

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Оськиной Юлии Александровны

«Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Оценка актуальности диссертационной работы

Определение низких содержаний благородных металлов и родия, в частности, в различных платиносодержащих рудах до настоящего времени остается актуальной задачей. В отличие от спектрометрических методов анализа (атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная, масс-спектрометрия), характеризующихся высокой чувствительностью, селективностью и использованием дорогостоящего оборудования, метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) отличается простотой выполнения определений и использованием недорогого оборудования. Однако, прямое определение родия методом ИВ при положительных потенциалах (> 1 В) невозможно в силу наложения пиков, отвечающих выделению кислорода из воды. Одним из подходов к решению данной проблемы является использование косвенного определения платиновых металлов, в частности родия, по электрорастворению более электроотрицательного элемента из сплавов, образующихся на поверхности графитовых электродов. В связи с этим работа Оськиной Ю.А., посвященная определению родия методом инверсионной вольтамперометрии по электроокислению свинца на модифицированном графитовом электроде, *является актуальной.*

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", изложена на 88 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков, 10 таблиц, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 99 источников.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) приведены данные по основным методам

разложения (вскрытия) платиносодержащих материалов. Приведено подробное описание жидкофазного разложения с использованием различных окисляющих агентов при атмосферном и повышенном (в автоклавах) давлениях, использование методов сплавления и спекания. Рассмотрены особенности определения родия методом инверсионной вольтамперометрии.

Во второй главе приведены использованные в работе реактивы, приборы и их характеристики.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по исследованию электроокисления свинца из бинарного сплава свинец-родий с поверхности графитового электрода. Дополнительные пики при $-0,42$ В, $-0,30$ В и $-0,16$ В отнесены к электроокислению свинца из интерметаллических соединений (ИМС) свинец-родий различного состава. Проведены термодинамические расчеты по определению состава интерметаллических соединений, образующихся при электроосаждении осадка свинец-родий из растворов на поверхности графитового электрода в приближении теории регулярных растворов. На основе термодинамических расчетов высказано предположение о соответствии наблюдаемых пиков электроокисления свинца ИМС определенного состава. Пик при $-0,42$ В отнесен к электроокислению свинца из ИМС состава Pb_4Rh , пик при $-0,30$ В – Pb_2Rh , пик при $-0,16$ В – Pb_2Rh_3 . Приведены расчеты и экспериментальные данные по определению площади поверхности электрохимического осадка родия.

Четвертая глава посвящена использованию селективного электроокисления свинца из ИМС свинец-родий для определения родия методом инверсионной вольтамперометрии. На основании проведенных исследований в качестве аналитического сигнала определения родия выбран пик электроокисления свинца при $-0,30$ В и соотношении $C_{Pb} : C_{Rh} > 10 : 1$. Определено мешающее влияние платины, золота, палладия и меди на определение родия. Показано, что только при кратном их соотношении возможно определение родия. Для повышения селективности вольтамперометрического определения родия предложена схема пробоподготовки, включающая сорбционное отделение цветных металлов от платиновых сорбцией на катионите, последующее восстановление золота(III) и палладия(II) до металлов хлоридом меди(I), отделение меди сорбцией на катионите и определение родия в растворе инверсионно-вольтамперометрическим методом.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Систематически исследовано электроокисление осадков, образующихся на поверхности графитового электрода, после выделения родия из растворов, содержащих свинец. На основании проведенных исследований установлена

природа анодных пиков на вольтамперной кривой, соответствующих селективному электроокислению свинца из его интерметаллических соединений с родием, образующихся на поверхности электрода. На основе термодинамических расчетов высказано предположение о соответствии пиков электроокисления свинца из его интерметаллических соединений с родием определенного состава. Показано, что пик селективного электроокисления свинца при $-0,30$ В может быть использован для определения родия методом инверсионной вольтамперометрии. Разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения родия с пределом обнаружения на уровне $0,001$ мкг/мл. Новизна разработанной методики подтверждена патентом РФ № 2624789. Новизна способа определения площади поверхности электролитического осадка родия подтверждена патентом РФ № 2661307.

Практическая значимость работы

Предложена методика определения родия, включающая отделение цветных металлов сорбцией на катионите, восстановление палладия(II) и золота(III) до элементного хлоридом меди(I), отделение меди сорбцией на катионите и инверсионное вольтамперометрическое определение родия в растворе по пику электроокисления свинца.

Предложен способ определения площади поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из интерметаллических соединений свинца и родия, образующихся на поверхности электрода.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно хорошем уровне с использованием метода инверсионной вольтамперометрии. Для обоснования полученных результатов в части селективного электроокисления свинца из интерметаллических соединений, образующихся на поверхности электрода, использованы термодинамические расчеты. Образование соединений системы свинец-родий на поверхности электродов подтверждено методом электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом.

Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов по определению содержания родия использованы традиционные способы: анализ стандартных образцов состава и сопоставление результатов с результатами, полученными независимым методом

атомно-абсорбционной спектрометрии.

Обоснованность выносимых на защиту положений и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, в части исследования электроокисления свинца из бинарных соединений с родием, образующихся на поверхности электрода, термодинамические расчеты состава интерметаллических соединений, определения родия в реальных образцах, способов пробоподготовки образцов минерального сырья не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на достаточном экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным. Разработанные методики опробованы при определении родия в геологических материалах.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Оськиной Ю.А. результаты имеют важное теоретическое и практическое значение при разработке новых методик определения низких концентраций благородных металлов, в частности родия, по электроокислению другого металла, в данном случае свинца, входящего в состав сплава, образующегося на поверхности электрода при электровосстановлении обоих металлов из раствора. Подходы по определению состава электролитического осадка, основанные на термодинамических расчетах в приближении к теории регулярных растворов, могут использоваться и при определении состава других соединений, образующихся на поверхности электродов. Несомненное практическое значение имеет предлагаемый способ определения истинной поверхности электрода по площади поверхности активных родиевых центров. Несмотря на то, что предлагаемая методика пробоподготовки в части отделения родия от сопутствующих цветных и ряда платиновых металлов выглядит многостадийной, однако, она может широко использоваться для отделения ряда трудновосстанавливаемых до элементного состояния платиновых металлов (родия(III), иридия(III), рутения(III) и осмия(IV)) от легковосстанавливаемых благородных металлов, в частности, палладия(II) и золота(III).

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях промышленных предприятий, занимающихся переработкой платиносодержащего минерального сырья и продуктов их технологического передела, аффинажных заводов, занимающихся переработкой концентратов платиновых металлов. Разработанные методики могут быть использованы при инверсионно-вольтамперометрическом определении родия в рудах и отходах производства, содержащих микроконцентрации родия.

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся развитием электрохимических методов анализа и разработкой методик определения благородных металлов в природных и промышленных объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния.

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в базы Scopus и Web of science, получены 2 патента РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в виде 10 тезисов докладов.

Автореферат полностью раскрывает содержание диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Приведенные термодинамические расчеты вряд ли могут служить однозначным доказательством присутствия на поверхности электрода именно интерметаллических соединений свинца и родия, а не каких-либо других соединений. Так при исследовании фазовой структуры образующихся на поверхности электрода соединений методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3.8, стр. 46 диссертации) показано, что одним из компонентов осадка является хлор (вероятно, хлорид-ион), свидетельствующий о наличии на поверхности осадка хлоридных соединений родия.
2. Пик при 0,42 В отнесен к электроокислению свинца из соединения Pb_4Rh , характеризующегося максимальной мольной долей свинца, однако величина тока для этого соединения оказывается значительно меньше аналогичной величины для соединения Pb_2Rh . Предположение Автора о том, что бинарные соединения с меньшей мольной долей свинца образуются на электроде при последовательном электроокислении свинца из соединения Pb_4Rh , то при переходе от Pb_4Rh к Pb_2Rh происходит окисление двух атомов свинца и интенсивность пика при -0,42 В должна быть не меньше пика при -0,30 В, однако в действительности этого не наблюдается. Почему соединение Pb_4Rh , обладающие меньшей мольной долей родия, в отличие от соединения Pb_2Rh , образуется только при «достаточно высоких его концентрациях» (стр. 58 диссертации)?

3. На стр. 61 диссертации приведены данные по оценке правильности определения родия методом «введено-найдено» в модельном растворе, однако состав модельного раствора не приведен. Это модельный раствор, имитирующий состав раствора после вскрытия геологических образцов, или это «чистый» раствор, содержащий родий? Приведенные в табл. 4.1 результаты определения родия методом «введено-найдено» соответствуют данным, необходимым для построения градуировочного графика.
4. Заключение автора о возможности определения родия в присутствии кратных количеств золота(III), палладия(II) и платины(IV) излишне категорично. Как следует из рис. 4.3, 4.5 и 4.8, введение в раствор иона платинового металла приводит к изменению как формы пика тока, так и его величины. Наиболее сильно это проявляется при определении родия в присутствии палладия(II). При сопоставлении рис. 3.3 (стр. 41 диссертации) и рис. 4.5 (стр. 65 диссертации) видно, что введение кратных количеств палладия(II) приводит к изменению формы пика тока и значительному снижению его величины. Как следует из рис. 4.7, пик электрорастворения свинца из осадка свинец-платина наблюдается при том же потенциале, что и пик электрорастворения свинца из осадка свинец-родий. Тогда за счет чего обеспечивается селективность определения родия в присутствии платины?
5. Не ясно, почему при проведении исследований по определению соотношения мешающих элементов использованы растворы свинца различных концентраций: 40 мг/л, 50 мг/л, 60 мг/л.
6. Отсутствует подробное описание методики определения родия в минеральном сырье.
7. В диссертации имеется повтор «задач исследования» на стр. 6 и стр. 34 диссертации, формулировки которых частично отличаются.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Оськиной Ю.А. «Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит достаточно большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости. На основании выполненных автором исследований решены задачи инверсионно-вольтамперометрического определения родия по электроокислению свинца из его бинарных соединений с родием, образующихся на поверхности электрода, и использования разработанной методики определения родия в геологических материалах, включая

пробоподготовку.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Оськина Юлия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Старший научный сотрудник
г/б темы ГХ-4
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»,
доктор химических наук,
профессор

30.10.2018 г.



Лосев Владимир Николаевич

ФГАОУ ВО СФУ

к
начальн
«3 с

тел. +7(391)206-20-10

E-mail: losevvn@gmail.com

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»