

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Жамия', is written over the text 'На правах рукописи'.

Фазлутдинова Жамиля Корганбековна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ, СЕРЕБРА И
ЗОЛОТА В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ МЕТОДОМ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г.Томск

**Научный
руководитель:**

*доктор химических наук, Колпакова Нина
Александровна*

**Официальные
оппоненты:**

Стожко Наталья Юрьевна,

*доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой физики и химии
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Уральский государственный
экономический университет», г. Екатеринбург*

Бакибаев Абдигали Абдимананович,

*доктор химических наук., профессор кафедры
органической химии федерального
государственного образовательного
учреждения высшего профессионального
образования «Томский государственный
университет» г. Томск*

Защита состоится «19» января 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета 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 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.08



Е.В. Дорожко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С каждым годом возрастает интерес горнодобывающих компаний к месторождениям благородных металлов в углистых сланцах. Данный тип упорной руды все больше вовлекается в переработку в связи с истощением сырьевой базы. По оценке экспертов за счет широкого вовлечения в эксплуатацию подобных труднообогатимых руд можно обеспечить основной прирост добычи благородных металлов в мире.

В силу своей специфичности, углистые сланцы выделяют в самостоятельную углеродистую формацию. Практически во всех золоторудных месторождениях подобного типа в качестве сопутствующих присутствуют золото, серебро, палладий и другие металлы платиновой группы (МППГ) в количестве 1-8 г/т и более, часто в очень тонкодисперсном состоянии.

В последние десятилетия инверсионно-вольтамперометрические методы анализа находят все более широкое применение при определении низких содержаний благородных металлов в минеральном сырье и продуктах его переработки. Минимально определяемые содержания достигают 10^{-8} – 10^{-9} М, а при использовании современных режимов вольтамперометрии 10^{-10} М. Метод ИВ имеет современное и недорогое оборудование, выпускаемое отечественными производителями.

При использовании модифицированных электродов можно значительно повысить чувствительность определения элемента на ГЭ. В качестве металлов-модификаторов используются ртуть, свинец, медь, золото и др. Модификатор может образовывать на поверхности электрода истинные растворы, твердые растворы внедрения или замещения и интерметаллические соединения (ИМС).

Ионы серебра, золота и палладия концентрируются на поверхности углеродсодержащих электродов в форме металла, способного к последующему электроокислению в рабочей области потенциалов ГЭ. Сопряжено с этим процессом происходит процесс разложения воды с выделением водорода. Известна способность палладия поглощать водород, что искажает вольтамперную кривую его электроокисления. Градуировочная зависимость становится не линейной. Необходимо устранить это явление при определении палладия методом ИВ.

Цель исследования: разработать методики определения палладия, серебра и золота в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитовых электродов.

Для решения научной проблемы были поставлены следующие **задачи**:

– разработать методику разложения минерального сырья (пиритов, углистых сланцев, продуктов переработки медно-никелевых руд) с целью перевода палладия, серебра и золота в раствор;

–изучить электролитические осадки палладий-водород на поверхности ГЭ, полученные при потенциалах электроконцентрирования минус (0,8...1) В в кислых фоновых электролитах;

– предложить способы устранения мешающего влияния водорода при ИВ-определении палладия (II) с использованием ГЭ;

– изучить физико-химические особенности растворения компонентов из бинарного электролитического осадка палладий – висмут методом ИВ;

– рассчитать равновесные потенциалы электродов $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ для всех ИМС бинарной системы висмут-палладий в приближении теории регулярных растворов;

– исследовать поверхность графитового электрода с электролитическим осадком палладий-висмут методом растровой электронной микроскопии;

– оценить природу анодного пика при потенциале 0,15 В, наблюдаемых на вольтамперных кривых электроокисления осадка висмут-палладий по данным термодинамических расчетов и результатам исследования поверхности ГЭ методом растровой электронной микроскопии;

– разработать методику ИВ-определения палладия в пробах минерального сырья с использованием как не модифицированных ГЭ, так и модифицированных висмутом ГЭ;

– разработать методику ИВ-определения серебра в пробах углистых сланцев с использованием ГЭ;

– разработать методику ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев с использованием модифицированных висмутом ГЭ.

Научная новизна работы:

1. Исследована способность водорода сорбироваться и абсорбироваться на электролитических осадках палладия с использованием метода инверсионной вольтамперометрии.

2. Проведена оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора палладий-водород с использованием уравнения Авраами-Ерофеева. Установлено, что этот процесс имеет диффузионную природу. Определен коэффициент диффузии водорода из электролитических осадков палладий-водород методом инверсионной вольтамперометрии.

3. Разработан способ устранения мешающего влияния абсорбированного палладием водорода путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования осадка палладия.

4. Изучена возможность определения палладия методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

5. Рассчитан равновесный потенциал системы висмут/висмут-палладий в приближении теории регулярных растворов.

6. Исследован электролитический осадок висмут-палладий методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС. Установлено, что осадок имеет наноразмерную структуру и близок по соотношению компонентов висмут:палладий как 2:1.

7. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения палладия и золота с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Показано, что модифицирование ГЭ висмутом позволяет увеличить чувствительность ИВ-определения палладия в два раза по сравнению с ГЭ, если определение палладия проводить по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием. Определение золота необходимо проводить по пику электроокисления золота с поверхности висмута-графитового электрода.

Практическая значимость работы:

Разработана методика разложения проб минерального сырья (пириты, углистые сланцы, продукты переработки медно-никелевых руд) с целью перевода палладия, серебра и золота в раствор.

Найдены условия, позволяющие устранить мешающее влияние водорода при ИВ-определении палладия с использованием ГЭ путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования осадка палладия.

Выбраны рабочие условия для определения палладия с использованием ГЭ.

Предложено определять палладий методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd . Выбраны рабочие условия для ИВ-определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd .

Разработана методика определения палладия в продуктах переработки медно-никелевых руд с использованием ГЭ; в углистых сланцах с использованием ГЭ, модифицированных висмутом. Проведена оценка метрологических показателей методик определения палладия методом ИВ с использованием немодифицированного ГЭ ($\text{ПО}=0,0002\text{г/г}$, навеска 1 г) и ГЭ, модифицированного висмутом. Предел обнаружения палладия методом ИВ, оцененный по пикам селективного

электроокисления висмута из ИМС с палладием составил 0,0001г/г при навеске 1 г.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние облучения раствора УФ на характер вольтамперных кривых электроокисления осадка палладий-водород с поверхности ГЭ.
2. Результаты оценки лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием.
3. Термодинамический метод расчета равновесных потенциалов электродов $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ для всех ИМС бинарной системы палладий-висмут в приближении теории регулярных растворов.
4. Методика разложения проб углистых сланцев для определения серебра, золота и палладия в углистых сланцах.
5. Обоснование выбора типа ГЭ для определения серебра, золота и палладия методом ИВ.
6. Методика ИВ-определения палладия в минеральном сырье с использованием ГЭ и ГЭ, модифицированного висмутом.
7. Методика ИВ-определения серебра в углистых сланцах с использованием ГЭ.
8. Методика ИВ-определения золота в углистых сланцах с использованием висмута-графитового электрода.

Личный вклад автора заключался в систематизации литературных данных по теме диссертационной работы, в постановке целей и задач исследования, в экспериментальных исследованиях по разложению проб углистых сланцев, выбору способа выделения палладия из сложной матрицы пробы и выбору условий ИВ-определений палладия, серебра и золота методом ИВ. Совместно с научным руководителем проводилось планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материалов для публикаций по теме диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, получением согласованных результатов определения элементов в государственных СО, 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

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XXI, XXII Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2017, 2018); XVIII, XIX, XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (2017, 2018, 2019); I, II Всероссийская школа-конференция с международным участием (Иркутск, 2017, 2018); Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017); I Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ФГБОУ ВО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова» (Грозный, 2018); III Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018); VIII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы 17 в работах, в числе которых 3 статьи в журналах, индексируемых базами SCOPUS и Web of Science, 14 докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников из 153 наименований, изложена на 112 страницах, включает 23 рисунка, 12 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Нине Александровне Колпаковой за всестороннее содействие, ценные советы и наставления, критические замечания и поддержку.

Автор искренне признателен руководителю Инновационно-технологического центра при СФТИ ТГУ Виктору Ивановичу Сачкову за ценные советы, поддержку и предоставление образцов для анализа. Автор также благодарен всем сотрудникам центра за интерес к работе.

Автор выражает благодарность лаборатории «Золото-платина» и лично Пшеничкину Анатолию Яковлевичу за предоставление реактивов и образцов анализируемых материалов, а также за моральную поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор инструментальных методов, используемых для определения ионов золота (III), серебра (I), палладия (II) в минеральном сырье. Представлена информация по определению палладия на углеродсодержащих электродах методом ИВ. Приведена кинетическая модель сопряженного процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I). Описаны термодинамические особенности селективного электроокисления компонента из бинарного сплава. Рассмотрены особенности разложения углистых сланцев при ИВ-определении палладия, золота и серебра, а также некоторые из способов разложения и извлечения из руды золота, серебра и палладия.

На основании результатов изучения литературы поставлены задачи, которые необходимо решить в ходе исследования.

Во **второй главе** представлена информация по приборам, электродам и растворам, используемым в работе. Описана процедура электролиза.

Третья глава посвящена изучению влияния ультрафиолета на процесс сопряженного процесса электровосстановления палладия и водорода.

Показано, что при электроконцентрировании палладия (II) из кислого раствора электролита при отрицательных потенциалах электролиза ($E_{э} \leq -0,6$ В) на вольтамперных кривых наблюдается два пика. Исходя из экспериментальных и литературных данных показано, что при потенциале 0,4 В происходит электроокисление осадков палладия. При потенциале 0,0 В происходит электроокисление адсорбированного на осадках палладия водорода, при потенциале 0,3 В происходит окисление водорода, абсорбированного палладием, при потенциале 0,4 В электроокисление палладия (рис. 1).

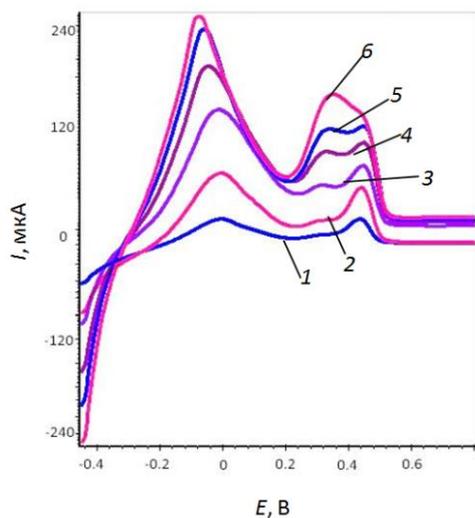


Рисунок 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления бинарного осадка водород-палладий из раствора 1М HCl. Условия опыта: $E_{э} = -0,8$ В, $\tau_{э} = 60$ с, $v = 0,06$ В/с; $c_{Pd^{2+}}$, мг/дм³: 1) 4; 2) 6; 3) 8; 4) 10; 5) 12; 6) 15.

Из литературных данных известно, что в области потенциалов -0,1-0,0 В происходит электроокисление водорода, адсорбированного палладием; в области потенциалов 0,1-0,3 В окисляется водород, абсорбированный палладием. При потенциалах 0,4-0,6 В происходит электроокисление палладия. Из рисунка 1 видно, что при увеличении содержания палладия в осадке пик водорода, абсорбированного палладием ($E_1=0,3$ В) увеличивается и может полностью перекрыть пик электроокисления палладия. В таких условиях количество электричества, затрачиваемое на электроокисление осадка палладий-водород не пропорциональны концентрации ионов палладия в растворе.

В ходе исследования установлено, что мешающее влияние водорода, абсорбированного палладием, в методе ИВ можно устранить путем облучения раствора УФ в процессе электроконцентрирования ионов палладия (II) на поверхность ГЭ.

На рисунке 2 приведены зависимости тока электроокисления осадка палладий-водород от потенциала электролиза.

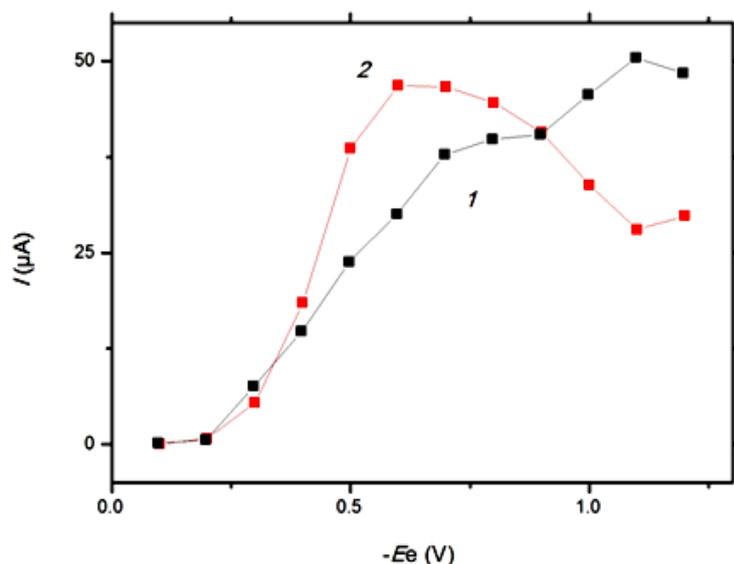


Рисунок 2. Зависимость тока электроокисления палладия от потенциала электролиза без облучения раствора УФ (1) и при облучении раствора УФ (2). Фон 1М КСl + 0,1 М НСl; $\tau_s = 60$ с; $c_{Pd^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³.

Из рисунка 2 видно, что токи электроокисления осадков палладия, полученных в растворах с облучением УФ, значительно больше, чем без облучения УФ.

Изучена кинетика селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием. Оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием проведена с использованием уравнения Авраами-Ерофеева (рис. 3).

Количество водорода, адсорбированного палладием, за различное время электронакопления осадка палладий-водород, оценивалось по разнице площадей под пиками электроокисления палладия с водородом без облучения раствора УФ и при облучении УФ, когда на вольтамперной

кривой наблюдается только пик электроокисления палладия без водорода. Оценка степени абсорбции водорода палладием (α) оценивалась кулонометрически как отношение площади под пиком окисления водорода из электролитического осадка палладий-водород к суммарной площади окисления всего осадка палладий-водород.

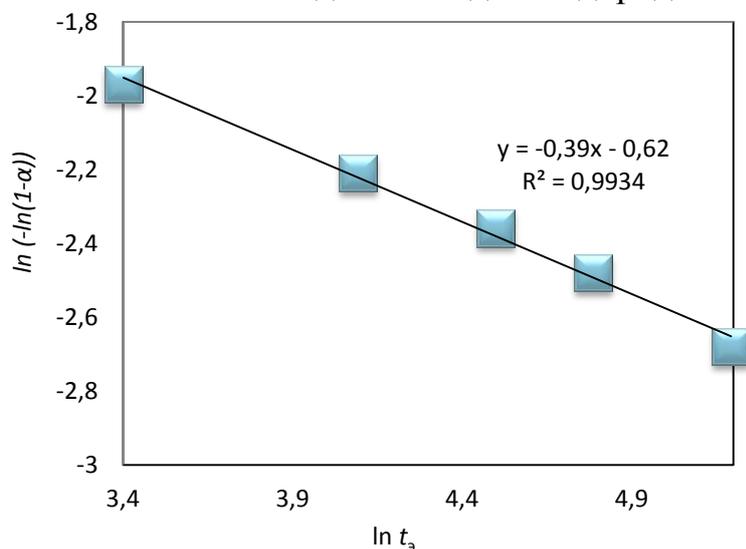


Рисунок 3.
Определение лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием по уравнению Авраами-Ерофеева.

Так как тангенс угла наклона прямой на рисунке 3 меньше единицы ($\text{tg } \alpha = -0,39$), то процесс селективного электроокисления водорода, абсорбированного палладием, лимитируется диффузией водорода из палладия.

На диффузионную природу тока электроокисления водорода из бинарного электрохимического осадка палладий-водород указывает также результат изучения зависимости предельного тока электроокисления водорода, абсорбированного палладием от температуры. Определенная из графика зависимости логарифма количества электричества, израсходованного на электроокисление абсорбированного палладием водорода, от обратной температуры величина энергии активации этого процесса определена как 21,6 кДж/моль. Полученное значение энергии активации достаточно хорошо совпадает с литературными данными ($E_D = 24$ кДж/моль).

По значению энергии активации диффузии водорода из палладия можно рассчитать коэффициент диффузии водорода из палладия по соотношению, учитывающему зависимость коэффициента диффузии от температуры в интервале температур 273 до 923 К (0 до 650 °С):

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 6 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{21600}{8,314 \cdot 298}} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,73 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (1)$$

где E_D – энергия активации диффузии водорода из палладия,
 $D_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент пропорциональности.

Изучена кинетика процесса электровосстановления ионов палладия (II) и ионов водорода (I) в зависимости от времени облучения раствора УФ в процессе электроконцентрирования элементов на поверхность ГЭ. Показано, что скорость электроокисления водорода, абсорбированного палладием, выше, чем скорость окисления водорода, сорбированного на осадках палладия. Оно составляет доли секунды. Поэтому время облучения анализируемого раствора УФ для удаления водорода из твердого раствора с палладием не превышает времени электроконцентрирования осадка палладия.

В четвертой главе рассмотрена возможность определения палладия (II) методом инверсионной вольтамперометрии на ГЭ, модифицированном висмутом.

Часто для увеличения чувствительности ГЭ используют металлы-модификаторы. В данной работе висмут (модификатор) способствовал не только увеличению чувствительности определения палладия, но и избавлял от мешающего влияния водорода, абсорбированного на палладию в процессе его электронакопления на ГЭ. Это связано с тем, что теплота адсорбции водорода на висмуте значительно меньше, чем на палладию.

При окислении осадков висмут-палладий, осажденных на ГЭ в режиме *in situ*, на вольтамперных кривых наблюдается три пика. Пик при потенциале минус 0,3 В соответствует процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ, пик при потенциале 0,4 В соответствует процессу электроокисления осадков палладия с поверхности ГЭ, а природа пика при потенциале 0,15 В не известна (рисунки 4,5)

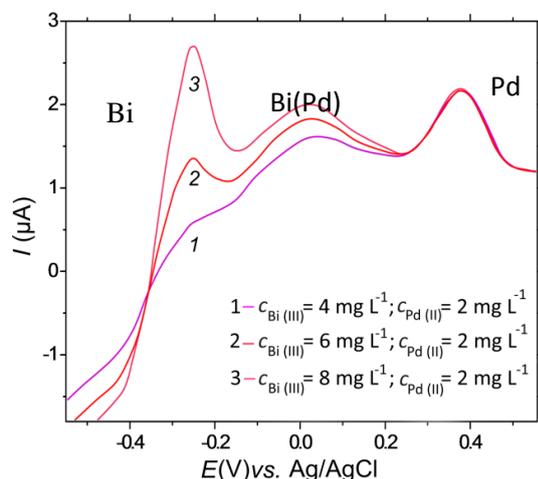


Рисунок 4. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-палладий при увеличении содержания висмута в осадке. Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_3 = -0,8$ В; $\tau_3 = 60$ с; $v = 0,06$ В/с; $c_{Pd(II)} = const = 2$ мг/дм³; $c_{Bi(III)}$, мг/дм³: 1) 4; 2) 6; 3) 8.

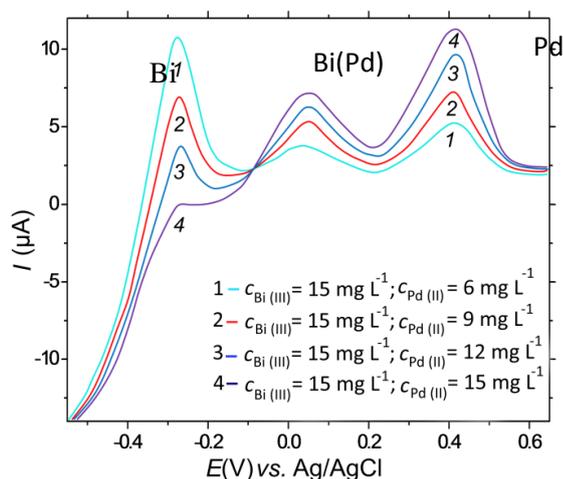


Рисунок 5. Вольтамперные кривые электроокисления электролитического осадка висмут-палладий с поверхности ГЭ при увеличении содержания палладия в осадке. Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_3 = -0,8$ В; $\tau_3 = 60$ с; $v = 0,06$ В/с; $c_{Bi(III)} = const = 15$ мг/дм³; $c_{Pd(II)}$, мг/дм³: 1) 6; 2) 9; 3) 12; 4) 15

Из рисунка 4 видно, что с увеличением концентрации ионов висмута (III) в растворе происходит увеличение токов пика электроокисления осадков висмута с поверхности ГЭ и пика при потенциале 0,15 В. Токи пика электроокисления палладия не изменяются. В то время как с увеличением концентрации палладия (II) в растворе (рис.5) происходит увеличение токов пика палладия и пика при потенциале 0,15 В.

Установлено, что при постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе ток пика при потенциале 0,15 В увеличиваются до определенного предела, а ток пика электроокисления висмута уменьшается при увеличении концентрации палладия в осадке. Высказано предположение, что пик при потенциале 0,15 В связан с процессом селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения (ИМС) с палладием. Согласно фазовой диаграмме, палладий-висмут могут образовывать между собой ИМС следующего состава: Bi_2Pd , BiPd , BiPd_3 .

Используя термодинамическое приближение теории регулярных растворов, рассчитан равновесный потенциал системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ по формуле:

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}}^p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p - \Delta E_p \quad (2)$$

Смещение равновесного потенциала сплава при образовании на электроде твердого раствора или ИМС рассчитано в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{cm} = 0$):

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cn} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm}, \quad (3)$$

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_p^{cn} – равновесный потенциал системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Мольные доли висмута в различных по составу ИМС равны: 0,67 в Bi_2Pd , 0,5 в BiPd и 0,33 в BiPd_3 .

Теплоты смешения компонентов при образовании ИМС висмут-палладий с различной мольной долей висмута, рассчитаны с помощью уравнения для модели «парного взаимодействия»:

$$\Delta H_{cm} = z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{r_{\text{Bi}}}{r_{\text{Pd}}} \left[\varepsilon_{\text{Bi-Pd}} - \frac{\varepsilon_{\text{Pd-Pd}}}{2} \right] - z_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Bi}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Bi-Bi}}}{2}, \quad (4)$$

где $r_{\text{Bi}} = 1,82 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pd}} = 1,37 \text{ \AA}$ – атомные радиусы металлов, $z_{\text{Bi}} = 5$ – координационное число единичных связей атомов висмута на поверхности сплава с гранециклической кристаллической структурой для поверхностного сплава, n – число атомов висмута в сплаве.

Энергию химической связи висмут-палладий рассчитывали по уравнению Полинга, учитывающую ионность связи:

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

Рассчитанная по уравнению (5) энергия связи палладий-висмут равна 133420 Дж/моль. Значения энергии разрыва химических связей $\varepsilon_{\text{Pd-Pd}} = 66416,4$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200406$ Дж/моль взяты из справочника.

Рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал системы Bi^{3+}/Bi равен -0,007 В. Равновесный потенциал системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ рассчитывался по формуле (2) и оказался равен 0,12 В. Так как анодный потенциал должен всегда быть более положителен, чем равновесный потенциал системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$, то следует считать, что пик при потенциале 0,15 В обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС Bi_2Pd .

Изучены зависимости логарифма тока пика селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием от логарифма скорости изменения потенциала (рис.6а). Согласно критерию Семерано, если тангенс угла наклона зависимости $\lg I$ от $\lg v$ больше 0,5, то осадок имеет адсорбционную природу.

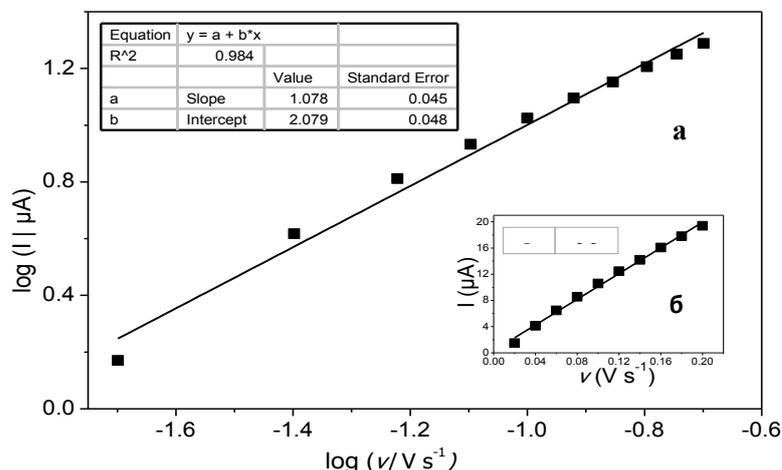


Рисунок 6. Зависимость логарифма тока пика при потенциале 0,15 В от логарифма скорости изменения потенциала (а). Зависимость тока пика при потенциале 0,15 В от скорости изменения потенциала (б).

На адсорбционную природу пика при потенциале 0,15 В указывает так же линейный характер зависимости тока пика от скорости изменения потенциала (рис.6б).

Исследовалась поверхность ГЭ с осадком палладий-висмут методом сканирования поверхности электронным микроскопом (рис. 7 а,б).

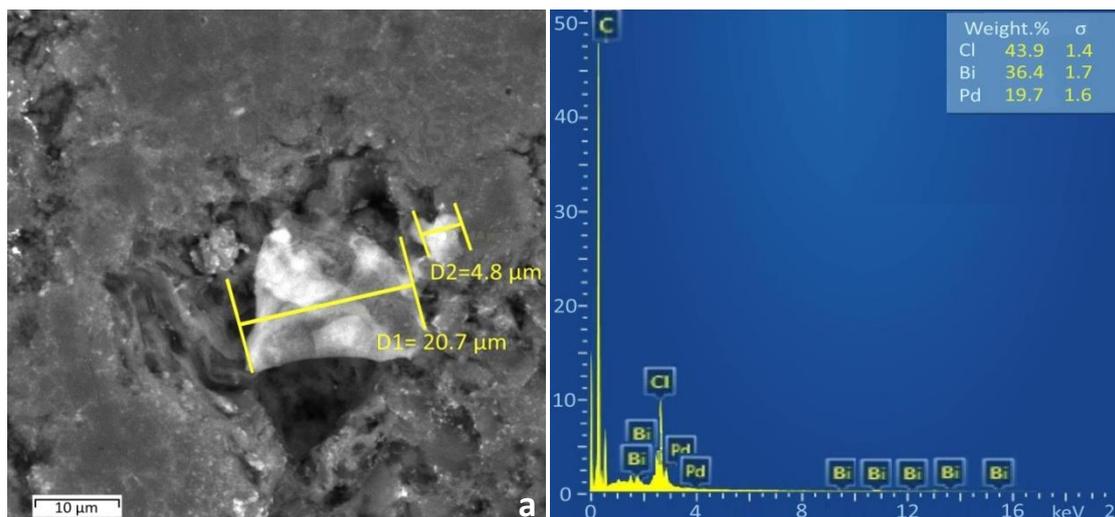


Рисунок 7. Фотография поверхности ГЭ с осадком висмут-палладий, снятая с помощью сканирующего микроскопа S-3400 N Hitachi с разрешением 3 нм в сочетании с силовым дрейфовым детектором Bruker XFlash 4010

Из рисунка 7а видно, что размер осадков висмут –палладий на поверхности ГЭ составляет 4,8 нм...20,7 нм. Из рисунка 7б следует, что отношение содержания висмута к палладию в осадке составляет 1,83, что может указывать на наличие на поверхности электрода ИМС состава Bi_2Pd .

Так как ток анодного пика при потенциале 0,15 В пропорционален концентрации ионов палладия(II) в растворе при постоянной концентрации ионов висмута (III), то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержаний палладия методом ИВ наряду с пиком электроокисления палладия с поверхности ГЭ, который происходит при потенциале 0,4...0,5 В в 1М HCl.

В пятой главе рассмотрены аналитические возможности определения палладия, золота и серебра в пробах углистых сланцев методом ИВ с использованием как ГЭ, так и ГЭ, модифицированных висмутом.

5.1. Определение ионов палладия (II) методом ИВ с использованием ГЭ.

Облучение раствора УФ позволяет получить достоверные результаты при определении содержаний палладия (II) методом ИВ. Изучены градуировочные зависимости тока электроокисления осадков палладия от концентрации ионов Pd (II) в анализируемом растворе без облучения раствора УФ и при облучении УФ. Показано, что при электроконцентрировании осадка палладия без УФО прямо пропорциональная зависимость тока электроокисления палладия от его концентрации в растворе сохраняется до определенного очень небольшого интервала концентраций. Начиная с $c_{\text{Pd}^{2+}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ линейность градуировочного графика нарушается и ток окисления осадка не прямо пропорционален содержанию ионов палладия(II) в растворе. Если

электроконцентрирование осадка палладия проводить при облучении раствора УФ, то ток электроокисления осадка прямо пропорционален содержанию ионов палладия (II) в растворе во всем изученном интервале концентраций (рис.8, кр 2).

Правильность ИВ-определения ионов палладия(II) с использованием ГЭ, когда водород из осадка с палладием устранился за счет облучения раствора УФ, проверялась методом «введено-найденно» (таблица 1).

Таблица 1. Результаты ИВ-определения содержания ионов палладия(II) с использованием ГЭ после введения ионов палладия(II) в раствор (n=6; P = 0,95), $t_{0,05;5} = 2,57$

Введено ионов палладия(II), мг/ дм ³	Найдено ионов палладия(II), (X _{ср}), мг/ дм ³	Расчетное значение коэффициента Стьюдента
0,0020	0,0017 ± 0,0004	1,09
0,020	0,018 ± 0,003	1,09
0,060	0,056 ± 0,005	1,10
0,100	0,093 ± 0,003	1,10
0,50	0,47 ± 0,02	1,10
1,00	0,94 ± 0,06	1,64

Оценка значимости расхождения результатов измерения концентрации ионов палладия (II) методом ИВ с использованием ГЭ и при УФО раствора на стадии электроконцентрирования осадка, оценивалась путем сравнения рассчитанного значения коэффициента Стьюдента с табличным. Коэффициент Стьюдента рассчитывался по формулам:

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}; \quad S_r = \sqrt{S_r^2} \quad t_{расч.} = \frac{|x - \bar{x}| \sqrt{n}}{S}. \quad (5.1)$$

Из таблицы 1 видно, что различия между определенной методом ИВ концентрацией ионов палладия(II) и концентрацией введенной добавки не значимы.

Нижняя граница определяемых содержаний ионов палладия с использованием не модифицированного ГЭ оценивалась по 3σ - критерию:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{хол}}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{3 \cdot 0,0025}{37,46} = 0,0002 \text{ мг/дм}^3 \quad (5.2)$$

где tg α - тангенс угла наклона градуировочной прямой; S_{хол} - стандартное отклонение холостого опыта.

Методика пробоподготовки при определении палладия в рудах.

Пробу массой 1 г предварительно озоляли, постепенно увеличивая температуру до 550⁰С. К помещенной в автоклав навеске обожженной руды добавляли 5 мл царской водки и 1 мл плавиковой (фтороводородной) кислоты. Для предотвращения улетучивания углеродных составляющих пробы, включая платиновые металлы, вскрытие пробы проводили в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы разложения проб «Mars-5» за один цикл по следующему температурно-временному режиму: температура 90⁰С, время 30 мин; температура 120⁰С, время 45 мин.

После завершения нагрева и охлаждения раствора до комнатной температуры содержимое автоклавов отфильтровывали через фильтр «синяя лента» в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл. Промывали фильтры деионизованной водой до 30-35 мл, после этого приливали 10 мл дистиллированной воды и кипятили 15 минут для разложения нитратов. Раствор выпаривали до влажных солей, приливали 5-10 мл 6 М HCl и продолжали нагревание в течении 10 минут для перевода палладия в хлоридные комплексы. Из фильтрата брали аликвоту (10 мл), приливали 10 мл 1 % раствора диметилглиоксима и оставляли на 10 минут для образования комплекса палладия с диметилглиоксимом. Образовавшийся комплекс извлекали из раствора хлороформом легким встряхиванием в течении 1 минуты.

5.1.1 Определение палладия методом ИВ в медно-никелевых рудах с использованием графитового электрода.

После экстракционного отделения палладия от матрицы пробы экстракт выпаривали до влажного остатка, приливали 1 мл 6 М HCl и проводили выпаривание до сухих солей. Остаток разбавляли в 10 мл фонового электролита (1М HCl). Полученный раствор анализировали методом ИВ на содержание ионов палладия(II) с использованием ГЭ.

Правильность методики определения палладия в минеральном сырье проверена с помощью сравнения результатов ИВ-определения палладия в стандартных образцах (СО), содержащих известные количества палладия.

В таблице 2 приведены результаты определения палладия методом ИВ в стандартных образцах медно-никелевых руд Норильского комбината с использованием ГЭ без УФО пробы (1) и с использованием ГЭ и УФО пробы на стадии электроконцентрирования осадка.

Однородность выборочных дисперсий проверили по критерию

Фишера:
$$F = \frac{S_2^2}{S_1^2}, \text{ где } S_2^2 \succ S_1^2. \quad (5.3)$$

Как видно из таблицы 2, наблюдается значительное расхождение в результатах определения палладия в СО состава медно-никелевых руд, если использовать ГЭ и проводить электролиз без облучение раствора УФ.

Только при очень малых содержаниях палладия в анализируемой пробе такой анализ дает достоверные результаты. Во всех остальных случаях определение палладия в СО медно-никелевых руд, когда электролиз проводится без УФО пробы, результат оказывается завышенным.

Таблица 2. Результаты определения палладия методом ИВ в стандартных образцах медно-никелевых руд Норильского комбината с использованием ГЭ и без УФО пробы (1) и с использованием ГЭ и УФО пробы (2). (n=6, P=0,95, $F_{\text{табл}(0,05;5;5)}=5,05$)

Стандартный образец	Аттестованное значение, г/т	ИВ без УФО		ИВ с УФО		Расчетное значение критерия Фишера
		Содержание Pd*, г/т	S_r^2	Содержание Pd*, г/т	S_r^2	
Концентрат никелевый, КН-1	30,0±2,0	37	9,8	27,9	0,88	11,13
Концентрат медный, КМ-1	37,6±4,2	46	14,11	36,4	0,29	48,65
Штейн рудно-термической плавки, ШТ-1	51,5±2,6	68	54,45	48,6	1,68	34,46
Хвосты обогащения	0,84±0,17	0,88	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,87	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,8
Руда ВТ-1	6,4±0,45	7,2	0,128	6,7	0,02	6,4

5.2. Определение ионов палладия(II) методом ИВ, с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом

При использовании ГЭ, модифицированном висмутом, водород не сорбируется на висмуте и не мешает определению палладия методом ИВ. Так как пик при потенциале 0,15 В (пик селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием) зависит от концентрации ионов палладия(II) при постоянной концентрации ионов висмута(III), то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержания палладия методом ИВ. Для того, чтобы оценить эффективность применения пика при 0,15 В для оценки содержания ионов палладия(II) в анализируемых пробах, использован тангенс угла наклона градуировочной прямой (чувствительность метода).

Предел обнаружения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd рассчитывался по формуле:

$$C_{\text{Pdmin}} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{5,6} = 0,001 \text{ мг/дм}^3 \quad (5.4)$$

где S_{bl} - стандартное отклонение аналитического сигнала фона; $\text{tg}\theta$ - коэффициент чувствительности калибровочной прямой (рис. 9, кривая 2).

Таким образом, определение палладия на модифицированном висмутом ГЭ методом ИВ можно проводить как по пику электроокисления палладия, так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd .

5.2.1 Определение палладия в стандартных образцах углистых сланцев месторождения «Сухой лог» методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом.

Подготовка пробы для анализа такая же, как описана ранее. Различие связано с тем, что электроосаждение ионов палладия(II) на поверхность ГЭ производится из раствора $1\text{M HCl} + 15 \text{ мг/дм}^3 \text{ Bi}^{3+}$. В результате электроосаждения сразу двух металлов на поверхности электрода формируется ИМС Bi_2Pd . При электроокислении осадка в области потенциалов $-0,2 \dots 1,0 \text{ В}$ происходит селективное электроокисление висмута из ИМС Bi_2Pd при потенциале $0,15 \text{ В}$. Ток этого пика пропорционален содержанию ионов палладия (II) в анализируемом растворе.

Правильность методики ИВ-определения палладия в углистых сланцах с использованием ГЭ, модифицированного висмутом проверялась путем анализа стандартных образцов углистых сланцев месторождения «Сухой лог» (Иркутская область). Пробы для анализа были отобраны из рудной (ОРТ 42 50м, ШТ-2), надрудной (14р 48-54, 36р 102-115, 109р 75-95, 309р) и подрудной (14р 132-144, 36р 229-241, 51р 230-241, 109р 207-227,) частей месторождения. Пробы предоставлены сотрудниками ИГМ СО РАН для выполнения исследований по интеграционному проекту СО РАН № 64, блок № 5 2003–2005 гг. (Программа Президиума РАН).

Минеральный состав исследуемых проб - это самородные золото и серебро, сульфиды железа, меди, никеля (при преобладающей роли пиритов), а также породообразующее высокоуглеродистое вещество (графит, пнробитум).

Проведено исследование правильности определения палладия в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом в сравнении с данными, полученными методом ААС.

Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения палладия в углистых сланцах месторождения «Сухой лог» с использованием ГЭ, модифицированного висмутом ($n=3$, $P=0.95$, $F_{\text{табл}(0,05,2,2)}=19$).

№ пробы	Метод ИВ		Метод ААС		Расчетное значение критерия Фишера
	Содержание Pd, г/г	$S_1^2 \cdot 10^4$	Содержание Pd, г/г	$S_2^2 \cdot 10^4$	
51р	0,03	2,5	0,04	2,6	1,04
109р	0,46	15	0,48	17	1,13

309p	0,41	10	0,39	12	1,2
------	------	----	------	----	-----

Оценка однородности результатов анализа по критерию Фишера показывает, что рассчитанное значение критерия Фишера $F_{0,05;2,2} = \frac{S_2^2}{S_1^2}$ для всех опытов меньше табличного ($F_{0,05;2,2}=19$). Это говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений.

Полученные результаты показывают возможность определения палладия методом ИВ в углеродсодержащем минеральном сырье с использованием графитового электрода, модифицированном висмутом.

5.3 Определение ионов серебра (I) и золота (III) в углеродсодержащем минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии

Отличительной особенностью углеродсодержащих руд является неравномерность распределения элементов по анализируемой пробе. Согласно литературным данным при определении золота и серебра любыми высокочувствительными методами анализа требуется усреднение пробы за счет ее растворения, отделения определяемых элементов от матрицы пробы.

5.3.1 Определение ионов серебра (I) методом инверсионной вольтамперометрии с использованием ГЭ

Определение ионов серебра(I) методом ИВ можно проводить с использованием только ГЭ. Модифицирование поверхности ГЭ металлами недопустимо, так как большинство металлов образуют с серебром твердые растворы, имеющие один анодный пик с модификатором. Потому модификатор мешает ИВ-определению серебра.

Электроосаждение серебра на поверхность углеродсодержащих электродов осуществляют от потенциала минус 0,4 до минус 0,7 В из растворов азотной, хлорной кислот, нитратов калия, аммония и других электролитов. В данной работе серебро осаждалось на поверхность ГЭ из растворов 1М HCl (с добавлением NH₄OH и доведением раствора до pH=6,5) при потенциале минус 0,7 В. Раствор NH₄OH добавляется к раствору 1М HCl для предотвращения образования хлорида серебра. Пик электроокисления серебра на этом фоне наблюдается при потенциале плюс 0,1 В.

Для отделения ионов серебра(I) от матрицы пробы в углесто-глинистых сланцах «Кировско-Крыклинской» рудной зоны использована методика экстрагирования дитизонатного комплекса серебра(I) четыреххлористым углеродом. Особенностью углесто-глинистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны является то, что в руде содержится повышенное содержание меди (160 г/т), которая может частично попасть в

анализируемый раствор после экстракционного выделения серебра(I) из матрицы пробы.

Повышенное содержание ионов меди(II) оказывает мешающее влияние на ИВ-определение ионов серебра(I) путем искажения пиков электроокисления серебра, вплоть до полного их перекрывания.

Мешающее влияние ионов меди (II) на стадии экстракционного выделения ионов серебра (I) корректировалось путем добавления большей концентрации трилона Б (0,25 М) и уменьшением времени экстрагирования раствора дитизоном (с 120 с до 60 с).

Уравнение зависимость тока электроокисления серебра от концентрации ионов серебра(I) в растворе имеет вид ($R^2 = 0,9937$): $I = 3,652 c_{Ag^+} - 0,5889$ мкА.

Нижняя граница определяемых содержаний серебра в углистых сланцах методом ИВ оценивалась по 3σ - критерию:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 0,020}{3,6} = 0,016 \text{ мг/дм}^3, \quad (5.6)$$

Правильность определения серебра по разработанной методике проверялась путем сопоставления результатов определения серебра в стандартных образцах (СО) медного и никелевого шлама, определенных различными методами.

Однородности результатов определения серебра различными методами оценили по критерию Кохрена:

$$G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2} = \frac{0,03}{0,03 + 0,02 + 0,02} = 0,429. \quad (5.7)$$

$$G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2} = \frac{0,008}{0,008 + 0,007 + 0,008} = 0,348. \quad (5.8)$$

Оценка однородности результатов определения серебра по критерию Кохрена показывает, что отношение $G_1 = \frac{S_{\max}^2}{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2}$ для всех опытов меньше табличного ($G_{\text{табл}} = 0,7457$). Это говорит о том, что между дисперсиями методик нет значимых расхождений. Поэтому определение серебра возможно методом ИВ по разработанной методике.

В таблице 4 представлены результаты оценки воспроизводимости количественного определения серебра в пробе пирита «Кировско-Крыклинской» рудной зоны (углистый сланец).

Таблица 4. Воспроизводимость ИВ-определения серебра в пробах пирита «Кировско-Крыклинской» рудной зоны (n=5, P=0,95)

№	Данные	Воспроизводимость ИВ-определения
---	--------	----------------------------------

пробы	МС ИСП	серебра в пробах пирита		
	$C_{Ag}, \pm\delta, \text{г/т}$	$C_{Ag}, \pm\delta, \text{г/т}$	$C_{Ag}, \pm\delta, \text{г/т}$	$C_{Ag}, \pm\delta, \text{г/т}$
1	$13,6 \pm 4,6$	$13,8 \pm 3,2$	$11,7 \pm 2,1$	$11,0 \pm 2,4$
2	$13,6 \pm 4,6$	$9,5 \pm 3,5$	$12,9 \pm 4,1$	$9,09 \pm 3,2$
3	$13,6 \pm 4,6$	$16,1 \pm 1,3$	$16,3 \pm 1,6$	$13,7 \pm 2,4$

5.3.2 Определение золота в углисто-глинистых сланцах «Кировско-Крыклинской» рудной зоны методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированном висмутом

Модифицирование поверхности ГЭ проводили в режиме *in situ*.

При определении золота методом ИВ в минеральном сырье использован метод экстракционного выделения ионов золота (III) диэтиловым эфиром из солянокислых растворов. Диэтиловый эфир легко улетучивается из экстракта при нагревании. Сухой остаток растворяется в фоновом электролите и проводится определение золота методом ИВ.

Пробоподготовка при определении золота в руде проводилась также, как и при определении палладия.

Для растворения руды с целью определения содержания золота в руде была использована следующая методика.

Электроконцентрирование золота и висмута на поверхность углеродсодержащих электродов проводили при потенциале -0,6 В.

Нижняя граница определяемых содержаний ионов золота(III) методом ИВ в углистых сланцах оценивалась по 3σ - критерию по уравнению (20):

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg} \theta} = \frac{3 \cdot 0,016}{5,6} = 0,0086 \text{ мг/дм}^3. \quad (5.8)$$

где $\text{tg} \theta$ - тангенс угла наклона градуировочной прямой, взятый из графика (рисунок 13b); $S_{\text{хол}}$ - стандартное отклонение холостого опыта. При навеске в 1 г это будет соответствовать 0,0086 г/т. Предел количественного определения золота в углистых сланцах равен 0,026 г/т.

Правильность методики определения золота в минеральном сырье проверена с помощью сравнения результатов ИВ-определения золота в стандартных образцах (СО), содержащих известные количества золота

В таблице 5 приведены данные о воспроизводимости ИВ-определения золота в золотосодержащих углистых сланцах. Концентрация золота в этих пробах, согласно данным, полученным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, составила $2,66 \pm 0,9$ г/т.

Таблица 5. Воспроизводимость ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны (n=3, P=0.95)

№	Содержание золота, г/т	Среднее содержание Au $\pm\delta$, г/т	S_r^2 %

1	2,6	2,4	2,9	2,6±0,3	6,7
2	1,8	1,9	2,6	2,1 ±0,8	1,9
3	2,0	1,8	2,7	2,2±0,5	3,2

Из таблицы видно, что дисперсия результатов ИВ-определения золота в пробах углистых сланцев «Кировско-Крыклинской» рудной зоны не превышает 10%.

Определенное методом ИВ содержание золота в этих пробах согласуется с данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанные в работе методики позволяют выделить палладий, золото и серебро из данного типа сырья и определять содержание этих элементов методом инверсионной вольтамперометрии с дисперсией не превышающей 15 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность определения палладия, серебра и золота в углистых сланцах методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитовых электродов или графитовых электродов, модифицированных висмутом.

2. Методом инверсионной вольтамперометрии изучена способность водорода сорбироваться и абсорбироваться на электролитических осадках палладия. Установлено, что абсорбированный на осадках палладия водород искажает вольтамперные кривые электроокисления осадков палладия. Предложен способ устранения мешающего влияния абсорбированного палладием водорода путем облучения раствора УФ на стадии электроконцентрирования палладия.

3. С помощью уравнения Авраами-Ерофеева проведена оценка лимитирующей стадии процесса электроокисления палладия из электролитического осадка палладий-водород. Установлено, что этот процесс имеет диффузионную природу. Определен коэффициент диффузии водорода из электролитических осадков палладия $D = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

4. Изучена кинетика процесса выхода водорода из палладия в зависимости от времени облучения раствора УФ. Показано, что выход водорода из осадка с палладием описывается экспоненциальной кривой. Так как это время достаточно маленькое, то за время электроосаждения осадка палладия водород успевает десорбироваться.

5. Изучен процесс электроокисления электролитических осадков палладий-висмут. Показано, что при электроокислении электролитического осадка палладий-висмут на вольтамперной кривой

появляется дополнительный пик при 0,15 В, ток которого зависит как от концентрации ионов Pd (II), так и от концентрации ионов Bi (III). В приближении теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Pd}$ и показано, что пик при потенциале 0,15 В может быть обусловлен селективным электроокислением висмута из ИМС Bi_2Pd .

6. Показана возможность определения ионов палладия (II) как с использованием ГЭ, так и с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Чувствительность определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd в два раза больше, чем по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ, что обусловлено составом ИМС, образующимся на поверхности ГЭ на стадии предэлектролиза.

7. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения палладия в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированным висмутом. Предел количественного определения ионов палладия(II) с использованием ГЭ составил 0,0002 г/т, а с использованием ГЭ, модифицированным висмутом, составил 0,0001 г/т.

8. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения серебра в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ с использованием ГЭ. Выделение дитизонатного комплекса серебра(I) из матрицы пробы, после ее растворения, проводилось CCl_4 с последующей рекстракцией ионов серебра(I) фоном (1М $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$) и определением ионов серебра методом ИВ. Предел количественного определения серебра в углистых сланцах методом ИВ с использованием ГЭ составил 0,016 г/т.

9. Разработаны рабочие условия для ИВ-определения золота в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Выделение ионов золота (III) из матрицы пробы, после ее растворения, проводилось диэтиловым эфиром из солянокислых растворов. Предел количественного определения золота методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом составил 0,0086 г/т.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Sabitova Zh.K. (Fazlutdinova Zh.K.)** Elimination of the Interfering Effect of Hydrogen on the Determination of Palladium by Stripping Voltammetry / Kolpakova N.A., Panova S.M., Os'kina Yu.A., and Sabitova Zh.K. // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72, № 10, P. 1251–1254.
2. **Sabitova Zh.K. (Fazlutdinova Zh.K.)** Study of electrooxidation of binary electrolytic deposit palladium–bismuth deposited on graphite electrode surface / Sabitova Zh.K., Oskina Yu.A., Kolpakova N.A. // Journal of Solid State Electrochemistry Scientific Journal: –2018. – Vol. 22, № 12. – P. 7.
3. **Sabitova Zh.K. (Fazlutdinova Zh.K.)** Determination of Au(III) and Ag(I) in Carbonaceous Shales and Pyrites by Stripping Voltammetry / Kolpakova N.A., Sabitova Zh.K., Sachkov V.I., Medvedev R.O., Nefedov R.A., Orlov V.V // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – № 78. – P.13.
4. **Sabitova Zh.K. (Fazlutdinova Zh.K.)** Effect of solution ultraviolet radiation on the process of hydrogen electrooxidation of electrolytic residue with palladium // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, г. Томск, 29 мая – 1 июня 2017. Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С. 448-449.
5. **Сабитова Ж.К. (Фазлутдинова Ж.К.)** Изучение процесса электроокисления осадка палладий-водород методом инверсионной вольтамперометрии / Сабитова Ж.К., Колпакова Н.А. // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, г. Москва, 8-13 октября. 2017. – С. 229.
6. **Сабитова Ж.К. (Фазлутдинова Ж.К.)** Оценка фазового состава бинарных электролитических осадков, содержащих платиновые металлы / Сабитова Ж.К., Колпакова Н.А. // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии В 6 т. Т. 4: тез. докл. – Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019. – С. 311.
7. **Сабитова Ж.К. (Фазлутдинова Ж.К.)** Изучение процесса электроокисления компонентов наноразмерного бинарного электролитического осадка висмут-палладий / Сабитова Ж. К., Колпакова Н. А //Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН—2018): Материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием, посв. 100-летию Воронежского государственного университета, Воронеж, 8—11 октября 2018. – Воронеж. Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. – С. 169-170.
8. **Сабитова Ж.К. (Фазлутдинова Ж.К.)** Определение палладия методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного висмутом Сабитова Ж.К., Колпакова Н.А. // Сборник научных трудов Всероссийской школы- конф. с межд. Уч. Байкальская школа-конференция по химии, Иркутск, 15-19 мая 2017. – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2017. С. 360.
9. **Колпакова, Н. А.** Закономерности процесса удаления водорода из наноразмерных осадков палладий-водород при облучении раствора ультрафиолетом / Колпакова Н. А., Фазлутдинова Ж. К. // Электрохимические методы анализа (ЭМА-2020) тезисы докладов X Юбилейной Всероссийской конференции, г. Казань, 16-19 Ноября 2020. КФУ. – Казань : Изд-во КФУ , 2020. – С. 39-40.