

На правах рукописи

**Оськина Юлия Александровна**

**ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ В  
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СВИНЦОМ  
ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Колпакова Нина Александровна**

Официальные оппоненты: **Лосев Владимир Николаевич**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», старший научный сотрудник  
госбюджетной темы ГХ-4

**Шелковников Владимир Витальевич**  
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра  
аналитической химии, доцент

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «19» декабря 2018 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория, e-mail: tvn@tpu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru:7777/council/911/worklist>

Автореферат разослан

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

И.О. Ученого секретаря  
диссертационного совета  
Д 212.269.04



Г.Б. Слепченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Многие годы главными источниками получения родия были месторождения самородной платины и сульфидные медно-никелевые руды. Однако в последние годы в промышленную разработку стали вовлекаться комплексные золото-платиноидные руды неясного промышленного значения. Поиск и разведка полезных ископаемых и совершенствование технологии извлечения металлов платиновой группы, в частности родия, из руд возможна лишь путем разработки новых аналитических методик современного химического анализа, обеспечивающих определение платиновых металлов в широком диапазоне концентраций с высокой точностью и воспроизводимостью. Содержание платиновых металлов в рудах, и хвостах обогащения варьируется от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  масс. %.

На сегодняшний день определение родия можно проводить многими высокочувствительными методами анализа, такими как атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), инверсионная вольтамперометрия (ИВ) и др.

Прямое определение родия методом ИВ на графитовых электродах (ГЭ) невозможно. Электроокисление осадков родия происходит при более электроположительных потенциалах, чем 1 В, и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Аналитический сигнал, зависящий от концентрации ионов Rh (III), можно получить при электроосаждении родия в сплав с более электроотрицательным металлом, металлом-модификатором, электроокисление которого из бинарного осадка наблюдается в области рабочих потенциалов графитовых электродов.

Известны работы по определению родия в системах ртуть-родий и висмут-родий. Методика ИВ-определение родия по пикам электроокисления ртути из электролитических осадков ртуть-родий имеет низкий предел определений ( $C_{lim} = 0,1$  г/т). Определение родия по пикам электроокисления висмута из бинарного осадка висмут-родий проводят на фоне 1 М KSCN, что приводит к трудностям на стадии пробоподготовки.

В представленной работе при ИВ-определении родия нами рекомендован в качестве металла-модификатора свинец.

## **Цель работы**

Изучить особенности электрохимического поведения бинарного электролитического осадка свинец-родий в хлоридных средах на графитовых электродах и разработать инверсионно-вольтамперометрическую методику определения родия в минеральном сырье.

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

1. Исследовать процессы электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-родий методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Изучить поверхность графитового электрода с осадком свинец-родий, используя метод сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС.
3. Установить природу всех анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-родий.
4. Рассчитать равновесный потенциал электрода  $Pb^{2+}/Pb$  (Rh) в приближении теории регулярных растворов и оценить фазовый состав анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых электроокисления осадка свинец-родий.
5. Выбрать анодный пик, имеющий аналитическое значение и позволяющий определять ионы родия (III) методом ИВ.
6. Рассчитать значение величины перенапряжения и определить лимитирующую стадию для процесса селективного электроокисления свинца из бинарного осадка свинец-родий.
7. Разработать инверсионно-вольтамперометрическую методику определения родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.

## **Научная новизна работы**

1. Установлена природа всех анодных пиков на вольтамперной кривой при электроокислении осадка свинец-родий с поверхности ГЭ, отвечающая процессу селективного электроокисления свинца из различных интерметаллических соединений с родием (ИМС).
2. Термодинамически рассчитан равновесный потенциал электрода  $Pb^{2+}/Pb$  (Rh) в приближении теории регулярных растворов. Показано, что селективное электроокисление свинца из различных ИМС с родием происходит при приблизительно равных перенапряжениях (0,075-0,087 В).
3. Показано, что пик селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  можно использовать в качестве аналитического сигнала для определения ионов

родия (III) методом ИВ.

4. По уравнению Авраами-Ерофеева проведена оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$ . Показано, что этот процесс лимитируется скоростью перехода электрона.

5. Изучено мешающее влияние компонентов матрицы минерального сырья при ИВ-определении родия.

6. Показано, что предел определения родия ( $C_{lim} = 0.003$  г/т) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  ниже, чем у существующих методик определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $BiRh$  ( $C_{lim} = 0.021$  г/т) и по пикам электроокисления ртути из ИМС с родием ( $C_{lim} = 0.1$  г/т).

7. Показана возможность оценки истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработана инверсионно-вольтамперометрическая методика определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$ .

2. Разработана экспрессная и экономичная методика пробоподготовки минеральных объектов для инверсионно-вольтамперометрического определения родия, позволяющая отделить ионы родия (III) от неблагородных и благородных компонентов пробы.

3. Установлены значения предела обнаружения ( $C_{min} = 0,001$  г/т), нижнего предела определения ( $C_{lim} = 0,003$  г/т) и диапазона определяемых концентраций ( $3 \cdot 10^{-3}$  - 3 г/т) разработанной методики ИВ-определения родия.

4. Разработан способ определения истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  для различной степени заполнения ГЭ родием.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Анализ поверхности ГЭ с осажденным бинарным электролитическим осадком свинец-родий методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС.

2. Природа анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-родий, токи которых зависят как от концентрации ионов свинца (II), так и от концентрации ионов родия (III) в растворе.

3. Термодинамическая модель расчета равновесных потенциалов для всех

ИМС бинарной системы свинец-родий в приближении теории регулярных растворов.

4. Оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС PbRh<sub>2</sub>.

5. Предел обнаружения, нижний предел определения и диапазон определяемых концентраций родия разработанной методикой. Сравнение данных характеристик с характеристиками существующих методик ИВ-определения ионов родия (III) в системах ртуть-родий и висмут-родий.

6. Способ определения истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из всех ИМС с родием. Сравнение результатов со способом определения истинной поверхности Rh-электродов по пикам адсорбции водорода.

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментальных исследований по подбору модификатора, рабочих условий методики ИВ-определения родия и способа оценки истинной поверхности электролитических осадков родия, по разработке схемы выделения и концентрирования родия из матрицы минерального сырья, а также в обработке, обобщении, обсуждении и интерпретации полученных результатов с научным руководителем.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается воспроизводимостью значений результатов исследований, сопоставимостью с литературными источниками и результатами анализа элементов в государственных стандартных образцах минеральных объектов и сравнительным анализом с методикой атомно-абсорбционного анализа.

### **Апробация работы:**

Результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2015); Втором международном симпозиуме «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Новосибирск, 2015); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016); IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Международной научно-

практической конференции «Минерагения Казахстана» (Алматы, 2017); Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2017).

### **Публикации.**

По содержанию диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 2 патента на изобретение РФ, 3 статья в журналах, индексируемых базами SCOPUS и Web of Science (один из журналов с ИФ 2,3), а также 10 докладов в трудах Международных и Всероссийских конференций.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация изложена на 88 страницах, содержит 30 рисунков, 10 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.

В **первой главе** (обзор литературы) проведен анализ литературных данных по разложению сложной матрицы минерального сырья при определении платиновых металлов. Представлен обзор методов выделения и концентрирования родия на стадии пробоподготовки. Описаны существующие методы ИВ-определения ионов родия (III) и их особенности. В заключении литературного обзора поставлены задачи исследований.

**Вторая глава** посвящена описанию используемых в работе реактивов и способу их приготовления. Приведены характеристики приборов, применяемых для проведения пробоподготовки и ИВ-определения родия.

В **третьей главе** представлены вольтамперные кривые электроокисления свинца и вольтамперные кривые электроокисления компонентов бинарной системы свинец-родий с поверхности импрегнированных полиэтиленом графитовых электродов в хлоридных средах.

В **разделе 3.1** проведены исследования по изучению процессов электроокисления осадков свинца в хлоридных средах на ГЭ. На вольтамперной кривой имеется один пик, соответствующий процессу электроокисления свинца, наблюдаемый при потенциале  $-0,55$  В (рисунок 1). Равновесный потенциал свинца, определенный по точке пересечения вольтамперной кривой при  $I=0$ , равен  $-0,6$  В. По зависимости тока пика электроокисления свинца от потенциала электроконцентрирования установлено, что предельный диффузионный ток электроокисления свинца наблюдается при потенциале  $-1,5$  В.

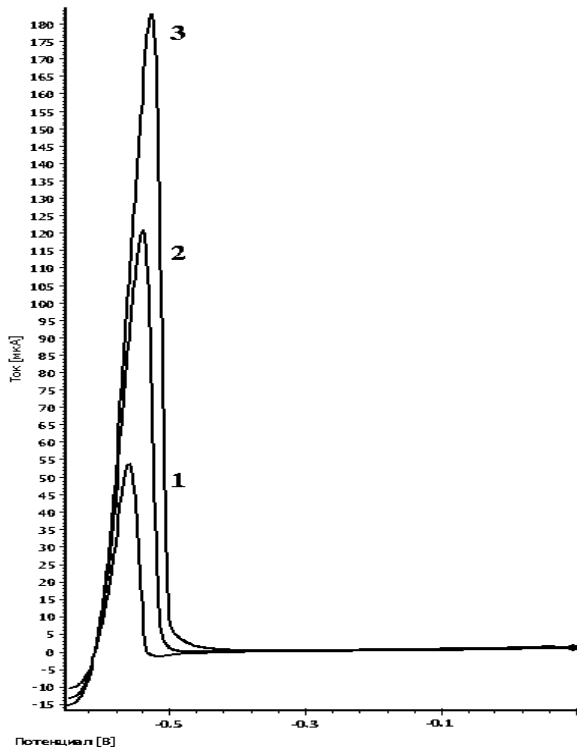


Рисунок 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления свинца. Условия эксперимента: 1М НСl,  $E_0 = -1$  В,  $\tau_0 = 120$  сек,  $\nu = 60$  В/с. Кривая 1 —  $C_{Pb(II)} = 20$  мг/дм<sup>3</sup>; кривая 2 —  $C_{Pb(II)} = 40$  мг/дм<sup>3</sup>; кривая 3 —  $C_{Pb(II)} = 60$  мг/дм<sup>3</sup>.

В [разделе 3.2](#) описаны исследования по электроконцентрированию осадка свинец-родий из раствора, содержащего ионы  $Pb^{2-}$  и  $[RhCl_6]^{3-}$  в среде 1М НСl при потенциале электролиза -1 В и электроокислению полученного осадка. Характерные анодные вольтамперные кривые представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, на анодной вольтамперной кривой появляются четыре дополнительных максимума при более электроположительных потенциалах, чем пик электроокисления свинца.

Установлено, что дополнительные анодные пики зависят как от концентрации ионов родия (III) в растворе, так и от концентрации ионов свинца (II). При постоянной концентрации ионов свинца (II) в растворе и при увеличении концентрации ионов родия (III) происходит увеличение токов анодных пиков при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В до полного исчезновения пика электроокисления свинца. Градуировочный график, построенный по токам пика при -0,30 В имеет предел, обусловленный нехваткой свинца (II) (рисунок 3.6,б).

Пик при потенциале -0,55 В соответствует процессу электроокисления свинца (II) с поверхности ГЭ. Пики при потенциалах -0,42 В, -0,30 В, -0,16 В в литературе не описаны. Путем сопоставления литературных и экспериментальных данных установлено, что максимум тока при потенциалах 0,00 В — 0,25 В соответствует процессу электроокисления водорода, адсорбированного на родии.



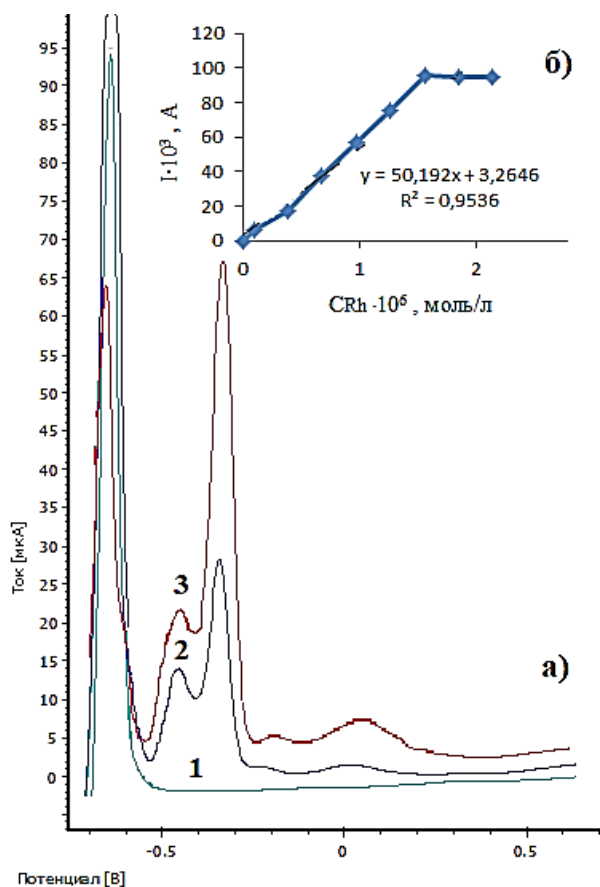


Рисунок 2. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности ГЭ.

а) Кривая 1 – фон +  $C_{Pb(II)} = 60$  мг/дм<sup>3</sup>;

кривая 2 –  $C_{Pb(II)} = 60$  мг/дм<sup>3</sup>,

$C_{Rh(III)} = 0,2$  мг/дм<sup>3</sup>;

кривая 3 –  $C_{Pb(II)} = 60$  мг/дм<sup>3</sup>,

$C_{Rh(III)} = 0,6$  мг/дм<sup>3</sup>;

б) Зависимость тока пика при потенциале -0,3 В от концентрации ионов родия (III) при концентрации ионов свинца

$C_{Pb(II)} = 60$  мг/дм<sup>3</sup>.

В литературе описано, что электроокисление элементов из сплавов происходит равномерно или избирательно (селективно). Кулонометрические исследования позволили установить, что при постоянном содержании свинца и переменном содержании родия в осадке суммарное  $Q$  под всеми пиками, кроме адсорбционного, остается постоянным. Это возможно, если дополнительные анодные пики при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением свинца из различных фазовых соединений с родием.

Раздел 3.3. посвящен оценке фазовой структуры электролитического осадка свинец-родий. Согласно данным, полученным путем изучения осадка свинец-родий на поверхности ГЭ методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС (рисунок 3), на поверхности ГЭ имеются осадки свинец-родий, образующие общую фазовую структуру. Причем содержание свинца в этой фазовой структуре превышает содержание родия.

На основании проведенных исследований высказано предположение, что природа анодных пиков при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В может быть связана с селективным электроокислением свинца из интерметаллических соединений с родием (ИМС), образованных на поверхности родиевых центров на стадии электроконцентрирования осадка свинец-родий.

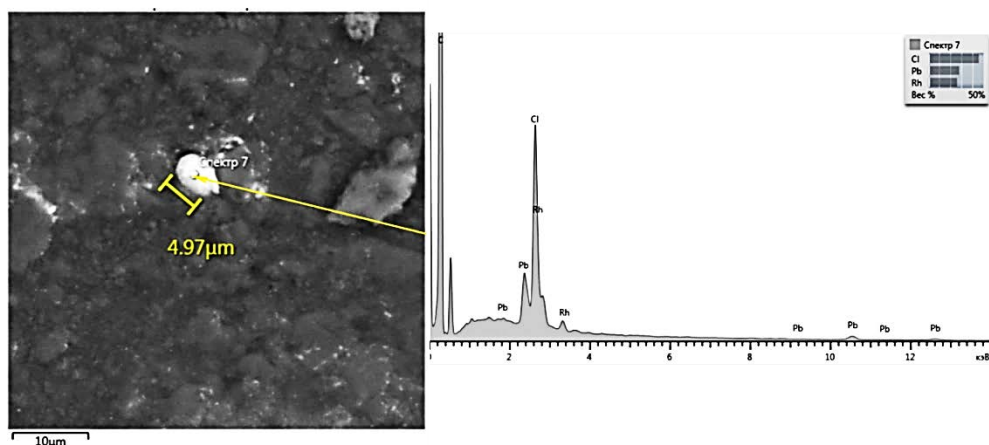


Рисунок 3. Снимок поверхности графитового электрода с электроосажденным бинарным осадком Pb-Rh, полученный методом СЭМ-ЭДС.

Рассмотрена термодинамическая модель оценки составов ИМС, образующихся при электроосаждении осадка свинец-родий на поверхность ГЭ в приближении теории регулярных растворов.

Равновесный потенциал свинца в чистой фазе отличается от равновесного потенциала свинца в сплаве с родием в соответствии с теорией регулярных растворов. Равновесные потенциалы селективного электроокисления электроотрицательного компонента (свинца) из ИМС связаны с изменением потенциала электроокисления чистого компонента соотношением:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb-Rh}}^p = E_{\text{Cl}^-/\text{PbCl}_2, \text{Pb}}^p - \Delta E_p, \quad (1)$$

где  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb-Rh}}^p$  — равновесный потенциал сплава свинец-родий;  $E_{\text{Cl}^-/\text{PbCl}_2, \text{Pb}}^p$  — равновесный потенциал свинца в чистой фазе, равный -0,6 В;  $\Delta E_p$  — сдвиг равновесного потенциала свинца при образовании на электроде ИМС с родием.

Сдвиг равновесного потенциала свинца при электроокислении его из разных по составу ИМС с родием можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E_p = E_{\text{Cl}^-/\text{PbCl}_2, \text{Pb}}^p - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb-Rh}}^p = \frac{RT}{zF} \ln X_{\text{Pb}} - \frac{(1-X_{\text{Pb}})^2}{zF} \Delta H_{\text{см}}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{см}}$  — интегральная теплота смешения компонентов в сплаве;  $X_{\text{Pb}}$  — мольная доля электроотрицательного компонента (свинца) в сплаве.

Энергию сплава образования ( $\Delta H_{\text{см}}$ ) в системе свинец-родий оценивали по модели «парного взаимодействия»:

$$\Delta H_{\text{см}} = z_{\text{Pb}} \cdot n_{\text{Pb}} \cdot \frac{r_{\text{Pb}}}{r_{\text{Rh}}} \left[ \varepsilon_{\text{Pb-Rh}} - \frac{\varepsilon_{\text{Rh-Rh}}}{2} \right] - z_{\text{Pb}} \cdot n_{\text{Pb}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Pb-Pb}}}{2}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{\text{Pb-Rh}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Pb-Pb}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Rh-Rh}}$  — энергии образования химических связей свинец-родий, свинец-свинец, родий-родий соответственно;  $r_{\text{Pb}}$ ,  $r_{\text{Rh}}$  - атомные радиусы металлов;  $z_{\text{Pb}}$  - координационное число свинца для поверхностных осадков;  $n$  - число атомов свинца в сплаве.

Фазовая диаграмма системы Pb-Rh свидетельствует о том, что свинец с родием образуют пять ИМС:  $\text{Pb}_4\text{Rh}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Rh}$ ,  $\text{Pb}_5\text{Rh}_4$ ,  $\text{PbRh}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3$ . Характеристики кристаллической структуры ИМС свинец-родий приведены в таблице 1.

Энергия разрыва химической связи свинец-свинец взята из справочника:  $\varepsilon_{\text{Pb-Pb}} = 99,95$  кДж/моль. Значение энергии разрыва связи родий-родий рассчитано по теплоте сублимации родия  $Q_{\text{субл}} = 599,117$  кДж/моль и составила 99,853 кДж/моль. Энергия связи родий-свинец была рассчитана по уравнению Полинга и равна 100,151 кДж/моль.

Результаты расчетов значений сдвига равновесного потенциала по формуле (2) для ряда интерметаллических соединений с родием и равновесные потенциалы свинца в сплаве с родием, рассчитанные по формуле (1), приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения сдвига равновесного потенциала электроокисления свинца из интерметаллических соединений с родием и равновесные потенциалы свинца в сплаве с родием.  $E_{p(\text{наPb})} = -0,6$  В.

Состав ИМС	Число атомов $n_{\text{Pb}}$	КЧ $z_{\text{Pb}}$	$r_{\text{Pb}}^*$	$r_{\text{Rh}}^*$	$\Delta H_{\text{см}}$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{расч}}$ , В	$E_{\text{расч}}$ , В
$\text{Pb}_4\text{Rh}$	4	8	1,68	1,29	491,931	-0,105	<b>-0,495</b>
$\text{Pb}_2\text{Rh}$	2	12	1,75	1,35	368,946	-0,213	<b>-0,387</b>
$\text{Pb}_5\text{Rh}_4$	5	8	1,70	1,31	614,915	-0,624	-0,124
$\text{PbRh}$	1	6	1,68	1,29	92,237	-0,128	-0,472
$\text{Pb}_2\text{Rh}_3$	2	6	1,68	1,29	184,474	-0,356	<b>-0,244</b>

Примечание: \* — атомные радиусы приведены для соответствующих координационных чисел:  $R_8 = 0,973 \cdot R_{12}$ ;  $R_6 = 0,96 \cdot R_{12}$ , где  $R_{12}$  — справочное значение металлического радиуса для координационного числа 12

Как видно из таблицы 1, наиболее близко к экспериментально наблюдаемому потенциалу пика при -0,420 В находится потенциал ионов свинца (II) в равновесии с ИМС  $\text{Pb}_4\text{Rh}$ . Равновесный потенциал этого сплава отличается от экспериментально наблюдаемого потенциала селективного электроокисления свинца на 0,075 В. Пик при потенциале -0,300 В может отвечать процессу селективного электроокисления свинца из ИМС  $\text{Pb}_2\text{Rh}$ . Равновесный потенциал этого сплава (-0,387 В) отличается от экспериментально наблюдаемого потенциала селективного электроокисления свинца (-0,300 В) на 0,087 В. Анодный пик при потенциале -0,160 В может быть обусловлен процессом

селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh_3$ . Равновесный потенциал этого сплава (-0,244 В) отличается от экспериментально наблюдаемого (-0,160 В) на 0,084 В. Перенапряжение селективного электроокисления свинца из трех ИМС превышает значение  $0,15/2=0,075$  В, что характерно для процессов, протекающих необратимо.

Оценку лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$ , выбранного в качестве аналитического сигнала при определении родия методом ИВ, проводили по уравнению Авраами-Ерофеева. Тангенс угла наклона прямой в координатах  $\log[-\ln(1-\alpha)]$  —  $\log \tau_s$ , равен  $n$  — числу частиц, необходимых для превращения ядра в устойчивый зародыш новой фазы. Если  $\text{tg}\theta > 1$ , то лимитирующей стадией электродного процесса является скорость перехода электрона, если  $\text{tg}\theta < 1$ , то процесс лимитируется диффузией свинца из сплава с родием. Согласно рисунку 4 установлено, что необратимость процесса селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  связана с кинетикой перехода электрона.

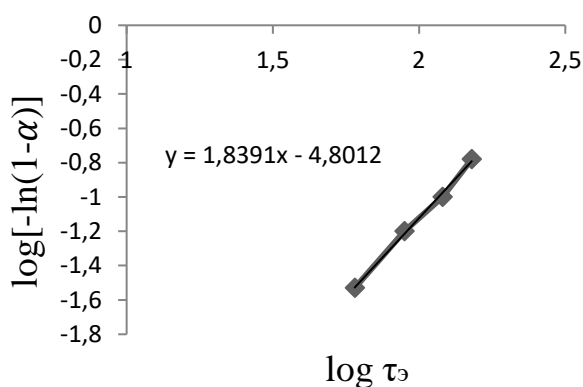


Рисунок 4. Оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  в твердой фазе по уравнению Авраами-Ерофеева.

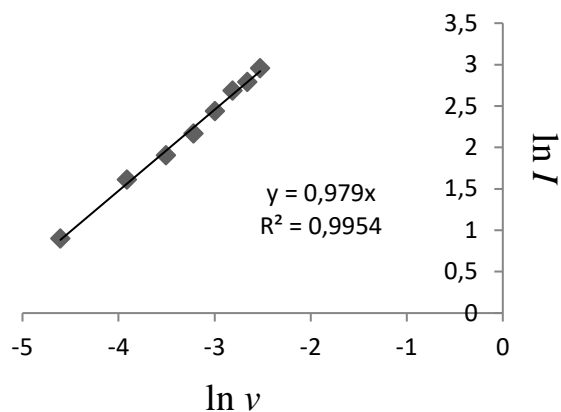


Рисунок 5. Зависимость  $\ln I$  —  $\ln \nu$  для процесса селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$ .

Исследование зависимости тока анодного пика при -0,30 В от скорости изменения потенциала показало, что природа этого пика адсорбционная. Диагностический критерий Семерано равен 0,979 (рисунок 5). Этот факт подтверждает наличие хемосорбционной связи между родием и свинцом на стадии электроконцентрирования осадка свинец-родий.

В разделе 3.4 предложен способ оценки поверхности электрохимического осадка родия или так называемых «родиевых центров». При изучении процесса электроокисления бинарной системы свинец-родий, установлено, что заряд (Q),

пошедший на селективное электроокисление электроотрицательного металла (свинца) из ИМС с родием с поверхности ГЭ пропорционален площади электрохимического осадка родия.

Разработан способ определения истинной поверхности электролитического осадка родия по формуле:

$$S = \frac{Q_2 \cdot S_0}{Q_0}, \quad (4)$$

где  $Q_0$ , мкКл — предельное значение площади под анодным пиком электроокисления свинца, найденное путем экстраполяции зависимости площади под пиком электроокисления свинца ( $Q_{1, \text{мкКл}}$ ) от концентрации ионов родия (III) в растворе (рисунок 6);  $Q_2$  — площадь под анодными пиками электроокисления свинца из всех ИМС с родием (рисунок 2);  $S_0$  — поверхность графитового электрода без осадка родия.

$S_0$  оценивалась по токам электроокисления свинца и рассчитывалась по формуле:

$$S_0 = \frac{I_d \sqrt{RTD_0 W}}{0,446 \sqrt[3]{zF c_0}} = \frac{5,4 \cdot 10^{-3} \sqrt{8,31 \cdot 298 \cdot 8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,08}}{0,446 \cdot \sqrt[3]{2 \cdot 96500 \cdot 5 \cdot 10^{-10}}} = 0,01 \text{ см}^2, \quad (5)$$

где  $I_d$  — ток пика электроокисления свинца с поверхности ГЭ, наблюдаемый при потенциале  $-0,55 \text{ В}$  (х.с.э.);  $v$  — скорость изменения потенциала, В/с,  $D$  — справочное значение коэффициента диффузии ионов свинца (II) в растворе,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $c_0$  — концентрация ионов свинца (II) в растворе,  $\text{моль}/\text{см}^3$ .

Используя значения предельные значения  $Q_2$ , когда весь свинец электроокисляется из ИМС с родием и отсутствует пик электроокисления чистого свинца (рисунок 2,б), значение истинной поверхности электролитических осадков родия можно принимать равноценной истинной поверхности электрода или так называемой истинной площади поверхности «активных центров».

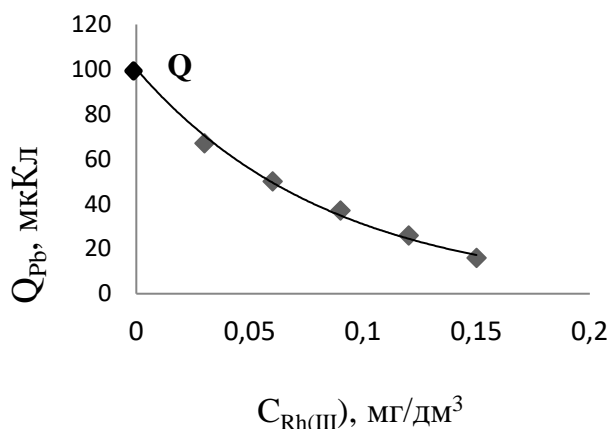


Рисунок 6. График зависимости площади под пиком электроокисления свинца с поверхности ГЭ от концентрации ионов родия (III). Предельное значение  $Q_0 = 98,7 \text{ мкКл}$ .

Для оценки правильности предлагаемой методики определения поверхности «родиевых центров» провели сравнение полученных данных с данными метода определения истинной поверхности родиевых центров по пикам электроокисления адсорбированного водорода с поверхности ГЭ с осадком родия, описанного в литературе

Таблица 2. Результаты определения истинной поверхности «родиевых центров», осажденных на поверхности ГЭ (n=3, P=0.95).

Концентрация ионов родия (III) в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Значения истинной поверхности электролитического осадка родия S, определенные по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием, см <sup>2</sup>	Значения истинной поверхности электролитического осадка родия S, определенные по пику адсорбции водорода с поверхности родия, см <sup>2</sup>
0,30	0,002	0,000
0,60	0,005	0,002
0,90	0,007	0,008
1,20	0,010	0,013
1,50	0,013	0,021

Как видно из таблицы, наблюдается пропорциональная зависимость между увеличением истинной поверхности, занятой электролитическим осадком родия, и концентрацией ионов родия (III) в растворе.

В 4 главе рассмотрена возможность инверсионно-вольтамперометрического определения ионов родия (III), изучено мешающее влияние элементов матрицы минерального сырья, описана методика пробоподготовки и представлены результаты определения родия разработанным способом.

В разделе 4.1 для определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии в качестве аналитического сигнала выбран пик селективного электроокисления свинца из ИМС Pb<sub>2</sub>Rh, наблюдаемый при потенциале -0,30 В. Установлено, что при увеличении содержания ионов свинца (II) в анализируемом растворе ток пика при потенциале -0,3 В тоже увеличивается (рисунок 7). Это позволяет увеличить интервал определяемых содержаний ионов родия (III). Для ИВ-определения родия с наибольшим коэффициентом чувствительности следует использовать соотношение C<sub>Pb</sub>:C<sub>Rh</sub> не менее, чем 10:1.

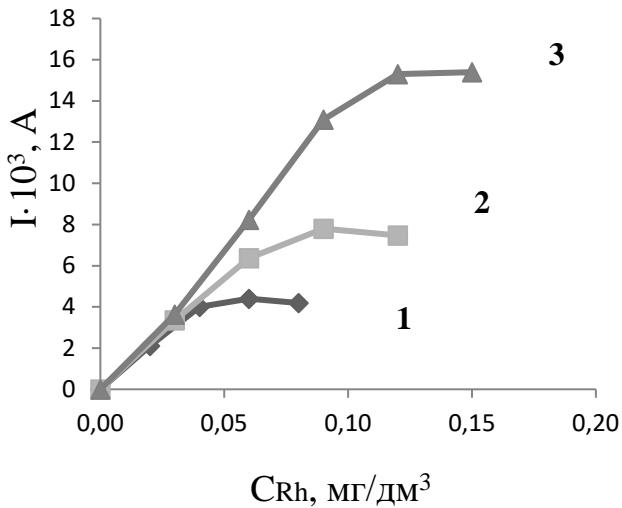


Рисунок 7. Зависимости тока пика селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  от концентрации ионов родия (III) в растворе при различных концентрациях ионов свинца (II).  
Кривая 1 –  $C_{Pb(II)} = 3$  мг/дм<sup>3</sup>;  
кривая 2 –  $C_{Pb(II)} = 5$  мг/дм<sup>3</sup>; кривая 3 –  $C_{Pb(II)} = 7$  мг/дм<sup>3</sup>.

Использование соотношения концентраций выше может привести к перекрываю пика селективного электроокисления свинца из ИМС с родием пиком электроокисления свинца. На рисунке 8 представлен градуировочный график для ИВ-определения родия при содержании ионов свинца (II) 40 мг/дм<sup>3</sup>.

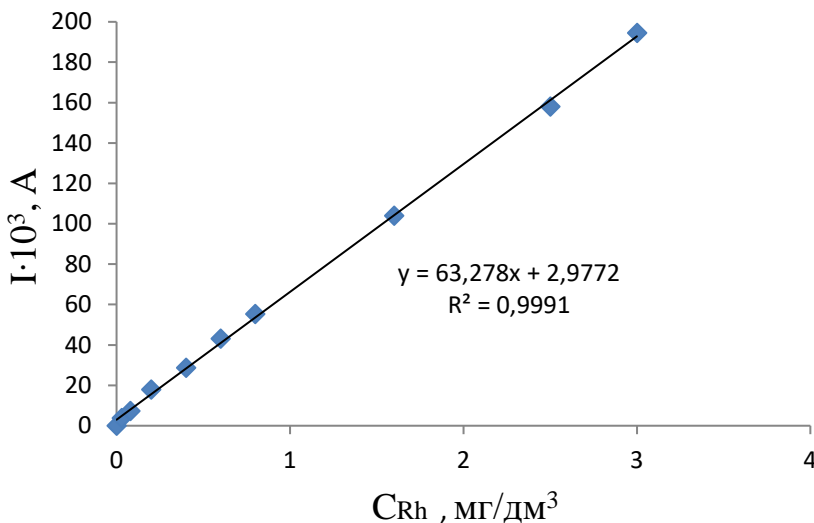


Рисунок 8. Зависимость тока пика селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  от концентрации ионов родия (III) в растворе.  
Условия опыта: фон — 1М HCl,  $E_{Э} = -1$  В,  $C_{Pb(II)} = 40$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\tau_3 = 120$  сек,  $v = 0,06$  В/с.

Предел обнаружения ( $C_{min}$ ) родия (III) по разработанной методике оценивался по  $3\sigma$ -критерию по уравнению:

$$C_{min} = \frac{3 \cdot S_{хол}}{tg\theta} = \frac{3 \cdot 0,022}{63} = 0,001 \text{ мг/дм}^3, \quad (6)$$

где  $tg\theta$  — тангенс угла наклона градуировочной прямой (коэффициент чувствительности), взятый из графика (рис.4.2);  $S_{хол}$  — стандартное отклонение холостого опыта.

Нижний предел определения родия (III) оценивался по уравнению:

$$C_{lim} = 3 \cdot C_{min} = 0,003 \text{ мг/дм}^3 \quad (7)$$

При навеске в 1 гр. значение  $C_{lim}$  составит 0,003 г/г.

Оценку правильности методики проводили методом «введено-найдено» в модельных растворах. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Оценка правильности ИВ-определения родия в модельных растворах методом «введено-найдено». (n=5;P=0,95)

Введено Rh, мг/дм <sup>3</sup>	Найдено Rh, мг/дм <sup>3</sup>
0,008	0,007±0,001
0,030	0,027±0,005
0,070	0,067±0,005
0,500	0,479±0,024
1,600	1,540±0,053
3,200	2,983±0,170

При определении ионов родия (III) верхнее значение концентраций ограничивается процессом адсорбции водорода. При больших содержания ионов родия (III) в растворе наблюдается большой адсорбционный пик водорода, который может перекрыть ток селективного электроокисления свинца из ИМС Pb<sub>2</sub>Rh. Установленный нами диапазон определяемых концентраций родия по данному способу составляет  $3 \cdot 10^{-3}$ - 3 г/т.

Предлагаемый метод имеет большую чувствительность и широкий диапазон определяемых концентраций родия, по сравнению с методиками определения по пикам электроокисления ртути из ИМС с родием (ПО = 0,1 г/т) и методикой определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh (ПО = 0,021 г/т).

Раздел 4.2 посвящен изучению мешающего влияния платины, палладия, золота и меди при ИВ-определении ионов родия (III). Установлено, что присутствие золота или палладия в анализируемом растворе в соотношении  $C_{Rh}:C_{Me} = 1:1$  (где Me — Au или Pd) не мешают количественному определению родия. При 10-кратном избытке концентрации ионов Pd (II) или ионов Au (III) в анализируемом растворе проводить определение ионов родия (III) невозможно. Образование различных твердых растворов на поверхности графитового электрода в осадках Pb-Rh-Au или Pb-Rh-Pd не дают статистически значимых значений аналитического отклика для ИВ-определения ионов Rh (III).

Платина не окисляется в рабочей области графитовых электродов. Поэтому нами было изучено электрохимическое поведение системы свинец-платина в хлоридных средах на графитовых электродах. При электроокислении бинарного осадка свинец-платина на анодной вольтамперной кривой имеются дополнительные пики при тех же потенциалах, что и потенциалы селективного электроокисления свинца из ИМС с родием. При добавлении ионов родия (III) в



раствор, содержащий ионы свинца (II) и платины (IV), токи этих анодных пиков увеличиваются с ростом концентрации ионов родия (III) в растворе.

В ходе эксперимента было установлено (рисунок 9), что чувствительность определения платины в бинарной системе свинец-платина значительно меньше чувствительности определения родия по системе свинец-родий.

Установлено, что при 10-кратном избытке платины в растворе градуировочная зависимость не нарушается и определение родия возможно.

При 5-кратном избытке меди в анализируемом растворе пропорциональность тока при потенциале  $-0,3$  В от содержания ионов родия (III) сохраняется и количественное ИВ-определение родия возможно. Но при 10-кратном избытке меди по сравнению с родием определение родия становится невозможным.

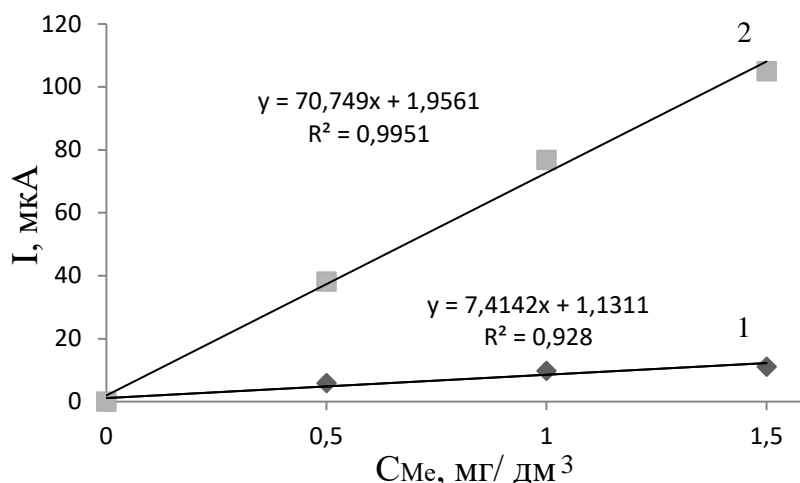


Рисунок 9. Градуировочные зависимости платины(1) и родия(2)

В разделе 4.3 приведены характеристики объектов исследования.

В разделе 4.4 представлена разработанная схема выделения и концентрирования родия для его количественного определения методом ИВ в рудах (рисунок 10).

Навеску пробы массой 1 гр. сплавляют с трехкратным избытком пероксида натрия при постепенном повышении температуры до  $600$  °С в течение 40 минут в стеклографитовых тиглях. Плав выщелачивают разбавленной соляной кислотой с образованием комплексного хлорида родия (III). Раствор фильтруют через бумажный фильтр синяя лента.

Для разделения металлов платиновой группы и неблагородных металлов использовали сорбцию катионов на сильнокислотном катионите КУ-2-8 в Н-форме. Полученный фильтрат пропускают через большую (100 мл) колонку с катионитом со скоростью 2 мл/мин. Затем фильтрат упаривают до минимального

объема, создают требуемое значение рН, отделяют остатки меди, никеля и железа повторным пропусканием раствора через маленькую колонку (20 мл).

Отделение платины и палладия от родия проводят восстановлением хлоридом меди (I). Последовательность восстановления ионов платиновых металлов до элементарного состояния из растворов их комплексных хлоридов отвечает следующему ряду: Pd>Pt>Rh. Метод основан на гетерогенной реакции восстановления ионов платины (II, IV) до металла на поверхности частиц CuCl в сочетании с адсорбцией восстановленного металла осадком соли меди (I); он позволяет отделить ионы платины (II, IV), палладия (II) и ионы золота (III) от ионов родия (III). Полнота осаждения платины и палладия зависит от концентрации кислоты и ионов хлора. Количественное осаждение платины наблюдается при концентрации соляной кислоты не выше 0,15 моль/л.

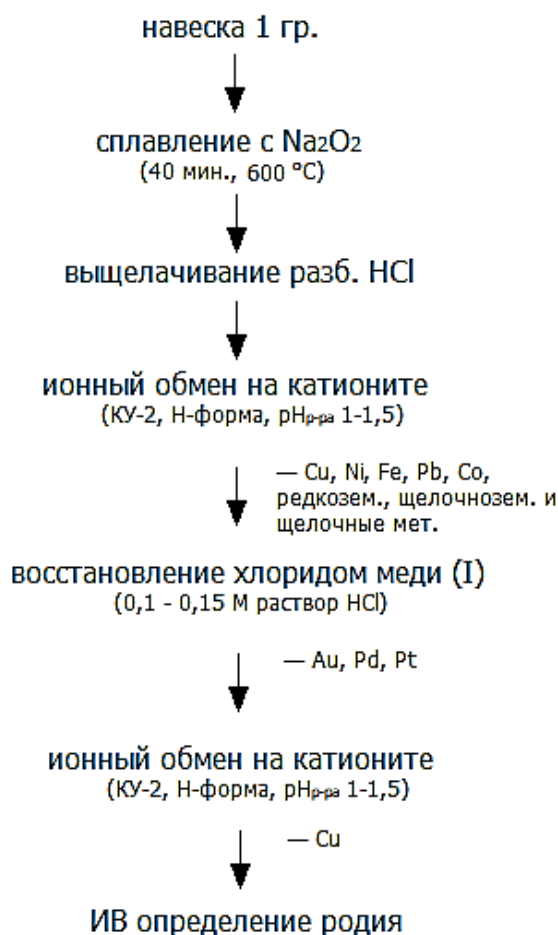


Рисунок 10. Схема пробоподготовки минерального сырья для ИВ-определения родия

Для отделения Pt и Pd от Rh, фильтрат после отделения неблагородных металлов упаривают до влажных солей. Влажные соли растворяют в 10 мл 1М HCl при нагревании, затем добавляют 90 мл бидистиллированной воды.

Прибавляют в 2-3 приема твердую соль хлорида одновалентной меди (примерно 0,01-0,05 гр.), до видимого избытка на дне колбы. Раствор кипятят в течение 20 минут, затем охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр синяя лента.

Для отделения ионов меди (I) фильтрат, содержащий ионы родия (III), выпаривают до небольшого объема, окисляют медь несколькими каплями  $H_2O_2$  и разбавляют бидистиллированной водой до  $pH = 1-1,5$ . Раствор пропускают через колонку с сильнокислотным катионитом КУ-2.

Полученный раствор упаривают после добавления 1 мл конц.  $HCl$ , разбавляют бидистиллированной водой до объема 10 мл и проводят ИВ-определение ионов родия (III).

В разделе 4.5 провели оценку правильности методики определения родия в минеральном сырье, используя три стандартных образца (ГСО). Результаты ИВ-определения родия в стандартных образцах представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты ИВ-определения родия в ГСО ( $p=0,95$ ,  $n=5$ )

СО	Содержание Rh в СО, г/т	Найдено Rh, $\bar{X}$ , г/т
Стандартный образец состава руды сульфидной медно-никелевой медистой РМК-4	0,069	0,053±0,018
Стандартный образец состава смеси пирротиновых руд РПТ-7	0,40	0,321±0,09
Стандартный образец состава никелевого концентрата КН-1	0,92	0,849±0,21

Правильность определения ионов родия (III) методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного свинцом, оценивалась путем сравнения результатов определения родия в рудах методом ИВ и данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) (таблица 5).

Таблица 5 Содержание родия в рудах нетрадиционных комплексных золото-платиноидных месторождений складчатых поясов России и продуктах их переработки. ( $p=0,95$ ,  $n_1=5$ ,  $n_2=5$ ),  $t_{табл}=2,78$

Материал пробы	ИВ, г/т	ААС, г/т	$t$
Штейн рудно-термической плавки	3,6	3,7	0,98
Хвосты обогащения медно-никелевых руд	0,09	0,08	1,2
Алевроиты углеродистые месторождения Сухой лог	0,008	0,010	1,8
Вкрапленные золото-сульфидные руды месторождения Сухой лог	>0,003	>0,006	-

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс электроокисления бинарного осадка свинец-родий, осажденного на поверхность ГЭ. Показано, что на вольтамперной кривой наблюдается три дополнительных анодных пиков, связанных с селективным электроокислением свинца из различных по составу ИМС.

2. Впервые в приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал сплава свинец-родий и высказано предположение по фазовому составу ИМС, из которых происходит селективное электроокисление свинца.

3. Методом СЭМ-ЭДС изучены бинарные электролитические осадки свинец-родий на поверхности ГЭ, подтверждающие наличие фазовой структуры свинца с родием, в котором свинца больше, чем родия.

4. Впервые показано, что пик селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  можно использовать в качестве аналитического сигнала при определении ионов родия (III) методом ИВ. Установлено, что чувствительность определения ионов родия (III) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС  $Pb_2Rh$  на порядок выше, чем по методике определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС  $BiRh$ . Увеличение чувствительности определения родия при модифицировании ГЭ свинцом связано с увеличением мольной доли свинца в электролитическом осадке с родием.

5. Показана возможность определения поверхности родиевых центров по зависимости площади под всеми пиками селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

6. Разработана методика пробоподготовки объектов минерального сырья для инверсионно-вольтамперометрического определения родия. Методика предусматривает сплавление пробы с перекисью натрия, отделение неблагородных компонентов пробы на сильноокислом катионите КУ-2, восстановление ионов платины (IV, II), палладия (II) и золота (III) одновалентной медью до металлов, отделение ионов меди (I,II) с помощью катионита КУ-2.

7. Показана возможность определения ионов родия (III) в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного свинцом в диапазоне определяемых содержаний  $3 \cdot 10^{-3}$ -3 г/т, пределом определений 0,001 г/т и нижним пределом определений 0,003 г/т.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Oskina Y.A.** Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead / Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22. – № 6. – P. 1933–1939.
2. **Oskina Y.A.** Determination of platinum metals in carbonaceous mineral raw materials by stripping voltammetry / Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Djyachenko E.N., Pshenichkin A.Y. // Procedia Chemistry. –2015. – Vol. 15. – P. 335-341.
3. **Oskina Y.A.** Noble metals in rocks and ores of Maysko-Lebed ore field (Mountain Shoriya) / Pshenichkin A.Y., Timkin T.V., Oskina Y A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – Vol. 24. – P. 1-5.
4. **Оськина Ю.А.** Пат. № 2624789 от 06.07.2017 г. Российская Федерация. Способ определения родия (III) в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления свинца (II) из интерметаллических соединений с родием / Колпакова Н. А., Оськина Ю. А., Пшеничкин А.Я., Панова С.М., Шашков А.Б. // Бюл. № 19. – 2017. – 8 с.
5. **Оськина Ю.А.** Пат. № 2661307 от 13.07.2018 г. Российская Федерация. Способ определения истинной поверхности электролитического осадка родия, осажденного на углеродсодержащий электрод, методом инверсионной вольтамперометрии / Колпакова Н. А., Оськина Ю. А. // Бюл. № 20. – 2018. – 12 с.
6. **Oskina Y.A.** Determination of Pt, Rh in mineral raw materials by stripping voltammetry / Oskina Y.A. , Kolpakova N.A. , Pshenichkin A.Y. // Theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the VI International scientific conference, Karaganda, June 15-17, 2017. – Караганда: КарГУ, 2017. – P. 41.
7. **Оськина Ю.А.** Инверсионно вольтамперометрическое определение платины, родия и палладия в породах и рудах золоторудных месторождений / Оськина Ю.А., Пшеничкин А.Я. // Минерагения Казахстана: материалы Международной научно-практической конференции, Алматы, 21-22 Сентября 2017. – Алматы: ОО «Академия минеральных ресурсов Республики Казахстан», 2017. – С. 260-263.
8. **Оськина Ю.А.** Модифицированные металлами графитовые электроды в электрохимических методах анализа /Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А., Шашков А.Б. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 т., Екатеринбург, 26-30 Сентября 2016. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 4. – С. 204.
9. **Оськина Ю.А.** Способ определения родия методом вольтамперометрии / Оськина Ю.А., Колпакова Н.А. // Всероссийская Байкальская школа-

конференция по химии – 2017 (БШКХ-2017): сборник научных трудов, Иркутск, 15-19 Мая 2017. –Иркутск: ИрГУ, 2017. – С. 344-345.

10. **Оськина Ю.А.** Электроокисление бинарного осадка свинец-родий / Оськина Ю.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 220-221.
11. **Оськина Ю.А.** Оценка фазового состава бинарного электролитического осадка родий-свинец методом инверсионной вольтамперометрии / Оськина Ю.А., Колпакова Н.А. // ЭМА 2016: сборник докладов IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой, Екатеринбург, 29 Мая-3 Июня 2016. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016, – С. 68.
12. **Оськина Ю.А.** Определение истинной поверхности электрода методом инверсионной вольтамперометрии / Шашков А.Б., Оськина Ю.А., Колпакова Н.А. // ЭМА 2016: сборник докладов IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой, Екатеринбург, 29 Мая-3 Июня 2016. – Екатеринбург: УрО РАН. 2016. – С. 158.
13. **Оськина Ю.А.** Определение родия методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления свинца из бинарного сплава родий-свинец / Оськина Ю.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию ТПУ, Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ. 2016. – С. 249-250.
14. **Оськина Ю.А.** Определение истинной поверхности электрода методом инверсионной вольтамперометрии / Шашков А.Б. , Оськина Ю.А. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-летию ТПУ, Томск, 17-20 Мая 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – С. 275-276.
15. **Оськина Ю.А.** Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления ртути из бинарных сплавов / Колпакова Н. А. , Дьяченко Е. Н. , Оськина Ю. А. // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: сборник трудов Второго Международного симпозиума, Новосибирск, 21-25 Сентября 2015. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015. – С. 189-192.

Подписано в печать 15.10.2018 г. Тираж 100 экз.  
Кол-во стр. 22. Заказ 181  
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.  
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графикс»  
634034, г. Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.  
тел. 89039547362