации ионов висмута (III). 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) методом ИВ остается его определение по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi.

В 4 главе рассмотрены возможности определения ионов золота (III) и родия (III) методом инверсионной вольтамперметрии (ИВ), приведены характеристики объектов исследования, описаны методики пробоподготовки для определения золота и родия методом инверсионной вольтамперметрии в минеральном сырье, приведены результаты ИВ-определения золота и родия в минеральном сырье.

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

Известно, что определению золота (III) методом ИВ мешают все благородные металлы, которые могут присутствовать в пробе, так как все платиновые металлы образуют с золотом на поверхности ГЭ электролитические осадки в виде твердых растворов. Образование твердых растворов золота с другими платиновыми металлами на поверхности ГЭ искажает форму анодных вольтамперных кривых золота и мешает его определению методом ИВ. Поэтому ИВ-определение золота в минеральном сырье возможно только после его выделения из матрицы пробы.

Особую сложность в анализе представляют руды, содержащие родий. Для растворения руд, содержащих золото и родий, нами были исследованы следующие способы растворения: кислотное, микроволновое, окислительное сплавление с тетрафтороброматом калия.

Оценка однородности результатов анализа проб после их растворения

по критерию Кохрена показывает, что отношение $G = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2}$ для

всех опытов меньше табличного ($G_{\text{табл}}=0,781$). Это говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений. Однако в дальнейшем для растворения проб был выбран микроволновый метод с использованием комплекса «Mars-5», который является менее трудоемким.

Методика разложения пробы, содержащей золото.

К навеске руды массой 50 мг, помещенной в автоклав, добавляли 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Вскрытие пробы проводили 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 автоклава отфильтровывали через фильтр "синяя лента" в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывали фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводили объем до метки. Полученный раствор переносили в делительную воронку, приливали 10 мл диэтилового эфира и проводили экстрагирование золота (III) два раза. После расслаивания (эфирный слой сверху) кислотный раствор сливали обратно в колбу, а диэтиловый эфир (экстракт) промывали бидистиллированной водой, встряхивая несколько раз смесь в делительной воронке. Промытый эфир сливали в кварцевый стакан и при слабом нагревании выпаривали до влажного осадка. К остатку приливали 1 мл 6M HCl, который выпаривали до минимального остатка (порядка 0,5 мл), доводили объем раствора до 10 мл бидистиллированной водой и определяли содержание золота (III) методом ИВ на фоне 1M HCl с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

Руды, содержащие родий, относятся к одним из самых трудно вскрываемых объектов. Для разложения пробы, содержащей родий, метод кислотного разложения неэффективен, так как он не обеспечивает полного перехода родия в раствор. Поэтому вскрытие родий-содержащих проб проводили только методом микроволнового разложения или разложения с применением окислительного сплавления с KBrF₄. Оценка однородности результатов анализа проб после их растворения по критерию Фишера показывает, что величина критерия Фишера для всех опытов меньше табличного. Это говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений. В дальнейшем для вскрытия проб использовали микроволновую методику, в которой температурно-временной режим второй ступени нагрева был изменён.

Методика разложения пробы, содержащей родий.

К навеске руды массой 50 мг, помещенной в автоклав, добавляли 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Вскрытие пробы проводили в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб с помощью прибора «Mars-5» за

один цикл по следующему температурно-временному режиму: 90°C - 30 мин и 180°C - 2 часа.

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°C и оставляли до полного выделения гидратов. Осадок гидратов отмывался горячей водой (соотношение ж:т = 2:1) при интенсивном перемешивании и температуре 80°C. 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 приводили в контакт с предварительно набухшим анионитом АВ-17-8 в хлоридной форме массой 1 г при перемешивании. Десорбцию с анионита осуществляли в два этапа. По истечении 24 ч анионит отделяли от раствора фильтрованием и добавляли к нему 10 мл 2 М раствора NH₄SCN для извлечения платины. Затем через 24 ч раствор отделяли от анионита и приливали к последнему 10 мл 2 М раствора HCl для извлечения родия. Полученный раствор анализировали на содержание родия методом ИВ.

Проверку правильности методики ИВ-определения золота в минеральном сырье проводили методом “введено-найдено”. В пробу с содержанием золота <0,0001 г/т вводили добавку стандартного раствора золота и определяли содержание золота методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом (таблица 3).

Таблица 3. Результаты ИВ-определения содержания золота после введения ионов золота (III) в раствор 1М HCl(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

Правильность методики ИВ-определения золота в минеральном сырье также проверена путем сравнения данных, полученных методом ИВ и данных, приведенных в паспорте на стандартный образец (таблица 4).

Таблица 4. Проверка правильности методики ИВ-определения золота в минеральном сырье путем сравнения результатов анализа и данных СО (n=10; P = 0,95)

Объект анализа	Содержание золота в СО, г/т (по паспорту на СО)	Найдено золота, г/т
Стандартный образец РВЗ-8	0,210±0,042	0,170±0,034
Стандартный образец РВМ-6	0,410±0,082	0,360±0,072
Стандартный образец ШТ-1	1,62±0,32	1,48±0,30

Правильность определения содержания золота методом ИВ проверялась путем сравнения результатов определения золота в рудах различного состава и данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (таблица 5).

Как следует из таблицы 5, результаты определения золота в этом типе минерального сырья достаточно хорошо согласуются с данными, полученными методом ААС.

Таблица 5. Проверка правильности методики ИВ-определения золота в рудах путем сравнения результатов анализа методом ИВ и методом ААС (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 аляскистовые	(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)

Проверку правильности методики ИВ-определения родия в минеральном сырье проводили методом “введено-найденно”. В пробу с содержанием родия <0,0001 г/т вводили добавку стандартного раствора

родия и определяли содержание родия методом ИВ по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с родиём (таблица 6).

Таблица 6. Результаты ИВ-определения содержания родия после введения ионов родия (III) в раствор 1М KSCN (n=10; P = 0,95)

Введено родия, г/г	Найдено родия, (X _{ср}), г/г
0,002	0,0015 ± 0,0004
0,020	0,016 ± 0,003
0,060	0,056 ± 0,003
0,100	0,085 ± 0,001
0,50	0,47 ± 0,04
1,00	0,92 ± 0,05

Правильность методики ИВ-определения родия в минеральном сырье проверена также с помощью сопоставления результатов анализа стандартных образцов (СО), содержащих известные количества родия (таблица 7).

Таблица 7. Проверка правильности методики ИВ-определения родия в минеральном сырье путем сравнения результатов анализа и данных в СО (n=10; P = 0,95)

Объект анализа	Содержание родия в СО, г/г (по паспорту на СО)	Найдено родия, г/г
Стандартный образец РВЗ-8	0,340±0,068	0,300±0,060
Стандартный образец РПТ-7	0,400±0,080	0,340±0,072
Стандартный образец ШТ-1	3,20±0,64	2,60±0,52

Таблица 8. Проверка правильности методики ИВ-определения родия в рудах путем сравнения результатов анализа методом ИВ и методом ААС (n=10; P = 0,95)

Материал пробы	Результаты анализа	
	Метод ИВ, г/г	Метод ААС, г/г
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)

Правильность определения содержания родия методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом, проверена путем сравнения результатов определения родия методом ИВ с данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (таблица 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 золота по пику его электроокисления с поверхности модифицированного висмутом ГЭ в 4 раза больше, чем с поверхности немодифицированного ГЭ, и в два 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 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 вольтамперной кривой наблюдается дополнительный анодный пик при потенциале 0,23 В, ток которого зависит как от концентрации ионов висмута (III), так 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».

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. Резкстракцию 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 ГЭ, модифицированного висмутом 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи

1. **Дьяченко, Е.Н.** Проблемы выбора металлов-модификаторов графитовых электродов для инверсионной вольтамперометрии / Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко // Известия Академии наук. Серия химическая. Москва: Изд-во журнала “Известия Академии наук. Серия химическая”, 2017. -№ 7. С.1131-1137.
2. **Дьяченко Е.Н.** Термодинамика процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов / Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко // Вестн. Том. Гос. ун-та. Химия. -2017.-№8.-С.59.
3. **Dyachenko, E.N.** Determination of rhodium content by the method of Stripping voltammetry in ores and technogenic raw materials/ N.A. Kolpakova, E.N. Dyachenko // MATEC Web of Conferences, 2016. V.85.: Chemistry and Chemical Technology in XXI Century (CCT 2016).
4. **Dyachenko, E.N.** Determination of Platinum Metals in Carbonaceous Mineral Raw Materials by Stripping Voltammetry/ E.N. Dyachenko, N.A. Kolpakova, Ya.A. Oskina, A.Y. Pshenichkin // Procedia Chemistry. 2015. V. 15: Chemistry and Chemical Engineering in XXI century (CCE 2015). P. 335-341.
5. **Дьяченко, Е.Н.** Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом / Е.Н. Дьяченко, Н.А. Колпакова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. Иваново: Изд-во Ивановского государственного химико-технологического университета, 2014. Т. 57, № 11. С.10-12.
6. **Dyachenko, E.N.** Determination of Gold by Stripping Voltammetry in Platinum Gold Ore Mineral Raw Materials on Grafite Electrode Modified by

Bismuth / E.N. Dyachenko, N.A. Kolpakova, Ya.A. Oskina // *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10: XV International Scientific Conference "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" dedicated to Professor L.P. Kulyov, 26–29 May 2014, Tomsk, Russia. P. 47-50.

Тезисы:

1. **Дьяченко, Е.Н.** Модифицированные металлами графитовые электроды в электрохимических методах анализа/ Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко, Ю.А. Оськина, А.Б. Шашков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016, Екатеринбург/ Уральское отделение Российской академии наук; под ред. О.А. Кузнецовой. – Екатеринбург, 2016. Т.4. С.204.
2. **Дьяченко, Е.Н.** Определение родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения родия с висмутом / Е.Н. Дьяченко, Н.А. Колпакова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г.Томск. 2016. С.230-231.
3. **Дьяченко, Е.Н.** Определение платиновых металлов по пикам селективного электроокисления элементов из бинарных сплавов / Ю.А. Оськина, Е.Н. Дьяченко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, 25-29 мая 2015 г., г.Томск. 2015. Т. 1. С. 227-228.
4. **Дьяченко, Е.Н.** Влияние размеров наночастиц металлов в электролитических осадках на процессы их селективного электроокисления / Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко // Проблемы метрологии нанопорошков и наноматериалов: сборник тезисов докладов Всероссийского научно-практического семинара с международным участием, 23-26 сентября 2015 г., Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). — Томск: Изд-во ТПУ, 2015. С. 41-42.
5. **Дьяченко, Е.Н.** Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления ртути из бинарных сплавов / Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко, Ю.А. Оськина // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: второй международный симпозиум, 21-25 сентября 2015 г., Новосибирск. 2015. С. 189-192.

6. **Дьяченко, Е.Н.** Влияние размеров наночастиц металлов в электролитических осадках на процессы их селективного электроокисления / Н.А. Колпакова, Г.Н. Носкова, Е.Н. Дьяченко, Э.М. Устинова // Сборник тезисов докладов Всероссийского научно-практического семинара с международным участием 23-26 сентября 2015 года. Томск: Томский политехнический университет. С.42-43
7. **Дьяченко, Е.Н.** Вольтамперометрическое определение золота на графитовом электроде, модифицированном висмутом. Voltammetric determination of gold on a graphite electrode modified with bismuth / Е.Н. Дьяченко, Н.А. Колпакова // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 22-25 апреля 2014г. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 350-352.
8. **Дьяченко, Е.Н.** Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом / Е.Н. Дьяченко, Н.А. Колпакова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 26-29 мая 2014 г. Т. 1. С. 183-185.
9. **Дьяченко, Е.Н.** Определение содержаний Pt и Rh методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудном минеральном сырье / Н.А. Колпакова, Ю.А. Оськина, Е.Н. Дьяченко, А.Б. Шашков // Материалы докладов X Всероссийской научной конференции с международным участием 12-17 сентября 2016 года. Барнаул: Алтайский Государственный университет. С.81.