

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Егошина Анастасия Владимировна

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2024

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

Научный руководитель:

Слепченко Галина Борисовна

д.х.н., профессор ОХИ ИШПР, профессор ИШХБМТ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Официальные оппоненты:

Белоусов Олег Владиславович

д.х.н., ведущий научный сотрудник, ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения «Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения академии наук»

Бакибаев Абдигали Абдимананович

д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится 29 мая в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу 634050, г. Томск, проспект Ленина 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2024 года

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.08

Е.В. Дорошко

Е.В. Дорошко
к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

Однако непосредственное определение как платины, так и родия с помощью ИВА на углеродсодержащих электродах не представляется возможным. Поэтому применяют техники по модифицированию графитового электрода (ГЭ) более электроотрицательным металлом – металлом модификатором.

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

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучить процессы электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-платина методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Установить природу анодного пика, который наблюдается на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-платина.
3. Рассчитать равновесный потенциал электрода Pb^{2+}/Pb (Pt) в приближении теории регулярных растворов и оценить фазовый состав осадка свинец-платина, образующийся на поверхности электрода.
4. Выбрать анодный пик, имеющий аналитическое значение и позволяющий определять ионы платины (II, IV) совместно с ионами родия (III).
5. Сравнить возможность «вскрытия» проб с использованием различных

окислителей и выбрать эффективную систему для растворения отработанных технических изделий на основе платины и родия.

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

Научная новизна работы

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

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

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

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

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

Практическая значимость работы

1. Разработана инверсионная вольтамперометрическая методика совместного определения платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной PbPt и родием Pb₂Rh и установлены ее основные метрологические характеристики. Правильность проводимых определений платины и родия сравнивалась с данными анализа государственных стандартных образцов состава, сравнением с данными анализа, полученными атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой.

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

5. Вольтамперометрическая методика совместного определения платины и родия в отработанных технических изделиях на основе платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной PbPt и родием Pb₂Rh.

Личный вклад автора состоял в проведение экспериментальных исследований, их анализ, обработка и интерпретация полученных результатов по определению платины и родия методом ИВА, а также в разработке и апробировании схемы, состоящей из вскрытия

технических изделий на основе платины и родия с последующим отделением сопутствующих компонентов на базе ОАО «Красцветмет».

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

Апробация работы

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

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, обозначена цель работы, сформулированы задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и прикладная значимость исследования.

Первая глава включает анализ литературных данных, посвященных применению металлов платиновой группы, в частности платины и родия, а также их физико-химическим свойствам. Помимо этого, рассмотрены современные методы аналитического контроля металлов платиновой группы, их достоинства и недостатки. Особое внимание уделено методу инверсионной вольтамперометрии, как перспективному методу определения платины и родия. Так же в главе рассмотрены различные методы вскрытия сплавов на основе платиновых металлов, а также отделение платины и родия от сопутствующих металлов.

Во **второй главе** представлена информация по оборудованию, приборам, посуде и реактивам, применяемых в исследовании.

Третья глава включает в себя исследования по электроокислению свинца с поверхности графитового электрода в хлоридных системах, а также по селективному электроокислению свинца из интерметаллического соединения с платиной.

На рисунке 1 представлены анодные вольтамперные кривые электроокисления свинца, осажденного на поверхность графитового электрода (ГЭ) при различных концентрациях ионов

свинца (II) в растворе. На вольтамперных кривых наблюдается потенциал пика электроокисления свинца при потенциале $-0,55 \pm 0,03$ В. Условия эксперимента: фон 1 М НСl, время электролиза (τ_s) – 120 с, скорость развертки (v) – 0,06 В/с, $E_s = -1$ В, концентрация свинца (II), мг/дм³: кривая 1 – 20, кривая 2 – 40, кривая 3 – 60.

На рисунке 2 представлены вольтамперные кривые электроокисления осадков свинец–платина с поверхности ГЭ, полученных после электроосаждения сплава свинец–платина при постоянной концентрации ионов Pb (II) 60 мг/дм³ в растворе и различных концентрациях ионов Pt (IV) мг/дм³: кривая 1 – 0,4, кривая 2 – 0,6, кривая 3 – 0,8, кривая 4 – 1,0.

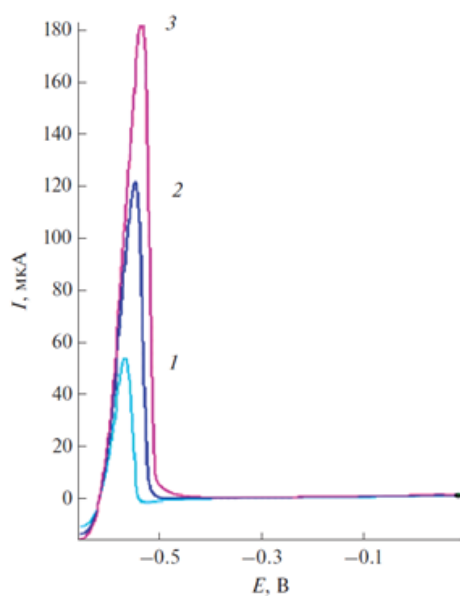


Рисунок 1 – Анодные вольтамперные кривые электроокисления свинца

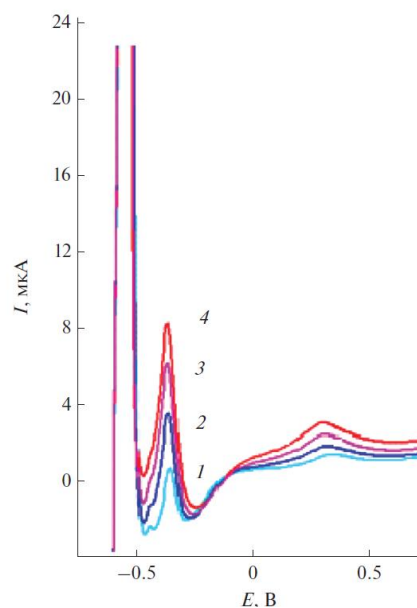


Рисунок 2 – Анодные вольтамперные кривые электроокисления бинарной системы свинец–платина

При электроокислении бинарного осадка свинец–платина на анодной вольтамперной кривой наблюдается пик электроокисления свинца с поверхности ГЭ при потенциале -0,55 В и два дополнительных пика при потенциалах -0,3 В и 0,3 В. В литературе не приводятся данные о пике при потенциале 0,3 В. Предполагается, что в этом случае протекает процесс электроокисления адсорбционных молекул водорода на осадке платины, о чем свидетельствует форма максимума в области потенциалов от 0,0 В до 0,3 В.

На рисунке 3 представлен график зависимости токов пиков электроокисления свинца и пиков селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной. Видно, что при увеличении содержания ионов Pt (IV) в модельном растворе площадь пика электроокисления свинца уменьшается и появляется пик, площадь которого увеличивается при увеличении содержания ионов Pt (IV) в растворе.

Также было установлено, что площадь под анодным пиком при потенциале -0,3 В зависит как от концентрации ионов Pt (IV), так и от концентрации ионов Pb (II) в растворе: кривая 1 – $9,4 \cdot 10^{-6}$ М, кривая 2 – $1,8 \cdot 10^{-5}$ М. График описывающий эту зависимость представлен на рисунке 4.

Увеличение площади под пиком электроокисления при потенциале -0,3 В происходит до полного исчезновения пика электроокисления осадка свинца с поверхности ГЭ.

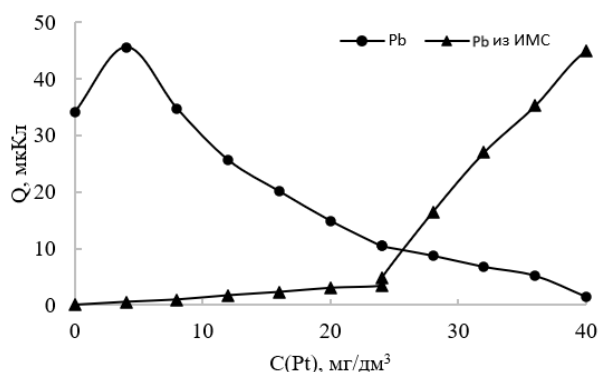


Рисунок 3 – Зависимость площади пиков электроокисления Pb и пика селективного электроокисления Pb из ИМС от концентрации ионов Pt (IV) при $C_{Pb(II)} = 25 \text{ мг/дм}^3$

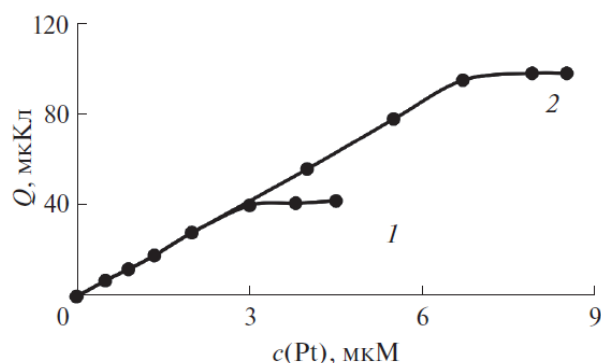


Рисунок 4 – Зависимость площади под анодным пиком при потенциале -0,3 В в системе Pt-Pb от концентрации ионов Pt (IV) при концентрациях ионов Pb (II) в растворе

Подтверждено, что при постоянном содержании свинца и переменного количества платины в осадке, общее количество электричества под всеми пиками, которое зависит от содержания свинца, остается постоянным. Изменяется только соотношение между вкладами пиков в общее количество электричества. В то же время электричество затрачивается на электроокисление различных фазовых структур, содержащих свинец, образованных на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза. Это возможно, если пик на вольтамперной кривой при потенциале -0,3 В обусловлен селективным электроокислением свинца из устойчивых фазовых соединений с платиной.

Для установления фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление свинца при потенциале -0,3 В, в работе использовался термодинамический подход. Данный подход позволяет рассчитать равновесный потенциал сплава свинец-платина в приближении теории регулярных растворов.

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

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

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

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

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

где r – атомные радиусы свинца и платины, $z_{Pb} = 5$ – координационное число единичных связей атомов свинца на поверхности сплава, ε – энергии разрыва химических связей, n – число атомов свинца в сплаве.

Энергия разрыва химической связи Pb-Pb известна из литературы. Ее значение равно 99,95 кДж/моль. Энергия разрыва связи Pt-Pt в литературных данных отсутствует. Данная величина была посчитана по теплоте сублимации платины, которая известна из литературы и равна 560 кДж/моль:

$$\varepsilon_{\text{Pt-Pt}} = \frac{Q_{\text{субл}}}{6} = 93,33 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Теплоты смешения при образовании сплава равны образованию ковалентной связи между металлами. Поэтому для расчета энергии химической связи свинец-платина использовали уравнение Полинга:

$$\Delta H_{\text{см}} = z_{\text{Pb}} \cdot n_{\text{Pb}} \cdot \frac{r_{\text{Pb}}}{r_{\text{Pt}}} \left[\varepsilon_{\text{Pb-Pt}} - \frac{\varepsilon_{\text{Pt-Pt}}}{2} \right] - z_{\text{Pb}} \cdot n_{\text{Pb}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Pb-Pb}}}{2} \quad (4)$$

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

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

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^p = -0,346 + \frac{0,059}{2} \lg 3,38 \cdot 10^{-6} = -0,44 \text{ В} \quad (5)$$

Равновесные потенциалы электрода для каждого ИМС свинец-платина рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{PbPt}_y}^p = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^p - \Delta E \quad (6)$$

В таблице 1 приведены значения смещения равновесных потенциалов электроокисления свинца из ИМС с платиной.

Наиболее близко к наблюдаемому на анодной вольтамперной кривой пику селективного электроокисления свинца находится пик при потенциале -0,3 В из ИМС PbPt. Равновесный потенциал этого сплава отличается от экспериментально наблюдаемого потенциала селективного электроокисления свинца на 0,05 В.

Таблица 1 – Значения смещения равновесного потенциала системы $\text{Pb}^{2+}/\text{PbPt}$

Состав ИМС	Число атомов Pb	$\Delta E_{\text{расч}}, \text{В}$	$E_{\text{расч}}, \text{В}$
Pb_4Pt	4	-0,06	-0,38
PbPt	1	-0,09	-0,35
PbPt_3	1	-0,24	-0,20

При постоянной концентрации ионов $\text{Pb}(\text{II})$ в растворе наблюдается пропорциональная зависимость между площадью под пиком электроокисления свинца из ИМС от концентрации платины. Данная зависимость представлена на рисунке 5.

Данная зависимость может быть использована для нахождения неизвестной концентрации ионов $\text{Pt}(\text{II}, \text{IV})$ в растворе. При нахождении неизвестной концентрации ионов $\text{Pt}(\text{IV})$ использовали графический метод добавок (рисунок 6). В раствор с неизвестной концентрацией ионов $\text{Pt}(\text{IV})$ вводили добавку стандартного раствора платины (IV). Далее проводили электроконцентрирование платины на поверхности ГЭ и фиксировали высоту пика селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной.

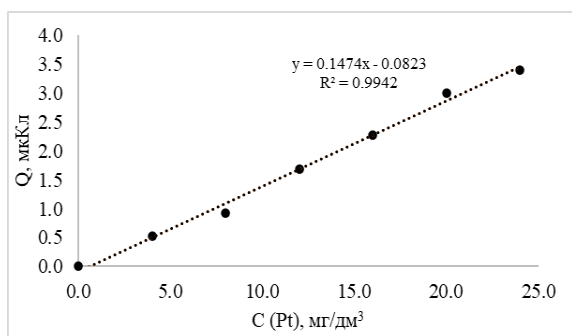


Рисунок 5 – Зависимость площади под пиком селективного электроокисления Pb из ИМС от концентрации ионов Pt (IV), $C_{Pb(II)} = 25 \text{ мг/дм}^3$

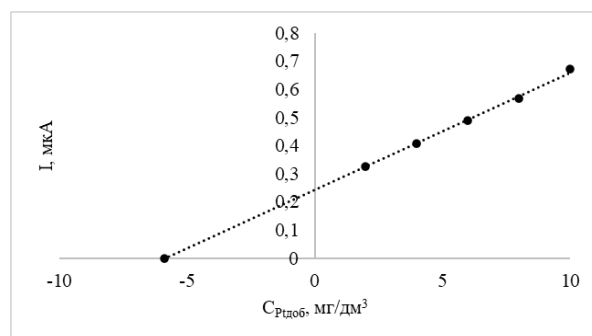


Рисунок 6 – Графическое отображения метода добавок для определения ионов Pt (IV)

Ранее в работах Колпаковой Н. А. и Оськиной Ю. А. было исследовано электроокисление бинарной системы свинец-родий. Авторами работ было зафиксировано на вольтамперной кривой четыре пика. Пик при потенциале $-0,55 \text{ В}$, как и в данной работе, соответствовал процессу электроокисления свинца (II) с поверхности ГЭ. Три дополнительных анодных пика, которые появляются при введении ионов Rh (III) в раствор, фиксировались при потенциалах $-0,42 \text{ В}$, $-0,30 \text{ В}$, $-0,16 \text{ В}$. Было установлено, что природа анодных пиков при потенциалах $-0,42 \text{ В}$, $-0,30 \text{ В}$ и $-0,16 \text{ В}$ связана с селективным электроокислением свинца из ИМС с родием, образованных на поверхности родиевых центров.

Таким образом, электроокислению осадка свинец-платина на анодной вольтамперной кривой имеются пики при том же потенциале, что и при потенциале селективного электроокисления свинца из ИМС с родием. Установлено, что пик при потенциале $-0,30 \text{ В}$ отвечает процессу селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Для определения платины и родия методом ИВА без их разделения был выбран пик при потенциале $-0,3 \text{ В}$.

При добавлении ионов Rh (III) в раствор, содержащий ионы Pb (II) и Pt (IV), токи этих анодных пиков увеличиваются с ростом концентрации ионов Rh (III) в растворе. Установлено, что ток пика при потенциале $-0,3 \text{ В}$ зависит как от концентрации ионов Pt (IV), так и от концентрации ионов Rh (III), что хорошо видно на рисунке 7.

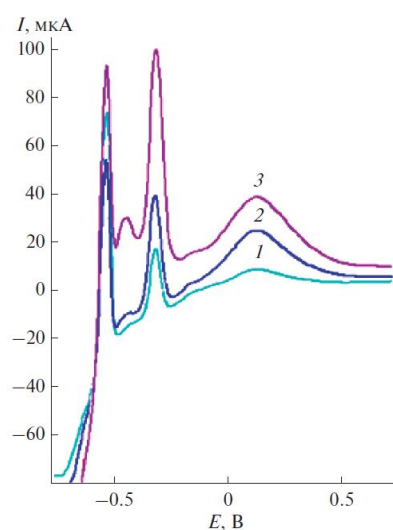


Рисунок 7 – Вольтамперные кривые электроокисления осадка свинец-платина-родий (кривая 1 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 0,5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)}$; кривая 2 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)}$; кривая 3 – $60 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb (II)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pt (IV)} + 1,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Rh (III)}$)

Полученные данные позволили рекомендовать аналитический сигнал селективного электроокисления свинца из ИМС с платиной и родием, наблюдаемый при одном потенциале -0,3 В, для определения содержания ионов Pt (II, IV) и Rh (III) без разделения компонентов.

Установлено, что при 10-кратном избытке платины в растворе градуировочная зависимость не нарушается и определение родия возможно. Точно также возможно определение платины по системе свинец-платина из растворов с 10-кратным присутствием родия.

В работе были получены градуировочные зависимости (рисунок 8) для определения ионов Pt (IV) и Rh (III) по количеству электричества, затраченного на селективное электроокисление свинца из ИМС с платиной и родием. Различие в чувствительности определения платины и родия связано, как с разным составом ИМС, из которых происходит селективное электроокисление свинца, так и с разной кинетикой его электроокисления.

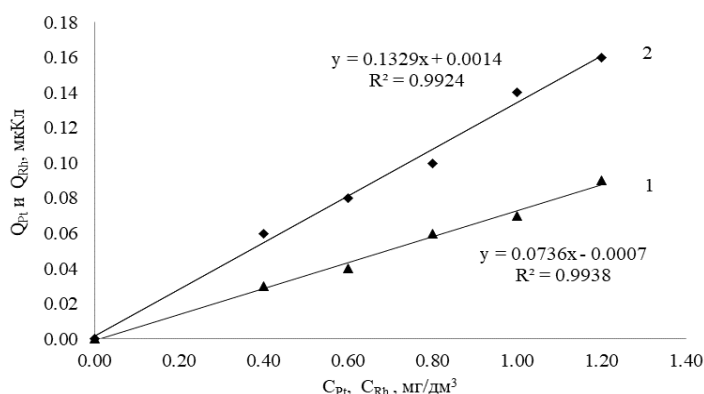


Рисунок 8 – Градуировочные прямые для определения платины (1) и родия (2) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления свинца из ИМС

Количество электричества, пошедшее на процесс селективного электроокисления свинца из электролитического осадка свинец-платина-родий, позволяет определять содержание этих элементов методом калибровочной прямой без разделения ионов Pt (IV) и Rh (III) в растворе.

Проверку правильности результатов определения ионов Pt (IV) и Rh (III) оценивали методом “введено-найдено”. В раствор с добавкой ионов Pb (II) вводили добавку рабочего раствора платины (IV) и родия (III), проводили электроконцентрирование на поверхность ГЭ и определяли содержание платины и родия методом ИВА. Результаты определений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты ИВА-определения содержания ионов Pt (IV) и ионов Rh (III) методом «введено-найдено» в модельных растворах (n=9, P=0,95)

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

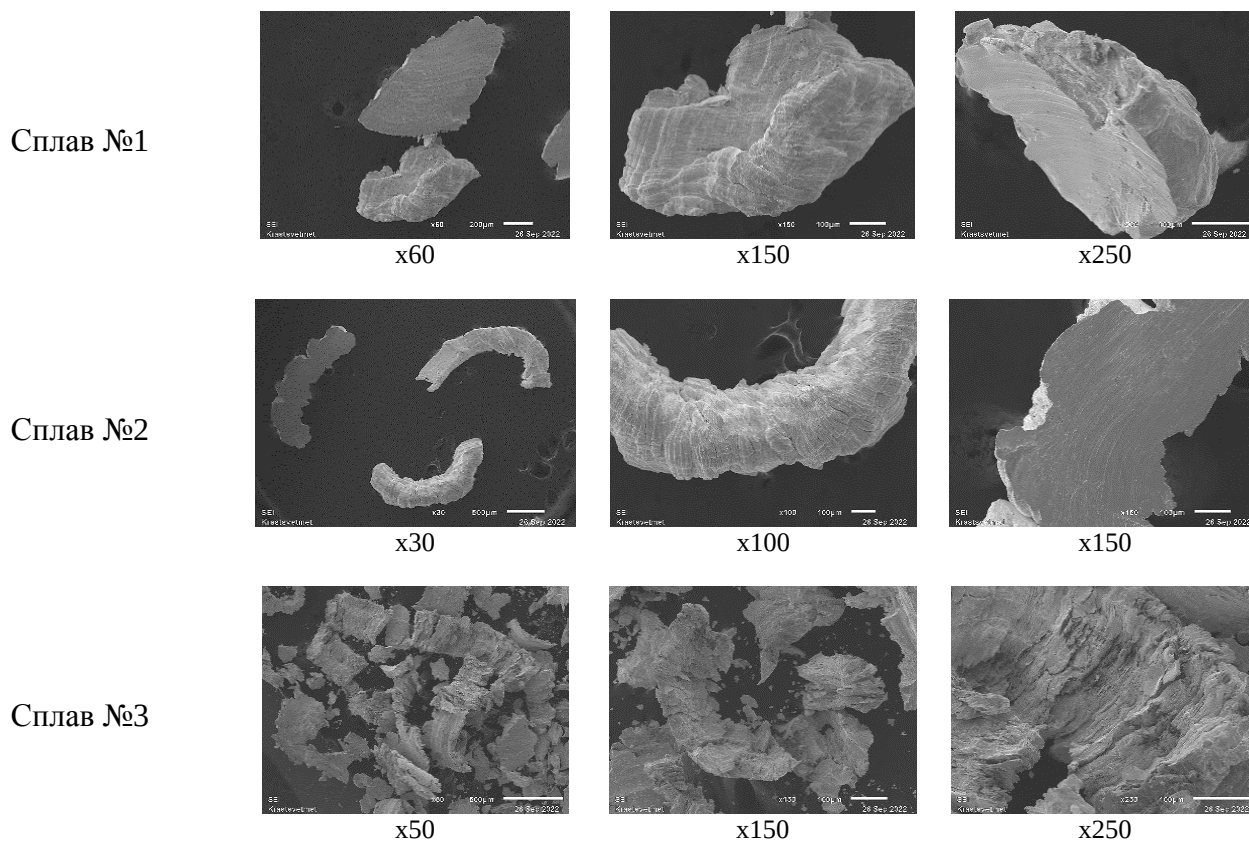
В четвертой главе представлена подробная характеристика отработанных технических изделий на основе платины и родия. В таблице 3 представлены данные рентгенофлуоресцентного и гранулометрического анализа.

Таблица 3 – Характеристика сплавов

Показатель	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 3
Содержание платины, %	95 ± 17	90 ± 16	84 ± 14
Содержание родия, %	$5,0 \pm 1,9$	$10,1 \pm 3,8$	$15,5 \pm 5,6$
Средний размер частиц, определенный из объемного распределения, мкм	596,0	588,2	334,3
Преимущественный диапазон размеров частиц, мкм	418,6-837,2	418,6-837,2	209,3-837,2
Доля частиц, %	82,5	80,8	64,8

Размер частиц является важной характеристикой объекта исследования, так как размер частиц имеет прямое влияние на скорость растворения. Все исследования проводили с частицами, размер которых не превышает 500 мкм.

Характеристика поверхности частиц имеет влияние на химическую активность частиц и их реакционную способность. Методом растровой электронной микроскопии получены изображения частиц платинородиевых сплавов. Частицы сплавов №1 и №2 имеют, с одной стороны, ровную поверхность, что является следствием расточки изделия. Сплав под номером три имеет наиболее деформированную поверхность из всех сплавов. Данный факт объясняется тем, что при снятии стружки частицы дополнительно ломаются, вследствие высокой твердости у сплава №3, в отличие от сплава №1 и сплава №2.



Сплавы на основе металлов платиновой группы отличаются высокой химической стойкостью, что создает проблемы при растворении данных сплавов. В работе исследованы процессы гидрохлорирования и царскородочного растворения.

В таблице 4 представлены результаты опытов по растворению сплава №3 (как наиболее активного сплава) методом гидрохлорирования, с использованием соляной кислоты и газообразного хлора, а также классическое растворение в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3.

Сравнивая коэффициенты распределения между раствором и нерастворимый остаток в процессе гидрохлорирования и в процессе царскородочного растворения видно, что царскородочное растворение сплава является более эффективным процессом и позволяет перевести большее количество как платины, так и родия в раствор. Поэтому дальнейшие исследования по вскрытию сплава проводились с использованием смеси соляной и азотной кислот. Помимо высокой доли перевода металлов в раствор метод с использованием кислот является более простым и легко реализуемым в лабораториях, по сравнению с методом гидрохлорирования.

Таблица 4 – Результаты по растворению платинородиевого сплава методом гидрохлорирования и царскородочным растворением

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

Для исследования кинетики растворения сплавов от времени были проведены эксперименты по царскородочному растворению с отбором проб. На рисунках 9, 11, 13 приведены зависимости перехода в раствор металлов от времени.

На приведенных рисунках видно, что скорость перехода в раствор как платины, так и родия для каждого сплава индивидуальна. Такое явление можно объяснить долей родия в сплаве и средним размером частиц каждого сплава. Во всех опытах замечено, что после 7 часов опыта растворение сплава прекращается.

Как видно из графиков зависимости описываются логарифмической функцией. Во всех экспериментах по царскородочному растворению наблюдается увеличение степени перехода металлов в раствор в зависимости от продолжительности процесса. Данный факт указывает, что процесс растворения имеет диффузионную природу.

Для подтверждения того факта, что лимитирующей стадией процесса является диффузия, были проанализированы данные, используя в общей сложности 25 кинетических уравнения, 9 из которых основаны на механизме диффузии. Модель Kroger-Ziegler (уравнение 7) оказалась наиболее подходящей для описания процесса растворения металлов в смеси азотной и соляной кислот (рисунки 10, 12, 14).

$$\ln t = (1 - (1 - x)^{1/3})^2, \quad (7)$$

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

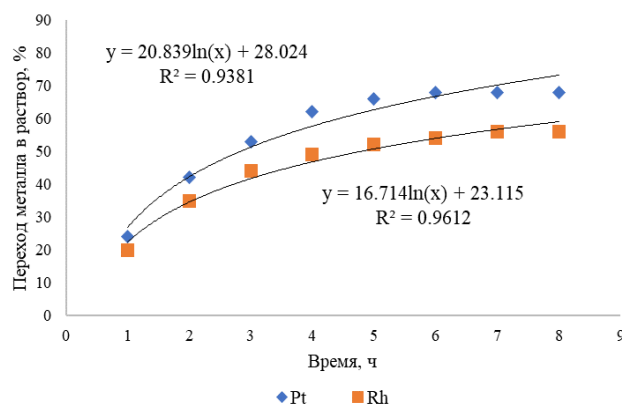


Рисунок 9 – Кинетика растворения сплава №1

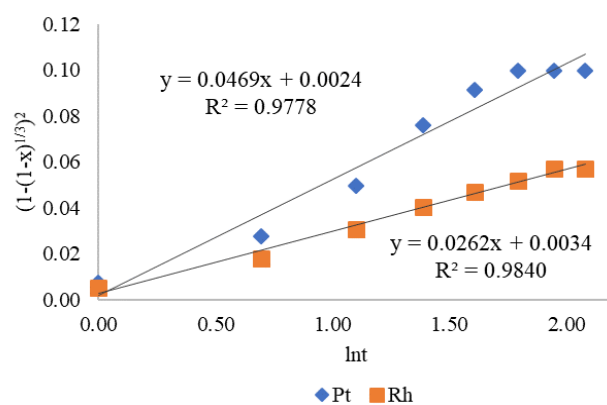


Рисунок 10 - График зависимости параметра кинетического уравнения от времени растворения сплава №1

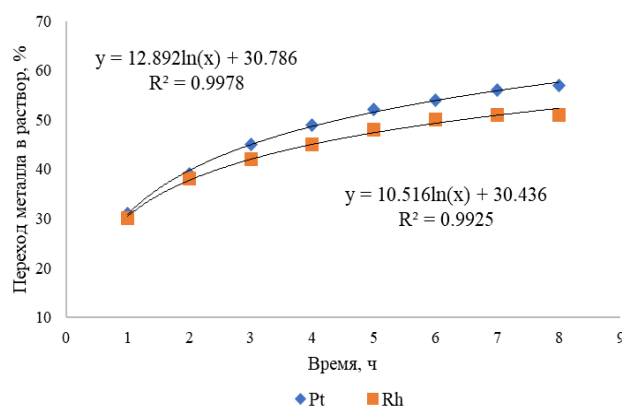


Рисунок 11 – Кинетика растворения сплава №2

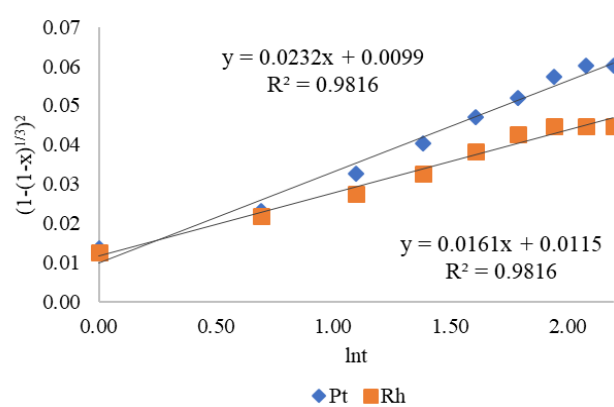


Рисунок 12 - График зависимости параметра кинетического уравнения от времени растворения сплава №2

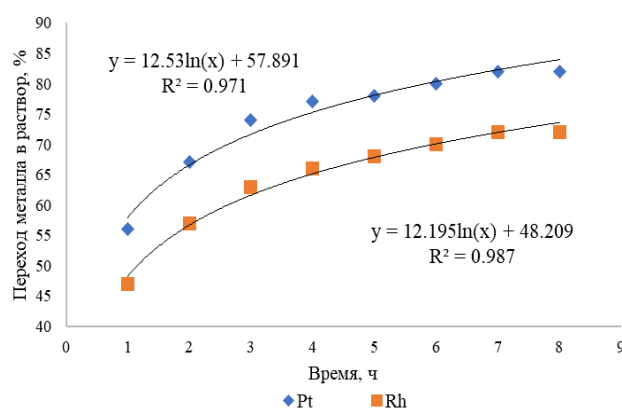


Рисунок 13 – Кинетика растворения сплава №3

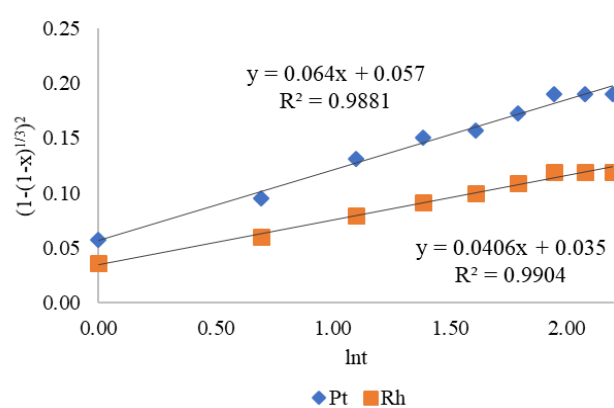


Рисунок 14 - График зависимости параметра кинетического уравнения от времени растворения сплава №3

Применимость данной модели указывает на факт того, что коэффициент диффузии не постоянен, а переменен. Данный факт связан с неоднородностью поверхности твердого тела.

Неоднородную поверхности частиц платинородиевых сплавов подтвердили ранее приведенные результаты РЭМ.

Из литературы известно, что увеличение доли родия в сплаве ведет к увеличению устойчивости сплава в окислительных средах. Таким образом сплав №3 должен иметь наименьшие скорости растворения. Однако, анализируя скорости реакций для каждого процесса можно заметить иную картину. Наибольшие скорости растворения как для платины, так и для родия имеют зависимости, описывающие процесс растворения сплава №3 с наибольшей долей родия в сплаве. Объяснить такой факт можно, используя ранее приведённые анализы РЭМ и результаты анализа удельной поверхности (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты анализа удельной поверхности для сплавов

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

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

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

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

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

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

Механоактивация — это процесс активирования твердого вещества с помощью механической обработки. В результате процесс механоактивации приводит к увеличению кривизны поверхности, а также накоплению структурных дефектов. Часто, помимо измельчения, увеличивается и химическая активность образцов.

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

Для понимания эффективности использования данного метода активации было проведено царсководочное растворение механоактивированных сплавов. Результаты опытов представлены в таблице 6. Как видно из таблицы использование стадии механоактивации позволяет сократить время растворения сплавов. При растворении исходных образцов, не подвергшихся механоактивации, за 9 часов не удалось 100 % перевести металлы в раствор.

Таблица 6 – Время полного вскрытия механоактивированных сплавов (n=3, P=0,95)

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

Ранее было выдвинуто предположение, что на скорость растворения сплава может влиять как доля родия в сплаве, так и размер частиц сплава. Поэтому был проведен гранулометрический анализ исходных и механоактивированных сплавов. В таблице 7 представлены основные значения гранулометрического анализа для каждого образца.

Сравнивая исходные образцы сплавов до механоактивации можно заметить, что сплав №3 имеет меньшее значение среднего размера частиц, по сравнению с остальными сплавами. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении механоактивированных образцов. Предположительно, именно этот факт оказывает преимущественное влияние на скорость растворения сплава при царсководочном растворении.

Таблица 7 – Основные значения гранулометрического анализа

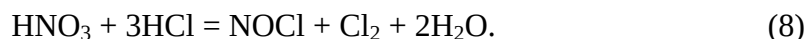
Образец		Средний размер частиц, мкм
Сплав №1	Исходный	596,0
	Механоактивированный	523,0
Сплав №2	Исходный	588,2
	Механоактивированный	422,6
Сплав №3	Исходный	334,3
	Механоактивированный	157,4

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

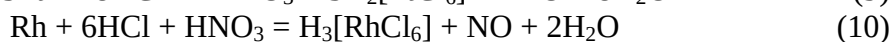
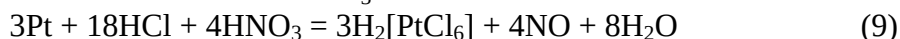
Для сплавов №1 и №2 также наблюдается закономерная зависимость. Для сплава №2 с большей долей родия наблюдается меньшее значение среднего размера частиц, по сравнению со сплавом №1. Что также подтверждает прямое влияние доли родия на хрупкость сплава.

Однако стоит отметить, что механоактивация имеет ряд ограничений. Минимальный вес пробы составляет 15-20 г. Так же добавление стадии механоактивации в методику пробоподготовки влечет за собой покупку дополнительного оборудования для лаборатории и оборудование специального места. Поэтому в работе помимо процесса механоактивации, которая ведет к уменьшению времени растворения сплавов, исследовалась возможность изменения основных параметров самого процесса царсководочного растворения.

В работе проводились исследования по изменению отношения азотной и соляной кислот. Соотношение азотной и соляной кислот описывается химическим уравнением 8 и составляет 1:3.



Однако при рассмотрении уравнений 9 и 10, описывающих взаимодействие металлов с кислотами, соотношение меняется и составляет $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 4,8$.



Результаты экспериментов по растворению сплава №3 по стехиометрии представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты эксперимента по царсководочному растворению с разным соотношением кислот для сплава №3 (n=3, P=0,95)

	Время, ч	Переход Pt в раствор, %	Переход Rh в раствор, %
Классическое растворение сплава	9	71,4±1,4	81,2±2,4
Растворение сплава по стехиометрии	9	73,7±1,5	63,5±1,9

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

Сильные окислительные способности системы HNO_3 и HCl обусловлены образованием атомарного хлора и нитрозил хлорида, который разлагается и выделяет хлор. Уменьшение концентрации нитрозил хлорида в реакционной смеси замедляет скорость растворения сплава. Подтверждают данные рассуждения о снижении концентрации нитрозил хлорида, как окислителя, данные окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в процессе царсководочного растворения. Во время всех процессов по растворению сплавов в смеси азотной и соляной кислот фиксировали значение ОВП. В таблице 9 представлено среднее значение ОВП по всем процессам.

Таблица 9 – Среднее значение ОВП в процессе царсководочного растворения

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

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

На основе полученных результатов ранее проведенных экспериментов была разработана усовершенствованная методика классического царсководочного растворения.

Растворение сплава с дозированным вводом азотной кислоты осуществлялось следующим образом. Навеску массой 10 г помещали в колбу, заливали соляной кислотой в объеме 47 мл и нагревали до температуры 80 °С, далее фиксировали значение ОВП и

дозированно вводили концентрированную азотную кислоту в объеме 0,1 мл до достижения необходимого значения ОВП. Время эксперимента 3 часа.

Пороговое значение ОВП выбрано, основываясь на диаграммах Пурбе для платины и родия. Растворение платины происходит с образованием формы $[PtCl_6]^{2-}$, которая исходя из диаграммы Пурбе при отрицательных значениях pH существует при значении ОВП больше 0,53 В. Растворение родия происходит с образованием формы $[RhCl_6]^{3-}$, которая по диаграмме Пурбе при отрицательных значениях pH существует при значении ОВП выше 0,12 В.

Расчетное значение pH для смеси HNO_3 -HCl составляет -0,90. При этом значении pH, согласно диаграммам Пурбе для платины переход из Pt в форму $[PtCl_6]^{2-}$ начинается при потенциале 0,58 В. Для родия переход в форму $[RhCl_6]^{3-}$ при значении pH -0,90 начинается при потенциале 0,24 В. Разница стандартных электродных потенциалов относительно водородного электрода и хлоридсеребрянного составляет 0,22 В.

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

В таблице 10 представлены данные перехода платины и родия в раствор в экспериментах при дозированном вводе азотной кислоты при разном пороговом значении ОВП. Как видно из таблицы, наиболее эффективное растворение сплава происходит при поддержании ОВП равным 0,9 В. В таблице 11 представлены результаты экспериментов по вскрытию каждого сплава с дозированным вводом азотной кислоты при пороговом значении ОВП равным 0,90 В.

Таблица 10 – Результаты экспериментов с дозированным вводом азотной кислоты для сплава №3

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

Таблица 11 – Время полного вскрытия каждого сплава (n=3, P=0,95)

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

В таблице 12 приведено соотношение азотной и соляной кислот для каждого процесса. Как видно из таблицы при использовании метода дозирования объем азотной кислоты, необходимый для растворения сплавов меньше, чем при растворении сплавов в классическом методе с соотношением кислот $HNO_3 : HCl = 1 : 3$. Так же стоит отметить, что соотношение кислот методом дозирования равно молярному соотношению кислот по стехиометрии.

Таблица 12 – Соотношение азотной и соляной кислот для каждого процесса

Опыт	Соотношение $HNO_3:HCl$
Классическое растворение сплава	1,0:3,0
Растворение сплава по стехиометрии	0,6:3,0
Растворение сплава методом дозирования с поддержанием ОВП = 0,9 В	0,6:3,0

Метод с использованием дозированного ввода азотной кислоты с поддержанием постоянного значения ОВП равным 0,9 В не только сокращает время растворения каждого сплава, но и по приблизительным расчетам при таком способе вскрытия происходит уменьшение объема выделяющихся оксидов азота в два раза, что также является немаловажным фактором.

Стоит отметить, что отработанные технические изделия могут содержать микроколичества неблагородных металлов. Также было замечено, что при проведении механоактивации стальными шарами происходит натир и при дальнейшем растворении сплава в пробе детектируется железо (до 100 мг/дм³). Так как некоторые неблагородные металлы, например, железо, окисляются в области положительных потенциалов, они могут помешать при определении платины и родия методами ИВА. В таблице 13 представлены данные по концентрации неблагородных металлов в растворе после царскородочного растворения сплавов, полученные методом АЭС-ИСП.

Таблица 13 – Средний состав растворов после царскородочного растворения (n=10, P=0,95)

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

Для отделения ионов платины и родия от неблагородных металлов использовали сорбцию на сильнокислотном катионите КУ-2-8 в Н-форме. В хлоридном растворе платина и родий находятся в форме анионитов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в отличие от неблагородных металлов, которые находятся в виде катионов. Помимо этого, преимуществами катионита являются: простота регенерации, отсутствие использования дорогих реактивов, а также многократное применение.

Для проведения процесса сорбции раствор после процесса растворения доводили до значения pH=0. Такая процедура необходима из-за диапазона рабочих значений pH катионита (0-14). После раствор пропускали через колонку объемом 20 мл с катионитом со скоростью 2 мл/мин.

Также стоит отметить, что при доведении значения pH=0 происходит аквафикация комплексов платины и родия. Так при 0,01М HCl платина в растворе находится в форме $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Установлено, что аквакомплексы как платины, так и родия являются электрохимически активными и использование метода ИВА для определения платины и родия возможно.

Таким образом, предложен алгоритм методики вольтамперометрического определения ионов платины (IV) и родия (III) в отработанных технических изделиях, который представлен на рисунке 15.

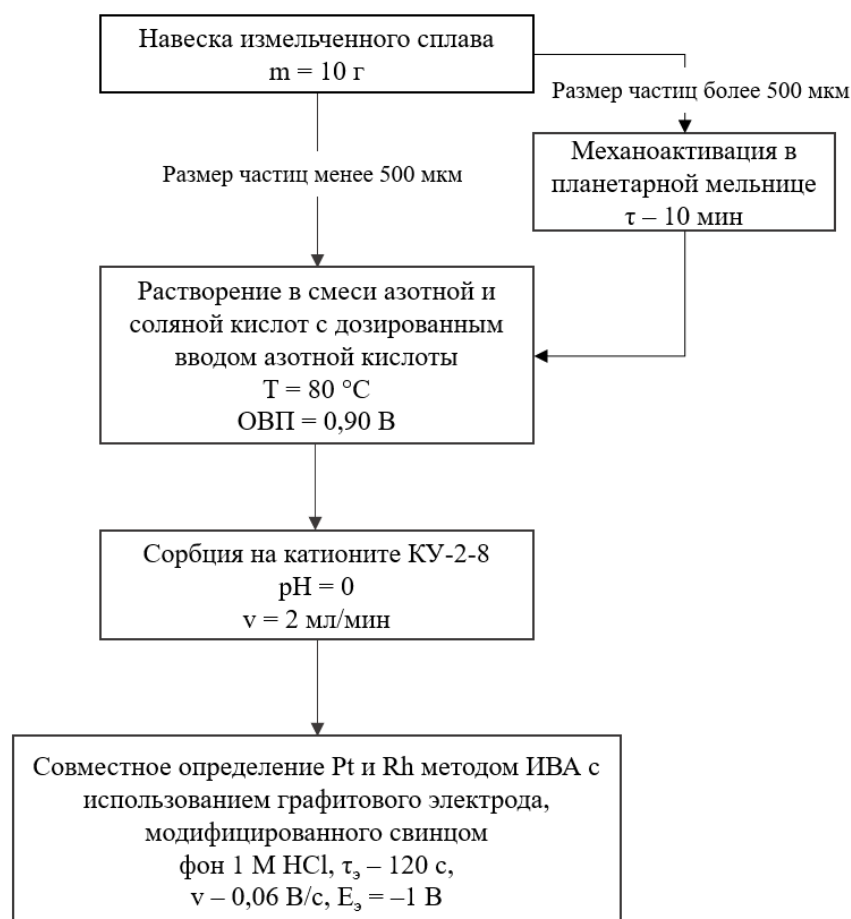


Рисунок 15 – Алгоритм вольтамперометрического анализа сплавов на содержание платины и родия

Правильность методики определения платины и родия проверена на стандартных образцах платинородиевого сплава. А также на основе разработанной методики анализа проведено исследование содержания платины и родия в платинородиевых сплавах, полученных в результате расточки отработанных технических изделий (сплав №1, сплав №2, сплав №3). Правильность методики совместного определения платины и родия методом ИВА определяли путем сравнения результатов полученными методом АЭС-ИСП (таблица 14).

Таблица 14 – Результаты определения платины и родия в сплавах различными методами

Объект анализа	Содержание платины, %		
	РФА	АЭС-ИСП	ИВА
Сплав 1	95 ± 33	94,9 ± 8,7	95,1 ± 8,9
Сплав 2	90 ± 31	90,1 ± 8,2	90,0 ± 9,6
Сплав 3	84 ± 29	82,5 ± 7,8	82,3 ± 8,5
Объект анализа	Содержание родия, %		
	РФА	АЭС-ИСП	ИВА
Сплав 1	5,0 ± 1,9	5,1 ± 0,6	5,0 ± 0,6
Сплав 2	10,1 ± 3,8	9,9 ± 0,9	10,0 ± 1,2
Сплав 3	15,5 ± 5,6	17,6 ± 1,8	17,6 ± 1,9

Результаты по совместному определению платины и родия методом ИВА в данном типе вторичного сырья хорошо согласуются с данными, полученными методом АЭС-ИСП.

В таблице 15 приведены метрологические аспекты методики определения платины и родия методом ИВА.

Таблица 15 – Метрологические характеристики методики определения платины и родия в сплавах методом ИВА на модифицированных графитовых электродах ($n = 5$, $P = 0,95$)

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

Как было показано ранее, включение стадии механоактивации сокращает время растворения пробы отработанных технических изделий. Данную стадию рекомендуется использовать, когда значение среднего размера частиц после расточки отработанных технических изделий составляет более 500 мкм, что влечет за собой длительное растворение пробы.

Разработанная схема, направленная на определение платины и родия в отработанных технических изделиях из платинородиевых сплавов:

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

Применяя царскородное растворение с дозированным вводом азотной кислоты удастся сократить время вскрытия, сократить использование азотной кислоты и свести к минимуму выделение нитрозилхлорида и оксидов азота. Стадия механоактивации позволяет дополнительно сократить время вскрытия сплавов. Сорбция на сильнокислотном катионите КУ-2-8 позволяет отделить платину и родий от неблагородных металлов. Разработанная методика совместного определения платины и родия позволяет не использовать стадию разделения платины и родия, что является затруднительным процессом, а также определять концентрацию платины и родия с высокой точностью по пику селективного электроокисления свинца из ИМС платины и родия с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.

ВЫВОДЫ

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

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и в изданиях, входящих в международную систему Web of Science и Scopus:

1. **Egoshina A. V.**, Kolpakova N. A. Determination of Platinum and Rhodium by Stripping Voltammetry //Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Т. 76. – С. 1435-1437. DOI: 10.1134/S1061934821120054
2. Kolpakova N. A., **Egoshina A. V.** Selective Electrooxidation of Lead from Binary Electrolytic Lead-platinum Precipitate //Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Т. 76. – С. 1002-1006. DOI: 10.1134/S1061934821080086.
3. **Егошина А. В.**, Слепченко Г.Б. Интенсификация вскрытия упорного сплава на основе платины и родия //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. – Т. 89. – № 10. – С. 5-11. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-10-5-11.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. Колпакова Н. А., **Егошина А. В.**, Курцевич Е. А. Определение истинной поверхности наноразмерных осадков платины и родия по пикам селективного электроокисления свинца из бинарных электролитических осадков //Материалы X юбилейной Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2020", г. Казань, 16-19 Ноября 2020. – Казань: Изд-во КФУ, 2020. – С. 98-99.

2. **Егошина А. В.** Определение содержаний платины и родия методом калибровочной прямой //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21–24 сентября 2020 г – Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 256-257.

3. **Егошина А. В.** Совместное определение свинца, платины и родия методом вольтамперометрии //Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021): материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая, г. Воронеж, 4–7 октября 2021 г.) – Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2021 – С. 577-578.

4. **Егошина А. В., Колпакова Н. А.** Использование инверсионной вольтамперометрии для определения содержаний платины и родия //Современные электрохимические материалы и оборудование: материалы Международной научно-технической конференции, г. Минск, 18-20 мая, 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 12-13.

5. **Егошина А. В.** Определение состава металлургического шлака комплексными методами //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, г. Томск, 17–20 мая 2021 г. Т. 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 293-294.

6. **Егошина А. В.** Исследование процесса царсководочного растворения платинородиевого сплава //Материалы XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов, г. Новосибирск, 3-7 октября 2022 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022. – С. 125.

7. **Егошина А. В., Калинин Р. Г.** Исследование процесса царсководочного растворения платинородиевого сплава //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. г. Томск, 16–19 мая 2022 г. Т. 1. – Томский политехнический университет, 2023. – Т. 1. – С. 68-69.

8. **Егошина А. В.** Царсководочное растворение упорных сплавов на основе платины и родия //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 15-19 мая 2023 г. Т. 1. – Томский политехнический университет, 2023. – Т. 1. – С. 392-393.

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

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

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