

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу 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

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, а также автореферат диссертации. Диссертация изложена на 88 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков, 10 таблиц, библиография включает 99 работ российских и зарубежных ученых.

Диссертационная работа Оськиной Ю. А. посвящена изучению электрохимического поведения бинарного электролитического осадка свинец – родий в хлоридных средах на графитовых электродах и разработке методики определения родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии.

Для определения металлов платиновой группы нужны надежные, высокочувствительные, экспрессные методы исследования. Используемые в настоящее время методы имеют как свои достоинства, так и недостатки: требуют длительной пробоподготовки для перевода платиновых металлов в аналитическую форму и отделения матричных компонентов основы, предварительного концентрирования, дорогостоящего аппаратурного оформления. Электрохимические методы анализа в этом отношении являются перспективными и не уступают, а по некоторым показателям превосходят другие современные инструментальные методы анализа. ***Поэтому постановка цели и задач диссертационной работы обоснована, а ее тема актуальна и важна.***

Научная новизна работы заключается в том, что установлена природа анодных пиков на вольтамперной кривой при электроокислении осадка свинец-родий, проведено термодинамическое обоснование процесса

электроокисления свинца из интерметаллического соединения (ИМС) и установлена лимитирующая стадия процесса, выбран анодный пик окисления свинца из ИМС при $-0,3$ В, который можно использовать для оценки количественной содержания родия с более низкими пределами обнаружения, по сравнению с существующими методиками. Показана возможность оценки истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

Практически значимыми результатами работы являются: инверсионно-вольтамперометрическая методика определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС, экспрессная и экономичная методика пробоподготовки минеральных объектов для инверсионно-вольтамперометрического определения родия, позволяющая отделить ионы родия (III) от неблагородных и благородных компонентов пробы; способ определения истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС.

Содержание работы:

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор, в котором автор анализирует методы разложения сложной матрицы минерального сырья при определении платиновых металлов, а также данные по определению родия методом инверсионной вольтамперометрии. В заключении литературного обзора соискатель формулирует задачи исследования.

Во второй главе изложены методики приготовления рабочих растворов, приведено описание используемых в работе приборов, электродов.

В третьей главе приведены основные результаты по изучению электрохимического поведения бинарной системы свинец – родий. Установлены факторы, влияющие на интенсивность сигнала. На основании термодинамического моделирования сделана попытка объяснить природу анодных пиков при растворении ИМС свинец – родий. Проведена оценка

лимитирующей стадии процесса селективного окисления свинца из ИМС. Предложен способ оценки поверхности электрохимического осадка родия.

Четвертая глава посвящена методике определения родия по анодному пику окисления свинца из ИМС при потенциале $-0,3$ В. В данной главе оцениваются метрологические характеристики методики, изучается влияние как благородных, так и сопутствующих неблагородных металлов на аналитический сигнал. Предложен алгоритм подготовки сложных по составу образцов к анализу.

На основании проведенных исследований в заключении диссертант приводит общие выводы по работе.

Несомненным достоинством работы является использование физико-химических расчетов и моделирования для объяснения природы аналитического сигнала.

Диссертация и автореферат изложены грамотно, логически последовательно, сама работа поставлена корректно с методической точки зрения.

По тексту диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

- 1) С увеличением концентрации свинца потенциал анодного пика смещается в область положительных потенциалов (рис. 3.1). Чем это может быть обусловлено?
- 2) Не корректно проводить сравнение циклических вольтамперных кривых, представленных на рис. 3.4 и 3.5, поскольку они получены на разных фоновых электролитах.
- 3) Не совсем понятно, на основании чего автор проводит соотнесение анодных пиков окисления ИМС Pb_xRh_y с равновесными потенциалами. Если это делать по близости расчетных и экспериментальных величин (табл. 3.2), то пик при $-0,42$ В следовало отнести к окислению $PbRh$ ($-0,472$ В), сигнал, выбранный в качестве аналитического при $-0,3$ В к окислению Pb_2Rh_3 ($-0,244$ В) и т.д.

- 4) Градуировочные зависимости тока окисления свинца из ИМС в присутствии золота имеют меньший коэффициент чувствительности (рис. 4.4 в сравнении с рис. 4.2). Чем обусловлено снижение аналитических сигналов?
- 5) В своей работе соискатель проводил одновременное осаждение свинца и родия на поверхности графитового электрода, в результате чего проявлялся очень сложный для интерпретации полярографический спектр. Интересно, как изменился бы вид вольтамперных кривых при послойном осаждении данных элементов, если бы в качестве внутреннего слоя выступал более электроотцательный элемент – свинец и наоборот, электроположительный родий.
- 6) При определении концентрации родия по пику селективного окисления свинца из ИМС автором работы установлено, что соотношение компонентов должны быть 1:10. Как такое соотношение можно создать при анализе реальных образцов, в которых содержание свинца на 1 – 3 порядка может превышать содержание родия?
- 7) Проверку правильности результатов анализа, а также оценку предела обнаружения по разработанной методике, следовало бы провести путем сопоставления с результатами определения родия по альтернативным методикам метода инверсионной вольтамперометрии, авторство которых закреплено за школой профессора Колпаковой Н.А. – научного руководителя соискателя.
- 8) Для обобщения результатов диссертационного исследования, автору следовало бы сделать отдельную главу «Обсуждение результатов».
- 9) Ряд замечаний следует сделать по оформлению и представлению работы: на рис. 3.5 следовало указать направление изменения потенциала при циклической развертке, подписи к рис. 3.5, 3.7, 3.8, 3.11, 3.12 неинформативны, условия не указаны, для сопоставления полученных концентрационных зависимостей в присутствии мешающих компонентов,

их следовало бы разместить на одном рисунке. По тексту имеется ряд опечаток и неточностей.

В целом диссертационная работа Оськиной Юлии Александровны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложено новое решение актуальной научной задачи в области аналитической химии и электрохимии – предложен новый способ определения содержания родия по пикам селективного окисления свинца из ИМС, а также способ определения истинной поверхности электролитического осадка родия методом инверсионной вольтамперометрии.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в автореферате и опубликованных работах (15 работ, включая 3 статьи в ведущих журналах индексируемых в Scopus и WoS, 2 патента).

Все вышеизложенное дает основание признать диссертационную работу Оськиной Юлии Александровны «Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах» соответствующей требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, ее автору можно присудить ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук

(специальность 02.00.02 – Аналитическая химия),

доцент, доцент кафедры аналитической химии Федерального

государственного автономного образовательного учреждения высшего

образования «Национальный исследовательский Томский государственный

университет»

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

Тел.: +7 (3822) 421041

e-mail: shvv@chem.tsu.ru

03.12.2018

7

Шелковников
Владимир Витальевич